

미에데마리론에 의한 지르코늄합금들의 미분용해열계산

강순길, 진학선

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《우리 나라에 없는것을 대용하여 쓸수 있는 재료를 자체의 원료에 의거하여 만들기 위한 과학연구사업을 강화하여야 하겠습니다.》(《김정일선집》 증보판 제12권 368페이지)

미에데마리론은 1973년에 제기되어 체계적으로 발전한 이론으로서 과도금속합금들의 열력학적특성연구[1, 2, 5]에 적용되고있다. 이 이론은 1원리계산연구[3], 삽입원자방법[4]과 같은 원자사이호상작용포텐셜에 대한 이론적모형에 기초한 연구와 함께 재료설계에 대한 이론연구에서 많이 응용되고있는 반경험적리론이다.

론문에서는 2원합금의 용해열에 대한 미에데마리론의 계산공식[5]을 개선하고 원자에서 연료붕외피재료, 핵반응기의 펌프관, 핵동력잠수함의 핵반응로에 많이 쓰이고있는 지르코늄합금들에서 Sn, Al, Nb, Co, Cu, Mn, Ni, Ti, Fe, Hf, Cr, Si들의 미분용해열을 계산하였다.

1. 미분용해열계산공식의 개선

미에데마리론에서 A를 용질로, B를 용매로 하는 고용체가 형성될 때 미분용해열을 계산하는 공식들은 다음과 같다.[1]

$$\Delta H_{\text{sol}}^{A \text{ in } B} = \frac{2PV_A^{2/3}}{(n_{\text{ws}})_A^{-1/3} + (n_{\text{ws}})_B^{-1/3}} \left[-(\Delta\phi^*)^2 + \frac{Q}{P}(\Delta n_{\text{ws}}^{1/3})^2 \right] \quad (1)$$

$$\Delta H_{\text{sol}}^{A \text{ in } B} = \frac{2PV_A^{2/3}}{(n_{\text{ws}})_A^{-1/3} + (n_{\text{ws}})_B^{-1/3}} \left[-(\Delta\phi^*)^2 + \frac{Q}{P}(\Delta n_{\text{ws}}^{1/3})^2 - \frac{R}{P} \right] \quad (2)$$

여기서 A in B는 용질 A가 용매 B속에 용해된다는것을 의미하며 sol은 용해열을, n_{ws} 는 위그너-자이쯔(Ws)경계에서의 평균전자밀도를 나타낸다.

식 (1)은 과도금속-과도금속2원합금, 비과도금속-비과도금속2원합금, 과도금속-알카리금속2원합금의 미분용해열계산에 적용되며 식 (2)는 기타 과도금속-비과도금속2원합금에 적용된다. 이 식들에서 P는 서로 다른 종류의 2원합금들에 대하여 서로 다른 값으로 설정된다. P의 값은 과도금속-과도금속2원합금, 비과도금속-비과도금속2원합금, 과도금속-비과도금속2원합금에 대하여 각각 14.2, 10.7, 12.35이다.[2] Q/P의 값은 모든 2원합금계에 대하여 9.4로 된다.[2]

과도금속-과도금속2원합금, 비과도금속-비과도금속2원합금, 과도금속-알카리금속2원합금인 경우 R/P의 값을 0으로 놓으면 식 (2)를 이런 종류의 합금들에 적용해도 된다. 따라서 식 (2)는 과도금속-과도금속2원합금뿐만아니라 비과도금속-비과도금속2원합금,

과도금속—알카리금속2원합금의 용해열계산에도 적용될수 있다.

또한 V_A 는 용매로 되는 과도금속 A의 몰체적, $\Delta n_{ws}^{1/3}$ 은 2원합금을 이루는 성분들인 A와 B의 $n_{ws}^{1/3}$ 값들의 차로써 다음과 같다.

$$\Delta n_{ws}^{1/3} = (n_{ws})_A^{1/3} - (n_{ws})_B^{1/3} \quad (3)$$

한편 ϕ^* 은 일함수 ϕ 에 의하여 수정된 값이며 $\Delta\phi^*$ 은 2원합금을 이루는 성분들인 A와 B의 ϕ^* 값들의 차로써 다음과 같다.[2]

$$\Delta\phi^* = (\phi^*)_A - (\phi^*)_B \quad (4)$$

Zr와 합금원소들에 대한 미에데마리론의 파라메터값들은 표 1과 같다. 식 (2)에 들어가는 R/P 값을 계산할 때 표 1에 주어진 원소들에 대한 R/P 값들의 적에 상인자로 불리우는 파라메터를 곱한다.

