

합금의 조직과 상태도(2)

이종남* · 한상우**

2. 2원계 상태도의 열역학

2.1 상태도에 의한 합금 조직의 표시

합금의 조직과 조성과의 관계를 종합적으로 표시하는 방법으로서 평형상태도 (Equilibrium Phase Diagram) 가 이용된다. 예를 들면, 그림 10은 Ni-Cr 계의 평형 상태도로서 횡축은 합금중의 Cr 농도, 종축은 온도를 표시하고 있고, L로 표시되는 영역은 액상이 안정한 범위, α 영역은 Ni에 Cr이 고용된 fcc 구조의 고용체가 안정한 범위이다. 또, β 영역은 Cr에 Ni이 고용된 bcc 구조의 고용체가 안정한 범위를 나타낸다. 따라서, Ni-20% Cr 합금 (전열선으로 사용되는 니크롬 합금)은 1400°C 이하의 온도에서 단상 (單相) 조직의 α 고용체이나 Ni-65% Cr 합금은 α 고용체와 β 고용체의 2상으로 됨을 그림 10에서 직접 알 수가 있다. 평형상태도에 의하면, 다상 (多相) 합금 중에 존재하는 각 상의 평형조성을 알 수가 있다. 예를 들면, Ni-65% Cr 합금을 1000°C에

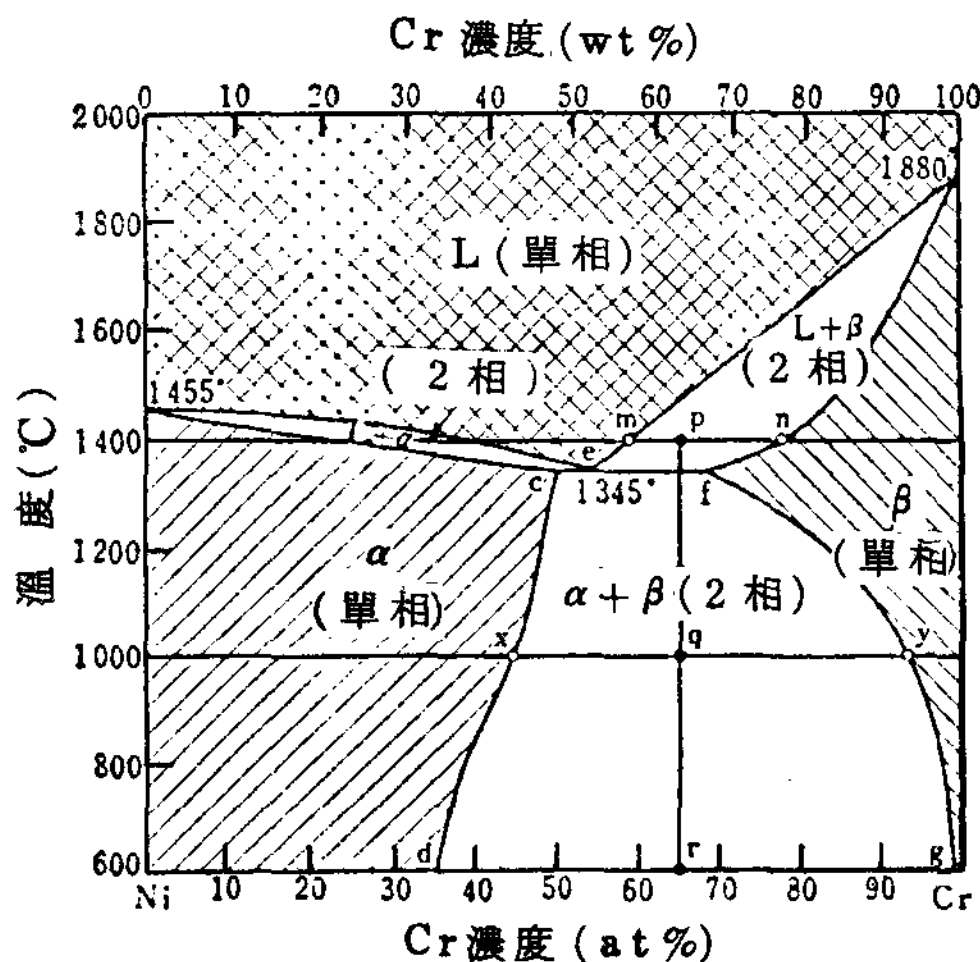


그림 10 Ni-Cr 계 상태도

서 평형을 유지시킨 경우는, Ni을 주체로 한 α 상과 Cr 합금을 주체로 한 β 상으로 되는데, 이 때의 각 상의 조성은 그림 10의 x점과 y점에 의하여 표시된다. 왜냐 하면 단상 (單相) 영역과 2상 영역의 경계선 cd와 fg는 각각 α 상과 β 상의 고용도선 (Solid Solubility curve, 약해서 Solvus)이며, 이들 곡선이 α 와 β 양상 (兩相)의 평형조성에 상당 (相當) 한다는 것을 전술한 공동점선의 법칙에서 나타낸 바와 같다.

일반적으로 2상영역 사이에 들어가는 한 쌍의 곡선은 각 온도에 있어서 서로 평형하는 2상의 조성을 의미하고 있으며, 예를 들면, Ni-65% Cr 합금은 1400°C에서 부분적으로 용해해서 m점 조성의 액상과, n점의 β 고용체의 2상으로 된다.

평형상태도는 또한 다상 (多相) 합금 중에 존재하는 각 상의 양의 비를 나타낸다. 예를 들면, 그림 11과 같은 상태도를 갖는 A-B 2원계에 있어서, X_0 의 조성을 갖는 합금을 온도 T_1 에서 평형시킨 때의 조직중에 존재하는 α 상과 β 상의 양을 각각 W^α, W^β 라 하고 또 α 상과 β 상중의 B성분의 농도를 각각 X^α, X^β 라고 하면, 각상중에 함유되는 B성분 양의 총합은 합금 전체에 함유하는 B성분의 양과 같기 때문에 다음 식이 성립한다.

$$W^\alpha \cdot x^\alpha + W^\beta \cdot x^\beta = (W^\alpha + W^\beta) \cdot x_0$$

윗 식을 바꾸어 쓰면,

$$W^\alpha : W^\beta = (x^\beta - x_0) : (x_0 - x^\alpha) = qy : xq \quad (9)$$

로 되고, q점에 중심을 잡고, x점과 y점에 각각 W^α 와 W^β 의 중량을 올려 놓았을 때의 천칭의 균형관계와 같게 된다. 이것을 2상 합금중의 구성상 (構成相)의 양의 비에 관한 Lever rule이라 한다.