표 1. Zr와 합금원소들에 대한 미에데마리론의 파라메터들[5]

파라메터	금 속												
	Zr	Sn	Al	Nb	Co	Cu	Mn	Ni	Ti	Fe	Hf	Cr	Si
ϕ^*	3.45	4.15	4.20	4.05	5.10	4.45	4.45	5.20	3.80	4.93	3.60	4.65	4.70
$n_{ws}^{1/3}$	1.41	1.24	1.39	1.64	1.75	1.47	1.61	1.75	1.12	1.77	1.45	1.73	1.50
$V^{2/3}$	5.81	6.43	4.64	4.89	3.55	3.70	3.78	3.52	6.67	3.69	5.65	3.74	4.20
R/P	1.0	2.1	1.9	1.0	1.0	0.3	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	2.1

Zr합금에서 합금원소들에 따르는 파라메터 P 의 값들은 표 2와 같다. Zr가 과도금속원 소이므로 비과도금속원소들인 Sn, Al, Si가 합금원소로 되는 경우에는 P 의 값들이 12.35로 되고 나머지경우는 14.20으로 된다.

표 2. Zr합금에서 합금원소들에 따르는 파라메터 P 의 값

파라메터	합금원소											
	Sn	Al	Nb	Co	Cu	Mn	Ni	Ti	Fe	Hf	Cr	Si
P	12.35	12.35	14.20	14.20	14.20	14.20	14.20	14.20	14.20	14.20	14.20	12.35

Zr를 용매로 하고 Si를 용질로 하는 고용체가 형성될 때에도 미분용해열은 식 (2)를 리 용하여 계산한다. 그러나 Si는 반도체원소이므로 Zr-Si에 대하여 식 (2)로 계산된 용해열에 Si가 가상적으로 금속상태로 넘어가면서 내보내는 다음과 같은 에너지를 더해준다.[5]

$$\Delta H_{trans} = 34 \text{ kJ/mol} \quad (5)$$

여기서 trans는 비금속상태가 금속상태로 이행한다는것을 의미한다.

식 (1), (2), (5)에서 계산결과의 단위는 우와 같이 제시된 모형파라메터들을 대입할 때 kJ/mol로 된다. 즉 모형파라메터들의 단위를 개별적으로 고려할 필요가 없다.

미에데마리론에서 서로 다른 대상들에 대하여 서로 다른 공식을 적용하는 복잡성을 피하기 위하여 모든 종류의 2원합금들에 적용되는 일반화된 미분용해열계산공식을 제기 하였다.

$$\Delta H_{sol}^{A \text{ in } B} = \frac{2PV_A^{2/3}}{(n_{ws})_A^{-1/3} + (n_{ws})_B^{-1/3}} [-(\Delta\phi^*)^2 + 9.4(\Delta n_{ws}^{1/3})^2 - \alpha W_A W_B] + \Delta H_{trans} \quad (6)$$

여기서 α 는 상인자이며 형성되는 합금의 종류에 의하여 결정되는 파라미터로서 과도금속-과도금속2원합금인 경우에는 0, 기타 고체합금인 경우 1.0, 기타 액체합금인 경우 0.73으로 된다. W 는 표 1에서 주어진 R/P 의 값과 같다. ΔH_{trans} 의 값은 비금속원소인 Si에 대해서만 34 kJ/mol로 되며 나머지금속원소들에 대해서는 0으로 된다. 다른 비금속원소들인 H, B, C, Ge, N, P에 대하여서는 각각 100, 30, 180, 25, 310, 17kJ/mol로 된다.

2. 계산결과 및 분석

고체상태와 액체상태의 지르코늄합금들이 형성될 때의 미분용해열계산결과는 표 3, 4와 같다.