Lever rule에 의하면, 조성 X_0 의 합금을 온도 T_2 에서 평형시켰을 때에는 액상 L과 고용체 β 상의 2상으로 되고, 양자 (兩者)의 양의 비는,

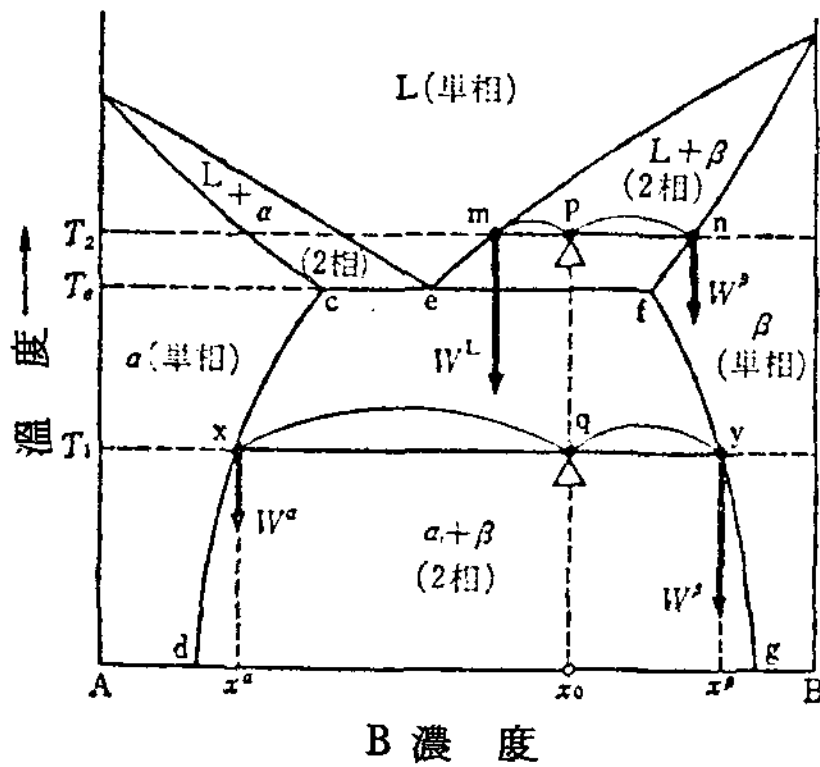
$$W^\beta = pn : mp$$

* 고려대학교 공과대학교수

** 고려대학교 대학원

인 것이 그림 11로부터 알 수 있다. 또한, 식(9)에 있어서 X를 wt %로 나타내는 경우, W의 단위는 중량(重量) %이며, X를 at %로 나타내는 경우의 단위는 mol 수이다.

이상과 같이 A-B계의 평형상태도가 결정되어 있으면, A-B계 합금이 몇 °C에서 어떠한 상태에 있는가를 즉시 판단할 수 있으며, 평형상태도는 합금의 조직에 관한 지도와도 같다.



B 濃 度
그림 11 Lever rule

2.2 기본적인 2원계 상태도의 열역학에 의한 도출 (導出) (I) 그 준비

약 3000 종류에 이르는 2원계 합금의 평형상태도는 수종(數種)의 기본형으로 분류되든가, 또는 기본형을 복합한 상태도라고 볼 수가 있다. 그런데, 이들의 기본적인 상태도는 통계 열역학에 의해 간단하게 계산될 수가 있다.

본래, 합금의 상태도는 실험에 의해 결정되어야 하는 것이지만, 실험에만 의존하게 되면, 합금의 조직에 관한 본질적인 이해가 불충분하게 될 우려가 있기 때문에, 여기에서는 가장 단순한 모델을 사용해서 상태도를 도출(導出)하여 보자.

상태도를 열역학적으로 도출하는 순서는 먼저, 각 온도에 있어서 각 상의 Gibbs free energy를 근사적으로 계산해서 자유에너지·조성도를 작성한다. 다음에 자유에너지가 가장 낮은 안정상은 어떤 상인가, 또 상호 공동접선이 그어지는 경우에는 접점의 조성이 얼마만큼의 농도에 상당(相當)하는가를 판정하고 이것들을 종합해서 상태도를 구성하는 것이다.

a. 2원계 고용체의 자유에너지

일반적으로 자유에너지 G는 다음과 같이 Enthalpy 항과 Entropy 항으로 분리해서 고찰한다.

$$G = H - TS \quad (10)$$

(Enthalpy 항) (Entropy 항)

고상과 액상의 Enthalpy는 그 상을 구성하고 있는 원자의 응집에너지와 열적에너지의 합이므로, 0 °K에 있어서 응집에너지를 °H, 각 온도에 있어서 정압 비열을 Cp라고 한다면,

$$H = °H + \int_0^T C_p dT \quad (11)$$

로 표시된다. 일례(一例)로서 순(純) 티탄에 관해서 기술하면 0 °K에 있어서 응집에너지는 °H_{Ti} ≈ -11000 Cal/mol이고, 또 열에너지의 값은 1000°K에서는 $\int_0^T C_p dT \approx 6000 \text{ Cal/mol}$ 정도이다.

한편, Entropy는 열역학의 정의에 의해서 다음과 같이 표시된다.

$$S = °S + \int_0^T \frac{C_p}{T} dT \quad (12)$$

여기서 °S는 0 °K에 있어서의 Entropy이고, 순수한 금속이나 화합물의 경우에는 열역학 제 3 법칙에 의해서 °S = 0이지만, 용액과 고용체와 같은 2종류 이상의 원자가 혼합된 물질에서는 후술하는 바와 같이 °S의 값은 배치(配置) Entropy의 기여에 의해서 0이 되지 않는다. 식(12)의 제 2항 $\int_0^T (C_p/T) dT$ 는 열 Entropy, 또는 진동(Vibration) Entropy라 불리우며, 예를 들면, 순 Ti의 1000 °K에 있어서의 값은 약 15 Cal/mol·deg이다. 그림 12는 순 Ti의 비열, Enthalpy, Entropy 및 자유에너지의 측정치이다.

결국, T °K에 있어서 고용체의 자유에너지는 식(10) 식(11) 및 식(12)에 의해서 다음과 같이 표시된다.

$$G = °H - T °S + \int_0^T C_p dT - T \int_0^T \frac{C_p}{T} dT \quad (13)$$

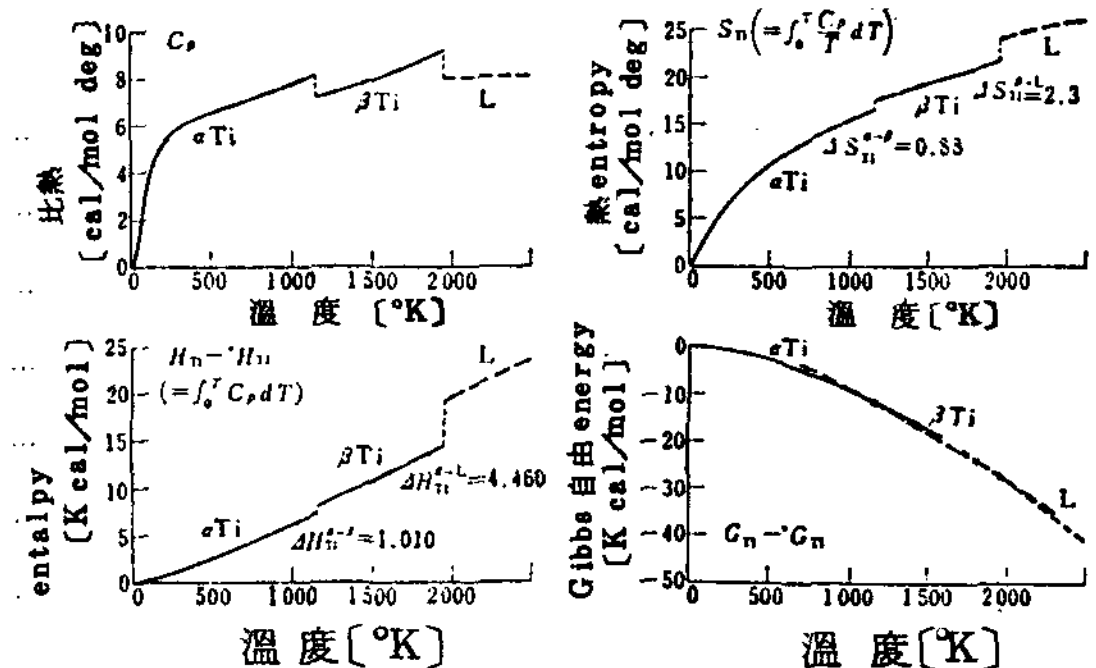


그림 12 純티탄의 熱力學 函數

이하에 간단한 고용체의 °H 및 °S의 값을 구하는 근사법에 관해서 기술한다.

b. 치환형 고용체의 에너지의 근사(近似)

치환형 고용체의 Enthalpy는 Bragg-Williams의 가정, 또는 최인접 가정(Nearest Neighbor Assumption)이라 불리는 가정을 기초로 해서 근사하는 것이 기본적인 방법이며,

(1) 고용체의 응집에너지는 최인접 원자간 결합에너지의 합으로 보고, 제 2인접 위치 이상으로 떨어진 원자간의 결합에너지는 무시한다.

(2) 최인접 원자간의 결합에너지는, 그 원자쌍의 종류에만 의존하고 그 주위 원자에는 관계하지 않는다.

라는 2개의 가정에 기초를 두고 계산한다.

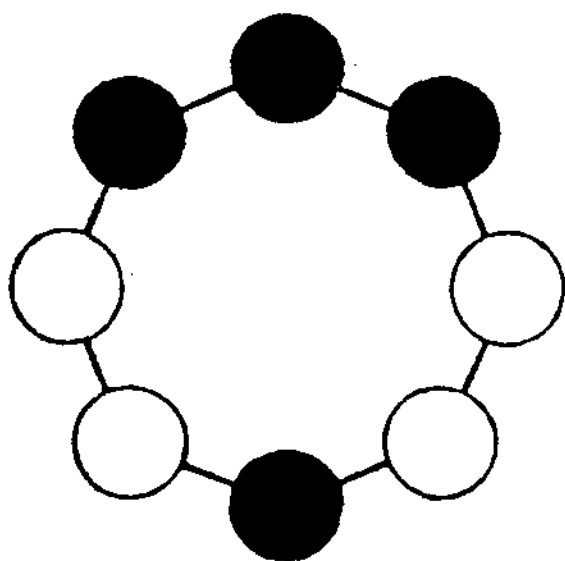
먼저, 간단히 하기 위해서 A금속과 B금속이 모두 동일한 결정구조를 가지며, 전율 고용인 경우에 대해서 생각해 보자. 고용체를 구성하고 있는 A원자의 수를 N_A 개, B원자의 수를 N_B 개, A, B원자의 총수를 N 으로 하고, 각 원자의 원자 분율을 x_A, x_B 라고 한다면,

$$\left. \begin{aligned} N_A &= N \cdot x_A = N \cdot (1 - x_B) \\ N_B &= N \cdot x_B \end{aligned} \right\}$$

또, 1개 원자를 둘러싸는 최인접 원자의 수를 Z 라고 하면, Z 개의 중, 평균해서 $Z \times x_A$ 개가 A원자라고 생각되기 때문에 A-A쌍의 총수(AA)는 $N_A \cdot Z \cdot x_A \times \frac{1}{2}$ 이다. 여기에서, $1/2$ 을 곱해준 이유는 A-A쌍을 셀때에 각각의 A원자에 대해서 2번씩 세었기 때문이다. 똑같이 B-B쌍의 총수(BB) 및 A-B쌍의 총수(AB)을 생각하면 각각 다음과 같이 된다.

(그림 13 참조)

$$\left. \begin{aligned} [AA] &= N_A \cdot z \cdot x_A \times (1/2) = N \cdot z \cdot (1 - x_B)^2 / 2 \\ [BB] &= N_B \cdot z \cdot x_B \times (1/2) = N \cdot z \cdot x_B^2 / 2 \\ [AB] &= N_A \cdot z \cdot x_B = N \cdot z \cdot (1 - x_B) \cdot x_B \end{aligned} \right\} \quad (14)$$



白球 4個와 黑球 4個가 無秩序하게 配列한 경우의 쌍의 數는

$$\left. \begin{aligned} [OO] &= 8 \times 2 \times \left(\frac{1}{2}\right)^2 \times \frac{1}{2} = 2 \\ [●●] &= 8 \times 2 \times \left(\frac{1}{2}\right)^2 \times \frac{1}{2} = 2 \\ [O●] &= 8 \times 2 \times \frac{1}{2} \times \frac{1}{2} = 4 \end{aligned} \right\}$$

그림 13 最隣接原子數가=2인 경우의 結晶모델과 原子쌍의 總數

A-A쌍, B-B쌍 및 A-B쌍의 한쌍당, $0^\circ K$ 에서의 결합에너지를 e_{AA}, e_{BB} 및 e_{AB} 라고 하면, α 고용체의 $0^\circ K$ 에서의 Enthalpy $^\circ H^\alpha$ 는,

$$\begin{aligned} ^\circ H^\alpha &= [AA] \cdot e_{AA} + [BB] \cdot e_{BB} + [AB] \cdot e_{AB} \\ &= \frac{N \cdot z}{2} \left[e_{AA} \cdot (1 - x_B)^2 + e_{BB} \cdot x_B^2 + 2 e_{AB} \cdot (1 - x_B) \cdot x_B \right] \\ &= \frac{N \cdot z}{2} \left[e_{AA} \cdot (1 - x_B) + e_{BB} \cdot x_B + 2 \left(e_{AB} - \frac{e_{AA} + e_{BB}}{2} \right) \cdot (1 - x_B) \cdot x_B \right] \\ &= ^\circ H_A^\alpha \cdot (1 - x_B) + ^\circ H_B^\alpha \cdot x_B + ^\circ \Omega_{AB}^\alpha \cdot (1 - x_B) \cdot x_B \end{aligned} \quad (15)$$

로 표시된다.

윗 식에서 $^\circ H_A^\alpha (= N \cdot Z \cdot e_{AA} / z)$ 및 $^\circ H_B^\alpha (= N \cdot Z \cdot e_{BB} / z)$ 는 순금속 A 및 B의 $0^\circ K$ 에서의 Enthalpy이므로 알고 있는 값이라 생각해도 무방하다. 그러나, 제 3항의 계수

$$^\circ \Omega_{AB}^\alpha = N \cdot z \cdot \left(e_{AB} - \frac{e_{AA} + e_{BB}}{2} \right) \quad (16)$$

은 A-B 2원계의 α 고용체에 특유한 값이기 때문에 $^\circ \Omega_{AB}^\alpha$ 의 값을 정하지 않는 한, α 고용체의 Enthalpy를 계산할 수 없으며, 이 값은 통상, α 고용체에 있어서 A 또는 B성분의 활량(活量)의 측정값에 근거해서 정해진다.