표 3. 고체상태의 지르코늄합금들이 형성될 때의 미분용해열계산결과(kJ/mol)

원소기호	Sn	Al	Nb	Co	Cu	Mn	Ni	Ti	Fe	Hf	Cr	Si
미분용해열	-242.9	-197.2	14.5	-128.8	-73.1	-50.4	-154.2	79.0	-80.0	-0.86	-39.4	-236.4

표 4. 액체상태의 지르코늄합금들이 형성될 때의 미분용해열계산결과(kJ/mol)

원소기호	Sn	Al	Nb	Co	Cu	Mn	Ni	Ti	Fe	Hf	Cr	Si
미분용해열	-183.5	-156.1	14.5	-128.8	-73.1	-50.4	-154.2	79.0	-80.0	-0.86	-39.4	-218.1

표 3과 4에서 보는바와 같이 대부분의 금속들에서 미분용해열이 부의 값을 가지는것은 지르코늄에 이 합금원소들이 용해될 때 열을 받아들인다는것을 의미한다. 석의 경우에 1mol당 고체상태에서의 용해과정인 경우 -242.9kJ, 규소의 경우에 액체상태에서의 용해과정인 경우 -218.1kJ로서 각각 해당하는 경우들에 가장 크며 Nb와 Ti의 경우에는 용해열이 정의 값으로서 이 합금원소들의 용해과정에서는 열이 나온다는것을 보여준다.

또한 Sn, Al, Si에 대하여 액체상태에서 고체상태에서보다 미분용해열의 절대값이 작아지는것은 액체상태에서 이 합금원소들의 용해과정이 더 잘 일어난다는것을 보여준다. 이 합금원소들에서 액체인 경우 미분용해열의 절대값이 작아지는것은 고체상태의 합금인 경우에 액체상태인 경우보다 d-p혼성궤도효과가 강하기때문이다.

대표적인 지르코늄합금인 지르칼로이-2에서 기본합금원소로 되는 Sn, Ni, Fe, Cr의 미분용해열은 모두 부의 값을 가지므로 이 합금원소들의 용해과정은 흡열과정으로 되며 따라서 합금제조과정에 과열효과가 나타나지 않는다는것을 보여준다.

또한 주기표에서 Zr와 멀리 떨어질수록 미분용해열의 절대값이 대부분 더 커진다는것을 알수 있다. 표 3에서 알수 있는것처럼 Zr와 가까이에 있는 Nb, Ti의 미분용해열은 정의 값을 가지며 그 절대값이 비교적 작고 Hf의 경우에는 거의 0에 가까운 값을 가진다. 그리고 Al, Sn, Si의 미분용해열의 절대값이 크다.

이로부터 합금원소들사이의 전자배치가 비슷하면 용해열의 절대량이 작아진다는것을 알수 있다.

맺 는 말

미에데마리론에 기초하여 모든 종류의 2원합금들의 미분용해열계산에 적용할수 있는 합리적인 미분용해열계산공식을 제기하고 지르칼로이를 비롯한 지르코늄합금에 대표적으로 들어있는 합금원소들의 미분용해열을 평가하였다.

참 고 문 헌

- [1] A. R. Miedema; Philips Tech. Rev., 36, 217, 1976.
- [2] A. R. Miedema et al.; Physica, B 103, 67, 1981.
- [3] H. Jin et al.; Applied Physics, A 120, 189, 2015.
- [4] Y. L. Liu et al.; Journal of Alloys and Compounds, 440, 287, 2007.
- [5] 张邦维 等; 嵌入原子方法理论及其在材料科学中的应用, 湖南大学出版社, 21~44, 2003.

주체108(2019)년 3월 5일 원고접수

Calculation of Differential Solution Heat of Zirconium Alloys by Miedema Theory

Kang Sun Gil, Jin Hak Son

We modified the formula of the Miedema theory for the differential solution heats of the binary alloys and calculated the differential solution heats of Sn, Al, Nb, Co, Cu, Mn, Ni, Ti, Fe, Hf, Cr, Si in zirconium alloys.

Key words: Miedema theory, differential solution heat