또한, $^\circ \Omega_{AB}^\alpha$ 의 값을 갖는 물리적 의미에 대해서 설명하면, (1) $^\circ \Omega_{AB}^\alpha > 0$, 즉 $e_{AB} > (e_{AA} + e_{BB}) / 2$ 일 때는, A-B쌍의 에너지가 A-A쌍 및 B-B쌍의 평균에너지 보다도 높아서 불안정하기 때문에, A원자와 B원자는 α 고용체 중에서 반발적(Repulsive)이며, A원자 끼리 또는 B원자 끼리 모여서 Clustering이 일어나고, 다시 A를 주체로 하는 상과 B를 주체로 하는 2상으로 분리하는 경향이 있다는 것을 의미한다.

(2) $^\circ \Omega_{AB}^\alpha < 0$, 즉 $e_{AB} < (e_{AA} + e_{BB}) / 2$ 일 때는, A-B쌍이 A-A쌍 및 B-B쌍 보다도 안정하기 때문에 α 고용체 중으로 끌어당기는(Attractive) 경향이 있고, 극단적인 경우에는 고용체를 구성하는 A원자와 B원자가 모두 A-B-A-B와 같이 서로 교대로 된다. 이것을 규칙화(Ordering)이라 한다.

(3) $^\circ \Omega_{AB}^\alpha = 0$, 즉 $e_{AB} = (e_{AA} + e_{BB}) / 2$ 일 때는 A-B쌍의 에너지가 A-A, B-B쌍의 에너지의 평균치이기 때문에 A원자와 B원자 사이에는 특별한 상호작용이 존재하지 않고, A, B 원자의 배치는 무질서

(Random) 하다고 생각해도 좋다. 이와 같은 종류의 고용체를 이상고용체 (Ideal Solution) 라고 한다.

이상과 같이 $^{\circ}\Omega_{AB}^{\alpha}$ 의 값 (Cal/mol) 은 α 고용체 중에 있어서 A 원자와 B 원자의 작용을 나타내는 중요한 값이고, 상호작용 파라메타 (Interaction Parameter) 라고 불리운다.

c. 고용체 (固溶體) 의 배치 (配置) Entropy 의 근사 (近似)

그림 14 와 같이 N_A 개의 A 원자와 N_B 개의 B 원자를 혼합해서 α 고용체의 격자점에 무질서하게 배치 (配置) 하는 방법의 총수는,

$$W_{AB}^{\alpha} = (N_A + N_B)! / (N_A! \cdot N_B!)$$

이다. 한편, 혼합하기 전의 A 원자만, 그리고 B 원자만의 배치양식은 한가지 밖에 없기 때문에,

$$W_{A+B} = W_A \cdot W_B = 1$$

일반적으로, 원자 집합체의 Entropy S 는, 원자 배치 양식의 수 W 와는 다음과 같은 관계가 있다.

$$S = k \cdot \ln W \quad (17)$$

윗 식은, 통계역학의 기본식의 하나인 Boltzmann 의 관계식이며, K 는 Boltzmann 상수라고 하며, 다음과 같은 값을 갖는다.

$$k = 1.380 \times 10^{-16} \text{ erg/deg} = 0.86 \times 10^{-4} \text{ eV/deg}$$

식 (17) 의 정의에 의하면 혼합전 상태의 Entropy 는, $^{\circ}S_{A+B} = k \cdot \ln W_{A+B} = 0$ 이 되고, 순금속의 Entropy 는 0 °K 에서 0 이라고 하는 열역학 제 3 법칙과 동등한 결과로 된다. 한편, 혼합한 후, 고용체의 상태에 있어서 1 mol 당의 Entropy 는 $N_A + N_B = N$ ($= 6.025 \times 10^{23}$: Avogadro 수) 가 대단히 큰 수치라는 것을 고려해서 Stirling 의 근사식 $\ln N! \approx N \ln N - N$ 에 의해서 간략하게 하면,

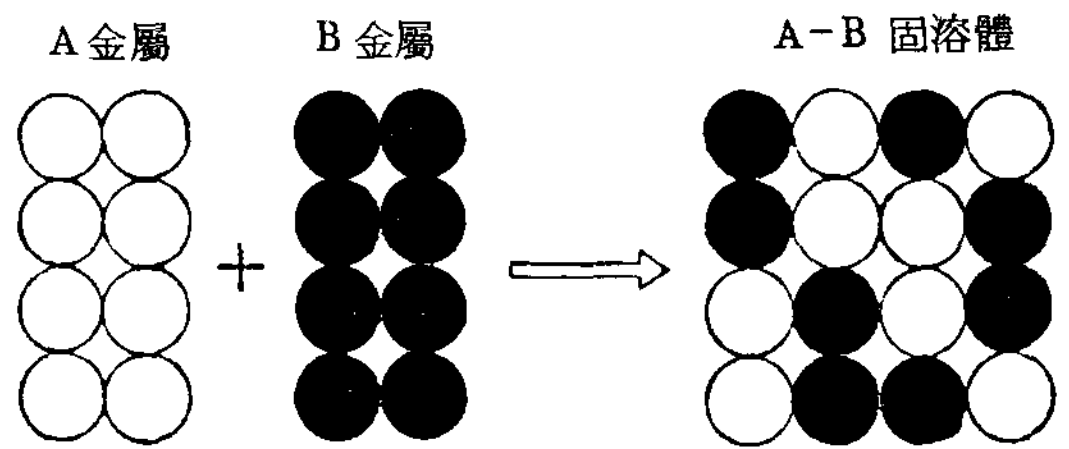
$$^{\circ}S_{AB}^{\alpha} = k \cdot \ln W_{AB}^{\alpha} = k \cdot \ln [(N_A + N_B)! / (N_A! \cdot N_B!)]$$

$$\approx -(N_A + N_B) \cdot k \cdot \left[\frac{N_A}{N_A + N_B} \ln \frac{N_A}{N_A + N_B} + \frac{N_B}{N_A + N_B} \ln \frac{N_B}{N_A + N_B} \right]$$

$$= -R [(1-x_B) \ln(1-x_B) + x_B \ln x_B] \quad (18)$$

로 표시된다.

식 (18) 에 있어서 $R = N \cdot K$ ($= 1.987 \text{ Cal/mol}$



$$W_{A+B} = W_A \cdot W_B = 1$$

$$S_{A+B} = 0$$

$$W_{AB}^{\alpha} = \frac{16!}{8! \times 8!} = 12870$$

$$S_{AB}^{\alpha} = k \cdot \ln 12870 \approx 10^{-3} [eV/deg]$$

그림 14 8 個씩의 A, B 原子로 이루어진 固溶體의 配置 entropy

(deg) 는 기체상수이고, 또 [] 내의 수치가 - 이기 때문에 $^{\circ}S_{AB}^{\alpha}$ 은 + 의 값으로 된다. 이 $^{\circ}S_{AB}^{\alpha}$ 는 A, B 원자를 결정의 격자점 위에 배치하므로써 생기는 Entropy 로서, 배치 엔트로피 (Configuration Entropy) 라고 불리우며 혹은, A, B 원자를 혼합하므로써 생긴 Entropy 라고도 생각되기 때문에, 혼합 엔트로피 (mixing Entropy) 라고도 한다.

그림 15 에 그의 값을 표시하였다.

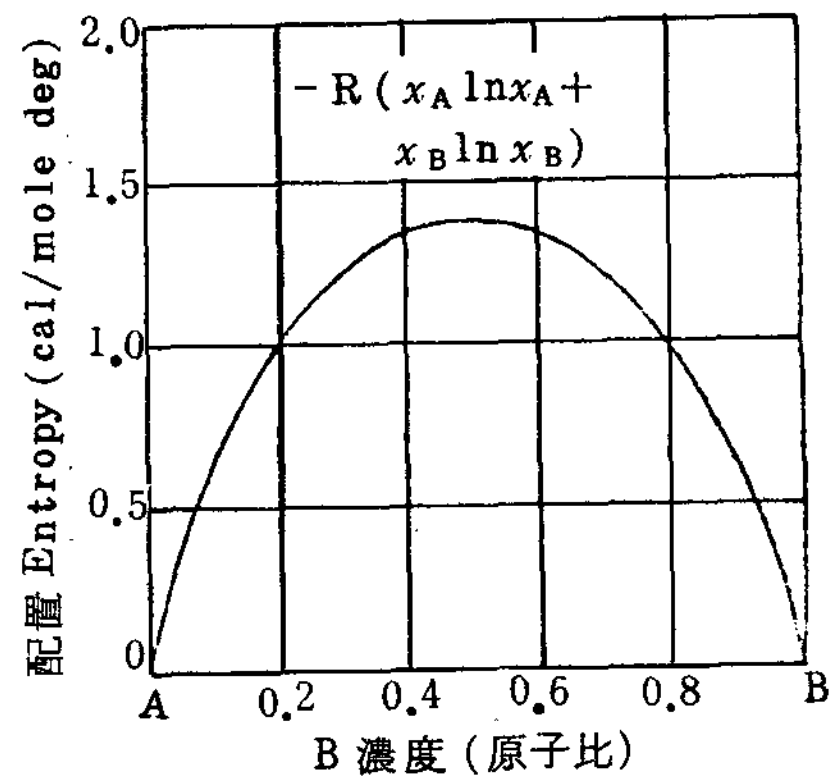


그림 15 理想固溶體의 配置 entropy

d. 고용체의 자유에너지의 규칙용체근사 (規則溶體近似)

식 (13), 식 (15), 식 (18) 을 종합하면, A - B 2 원계 α 고용체의 자유에너지는 다음과 같이 표시된다.

$$G^{\alpha} = \underbrace{^{\circ}H_A^{\alpha} \cdot (1-x_B) + ^{\circ}H_B^{\alpha} \cdot x_B}_{\text{배치 Entropy 항}} + \underbrace{^{\circ}\Omega_{AB}^{\alpha}}_{\text{열에너지항}} + \underbrace{RT [(1-x_B) \ln(1-x_B) + x_B \ln x_B]}_{\text{열 Entropy 항}} + \int_0^T Cp^{\alpha} dT - T \int_0^T \frac{Cp^{\alpha}}{T} dT \quad (19)$$

여기에서, 주의할 것은 위 식을 구할 때의 사고 방식이 0 °K에 있어서 A금속과 B금속의 Enthalpy 값과, 이것들을 혼합하므로써 생긴 배치 Entropy의 값을 출발점으로 해서, 이것에 0 °K에서부터 T °K까지의 열에너지와 열 Entropy 항을 가산하는 순서로 하고 있는데, 이렇게 하기 위해서는 °Ω_{AB}^α의 값을 정함과 동시에 고용체의 정압 비열 Cp의 값을 정확히 알아둘 필요가 있다는 것이다. 그러나, 고용체의 비열을 정확하게 이론으로 계산한다는 것은, 곤란하기 때문에 실제로는 각조성의 고용체의 비열을 측정하지 않으면 안된다. 이와 같은 번잡을 피하는 의미에서 T °K에 있어서 A금속과 B금속의 자유에너지 값을 출발점으로 하면은, α고용체의 T °K에 있어서의 자유에너지는 다음과 같이 간략하게 표현되며, Ω_{AB}^α의 값만을 정하면 계산할 수 있게 된다.

$$G^{\alpha} = G_A^{\alpha} \cdot (1-x_B) + G_B^{\alpha} \cdot x_B + \Omega_{AB}^{\alpha} \cdot (1-x_B)x_B + RT[(1-x_B)\ln(1-x_B) + x_B\ln x_B] \quad (20)$$

여기에서, G_A^α 및 G_B^α는 A금속 및 B금속의 T °K에 있어서 자유에너지이고, 또한, Ω_{AB}^α는 T °K에서 α고용체 중에서의 A, B 원자의 상호작용 Parameter이다. 식 (20)에 의한 자유에너지의 근사를 규칙용체근사 (Regular Solution Approximation)라 하고, 용액과 합금의 열역학적 해석에 종종 사용된다. 또한, 식 (20)에 있어서의 상호작용 Parameter

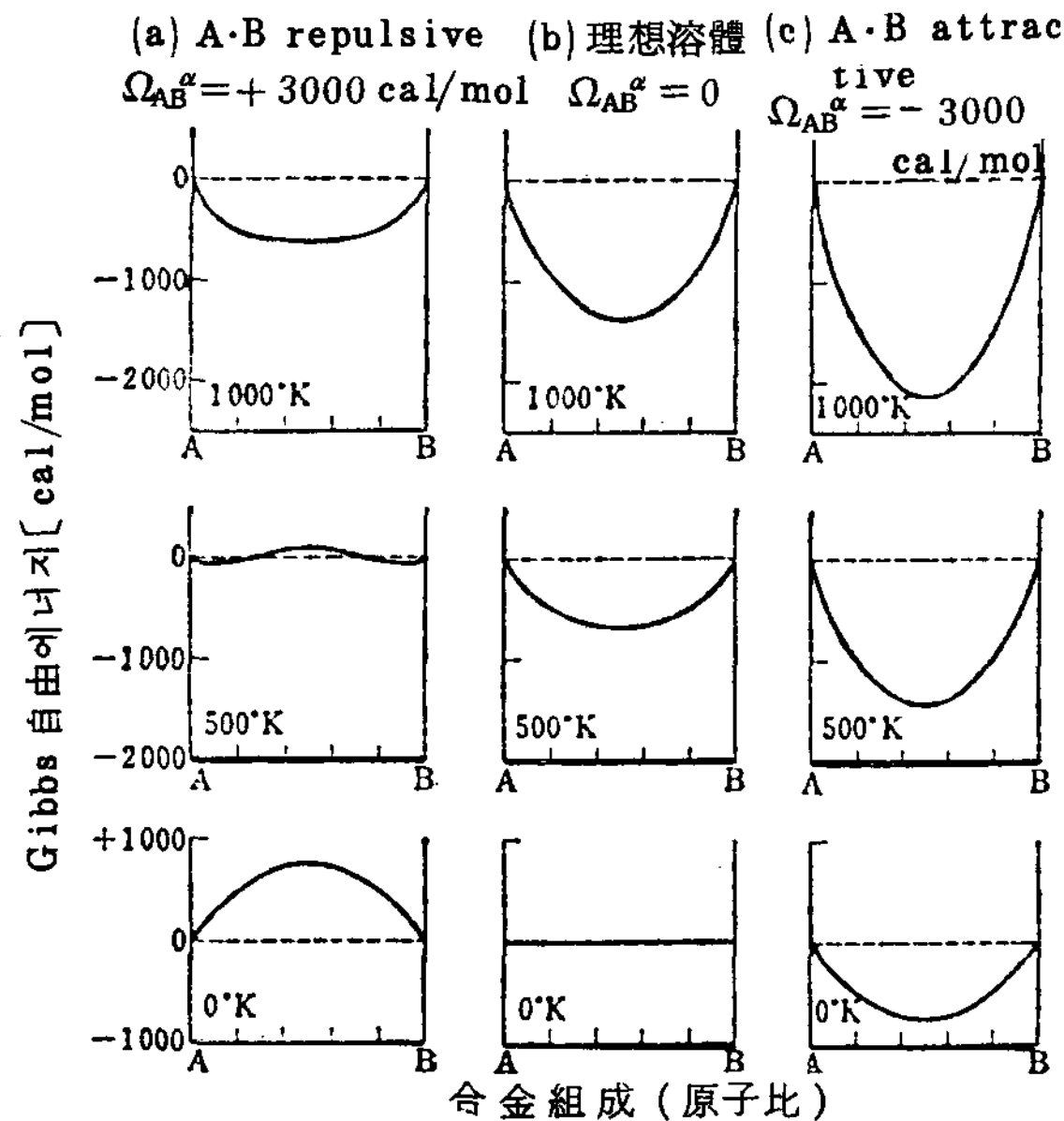


그림 16 (G_A^α 및 G_B^α을 基準值으로 하여 나타내고 있다) 規則溶體近似에 의한 固溶體의 自由에너지 組成圖

Ω_{AB}^α의 값은 온도에 따라 변화 한다고 생각해야 하지만, 간단하게 하기 위해서 Ω_{AB}^α를 일정한 값으로 가정하여 그 Parameter의 정(正), 부(負) 및 0(零)의 값을 가지는 경우의 자유에너지 조성도를 계산한 예를 그림 16에 표시했다.

e. 2원계 합금의 액상의 자유에너지 근사 (近似)

액상은 본래, 결정이 아니기 때문에 고용체 결정의 자유에너지 근사식을 그대로 사용해서는 안된다. 그러나, 액상과 고상은 각종의 유사점을 갖고 있으며, 예를 들면, 밀도가 5%정도 밖에 차이가 나지 않는다는 사실은 결정의 경우와 거의 똑 같이 원자구(原子球)가 꼭차있는 상태에 가깝다는 것을 시사하고 있다. 따라서, 원자의 배치도 좁은 범위에 대해서만 생각한다면, 결정과 같이 격자상으로 배열하고 있다고 가정할 수가 있으며, 이를 준결정 모델이라고 한다. 이와 같은 모델을 생각하면, 고용체에 관한 근사식에 어느 정도의 수정을 가하는 것만으로도 2원계 액상의 자유에너지 근사식이 얻어진다.

우선, 액상의 응집에너지는 고상의 결정을 흐트러지게 하기 위해서 필요한 에너지, 즉 용해의 잠열에 상당(相當)하는 값 만큼 높다고 생각할 수 있으므로,

$$\left. \begin{aligned} {}^{\circ}H_A^L &= {}^{\circ}H_A^{\alpha} + L_A \\ {}^{\circ}H_B^L &= {}^{\circ}H_B^{\alpha} + L_B \end{aligned} \right\}$$

또한, 용점 T_m에 있어서, 잠열 L의 출입은 Entropy의 변화 L/T_m을 수반하기 때문에 액상의 열 Entropy는 고상의 그것 보다도 L/T_m만큼 당연히 높을 것이고, 용점 가까운 온도에서는 다음과 같은 근사식이 성립한다. (그림 17 참조)

$$\int_0^T \frac{Cp^L}{T} dT = \int_0^T \frac{Cp^{\alpha}}{T} dT + \frac{L}{T_m}$$

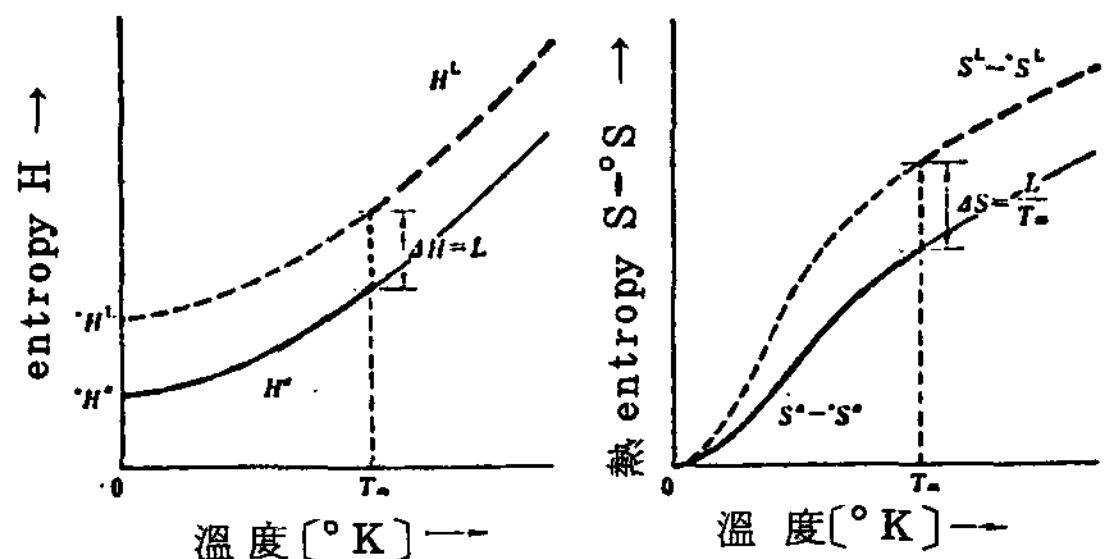


그림 17 液相과 固相의 enthalpy와 entropy의 比較 (그림 12 參照)

일반적으로, 금속이나 합금에 있어서는 용해 잠열 L과 용점 T_m과의 사이에 Richards의 관계: L ≈ RT_m이 잘 맞기 때문에 위의 각 식을 다음과 같이 간

략화 할 수 있다.

$$^{\circ}H_A^L \approx ^{\circ}H_A^{\alpha} + R \cdot T_A, \quad ^{\circ}H_B^L \approx ^{\circ}H_B^{\alpha} + R \cdot T_B$$

$$\int_0^T \frac{C_p^L}{T} dT \approx \int_0^T \frac{C_p^{\alpha}}{T} dT + R$$

여기에서 $R (= 1.987 \text{ cal/mol} \cdot \text{deg})$ 는 기체 상수이다.

이상의 여러 식과 (19) 식으로 부터 2원계 액상의 자유에너지의 근사식이 다음과 같이 얻어진다.

$$G^L \approx (^{\circ}H_A^{\alpha} + RT_A) \cdot (1-x_B) + (^{\circ}H_B^{\alpha} + RT_B) \cdot x_B + ^{\circ}\Omega_{AB}^L \cdot (1-x_B) \cdot x_B + \int_0^T C_p^{\alpha} dT + RT [(1-x_B) \ln(1-x_B) + x_B \ln x_B] - T \int_0^T \frac{C_p^{\alpha}}{T} dT - RT \quad (21)$$

윗 식중에 $^{\circ}\Omega_{AB}^L$ 은 액상중에 있어서, A, B 원자 상호작용 Parameter 이고, 고용체에 있어서 $^{\circ}\Omega_{AB}^{\alpha}$ (식 16) 과 유사한 의미를 갖는다.

앞에서와 같이 비열 (比熱) 값을 포함하는 항을 제거 (除去) 하여, 식 (20) 에 대응한 규칙용체근사식 (規則溶體近似式) 을 구하면 다음과 같이 된다.

$$G^L \approx [G_A^{\alpha} + R(T_A - T)] \cdot (1-x_B) + [G_B^{\alpha} + R(T_B - T)] \cdot x_B + \Omega_{AB}^L \cdot (1-x_B) \cdot x_B + RT[(1-x_B) \ln(1-x_B) + x_B \ln x_B] \quad (22)$$

여기에서, $G_A^{\alpha}, G_B^{\alpha}, T_A, T_B$ 는 순금속에 대한 값이기 때문에, 이들을 이미 알고 있는 값으로 본다면, 상호작용 Parameter Ω_{AB}^L 의 값 만을 구하기만 하면, A-B 2원계 액상의 자유에너지를 계산할 수 있게 된다.

2.3 기본적인 2원계 상태도의 열역학에 의한 도출(導出) (II) 그 실례

상태도를 계산에 의하여 도출(導出) 하는 예로서, 여기에서는 A 금속과 B 금속이 동일한 결정 구조를 갖는 경우에 관해서 설명한다. 계산의 기초가 되는 식은 식 (20) 과 식 (22) 이지만은, 이들을 다시 간략하게 하기 위해서, T °K에 있어서 자유에너지 눈금의 기준을 이 온도에 있어서 A 금속 및 B 금속의 고상 상태로 취한다. 이와 같은 눈금으로 표시된 자유에너지 값을 ΔG 로 나타낸다면, 고상의 자유에너지 ΔG^{α} 및 액상의 자유에너지 ΔG^L 은 각각 식 (20) 및 식 (22)

에 있어서 $G_A^{\alpha} = G_B^{\alpha} = 0$ 으로 한 값으로 되며 다음과 같이 표시된다.

$$\Delta G^{\alpha} = \Omega_{AB}^{\alpha} \cdot (1-x_B^{\alpha}) x_B^{\alpha} + RT[(1-x_B^{\alpha}) \ln(1-x_B^{\alpha}) + x_B^{\alpha} \ln x_B^{\alpha}] \quad (20')$$

$$\Delta G^L = RT_A \cdot (1-x_B^L) + RT_B \cdot x_B^L + \Omega_{AB}^L \cdot (1-x_B^L) x_B^L - RT + RT[(1-x_B^L) \ln(1-x_B^L) + x_B^L \ln x_B^L] \quad (22')$$

윗 식중의 각 계수에 여러가지 수치를 대입하면, 여러가지의 상태도가 도출(導出) 된다.

여기에서는 다음의 5 종류의 조합만을 선택하여 계산한 결과를 나타낸다.

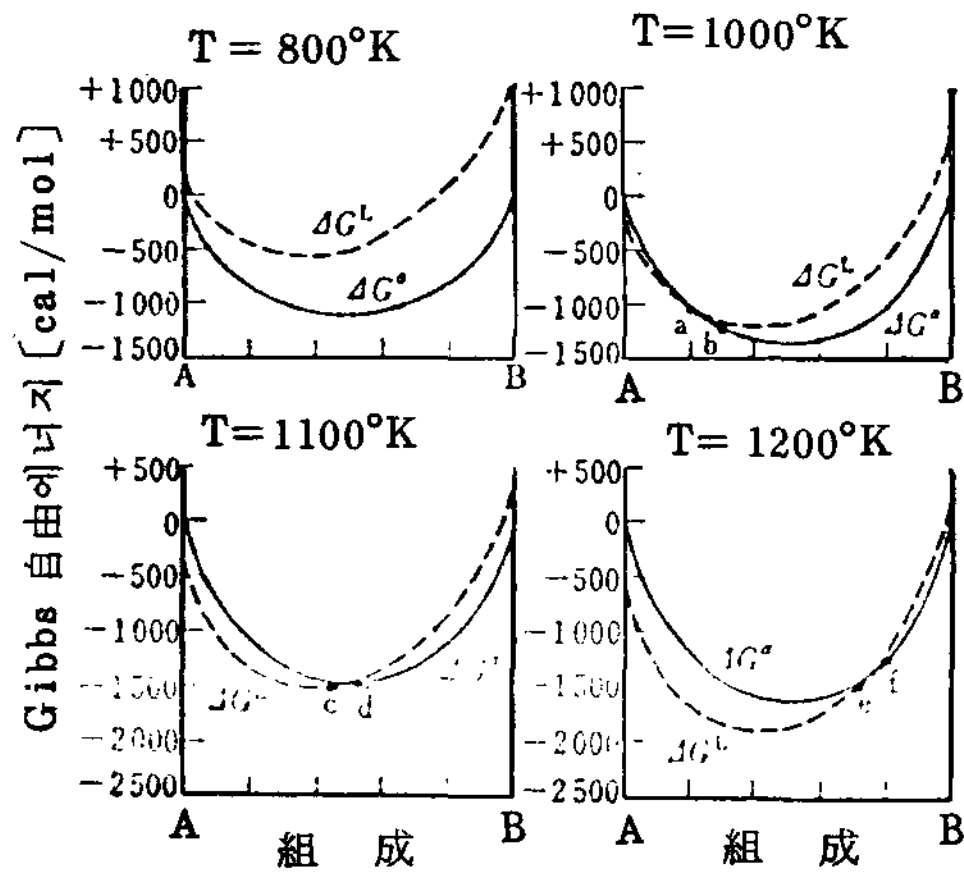
- a. $T_A=900, T_B=1300, \Omega_{AB}^L=0, \quad \Omega_{AB}^{\alpha}=0$
; 全率固溶型狀態圖
- b. $T_A=900, T_B=1300, \Omega_{AB}^L=0, \quad \Omega_{AB}^{\alpha}=+2000$
; 溶解度 gap을 갖는 將態圖
- c. $T_A=900, T_B=1300, \Omega_{AB}^L=0, \quad \Omega_{AB}^{\alpha}=+4000$
; 共晶型狀態圖
- d. $T_A=900, T_B=1300, \Omega_{AB}^L=+5000, \quad \Omega_{AB}^{\alpha}=+5000$
; 包晶型狀態圖
- e. $T_A=900, T_B=1300, \Omega_{AB}^L=+6000, \quad \Omega_{AB}^{\alpha}=+6000$
; 偏晶型狀態圖

[°K] [°K] [cal/mol] [cal/mol]

a. 전율 고용체 상태도의 계산에

그림 18 은 $\Omega_{AB}^L = \Omega_{AB}^{\alpha} = 0$, 즉, 액상과 고상 및 이상용체 (理想溶體) 인 경우의 800, 1000, 1100, 1200 °K에 있어서 자유에너지 조성도와 이들로 부터 구한 상태도이다.

900 °K 이하의 온도에서는 어떠한 조성에 있어서도 α 상의 자유에너지 곡선이 액상의 그것 보다도 낮기 때문에, α 상이 전조성 (全組成) 에서 안정하다. 역으로, 1300 °K 이상의 온도에서는 어떠한 조성에 있어서도 액상이 안정하다. 그러나, 900 ~ 1300 °K의 온도 범위에서는 양상의 자유에너지 곡선이 교차하기 때문에 ab, cd, ef 와 같이 접선이 그어지므로 이들의 조성을 갖는 액상과 α 상이 각 온도에 있어서 평형한다는 것을 알 수 있고, 그림 18의 하측 그림과 같은 상태도가 도출되는 것이다. 그림중의 T_A ace T_B 를 연결하는 곡선은 액상선 (liquidus line) 이라고 부르며, 냉각시에 응고가 개시하는 온도에 상당(相當) 한다. 한편, T_A bdf T_B 를 연결하는 곡선은 응고가 종료하는 온도에 상당(相當) 하고 고상선 (solidus line) 이라고 불린다.



$T_A = 900, T_B = 1300$
 $\Omega_{AB}^\alpha = \Omega_{AB}^L = 0$

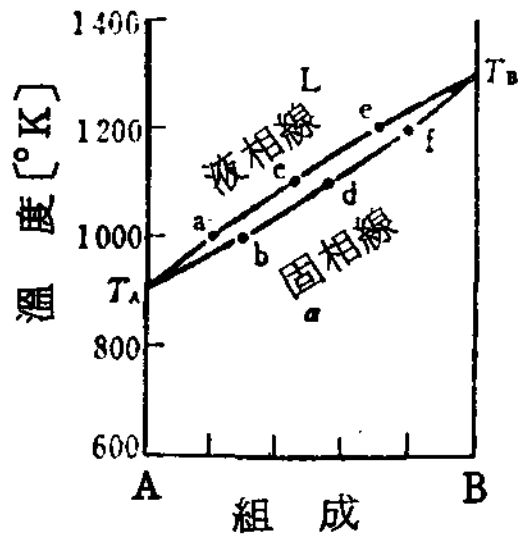


그림 18 計算에 의한 狀態圖의 作成例(I)
 全率固溶型狀態圖

b. 용해도 gap을 갖는 상태도 계산 예

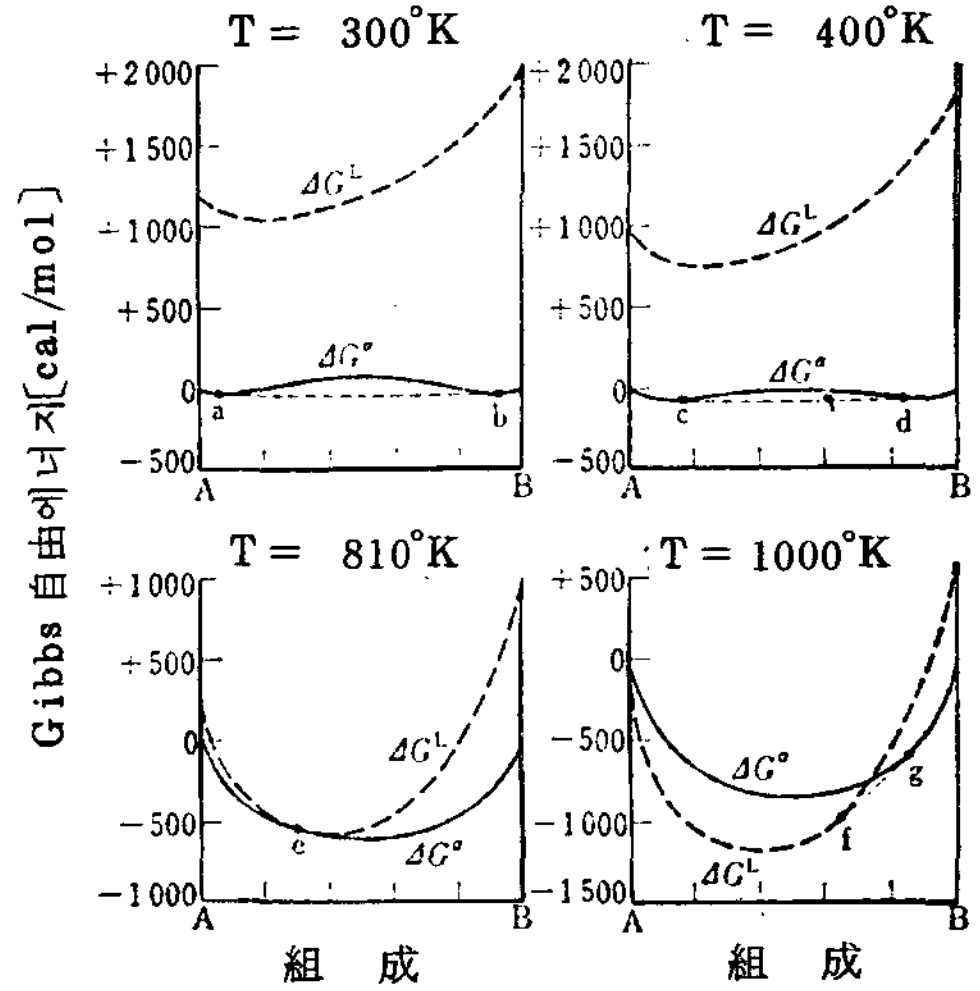
그림 19 $\Omega_{AB}^\alpha = 0, \Omega_{AB}^L = +2000 \text{ cal/mol}$ 의 경우, 즉 액상은 이상용체(理想溶體)이지만 고용체에 있어서는 A 원자와 B 원자가 반발하는 경우의 자유에너지·조성도와, 이들에 근거해서 계산한 상태도이다.

810 ~ 1300 °K에서 액상과 고상의 자유에너지 곡선이 만나고, 예를 들면, 1000 °K에 있어서 접선 fg가 액상과 고상의 평형조성을 표시하고 있다. 그리고 두 상의 자유에너지 곡선은 810 °K에 있어서, e점의 조성에서 접(接)하기 때문에 액상선과 고상선은 e점에서 최저점을 갖는 특이(特異)한 형태로 된다.

이 2원계의 또 하나의 특징은 500 °K 이하의 온도에서 고상의 자유에너지 곡선상에 변곡점(變曲點)이 나타나고, ab, cd와 같은 접선이 그으지게 된다는 것이다.

이때문에 상태도 중에 용해도 gap(miscibility gap)이라 불리는 곡선 achdb가 나타나고, 이 곡

선 이내(以內)의 영역에서는 $\alpha_1 + \alpha_2$ 의 2상 조직이 된다.



$T_A = 900, T_B = 1300$
 $(\Omega_{AB}^\alpha = +2000, \Omega_{AB}^L = 0)$

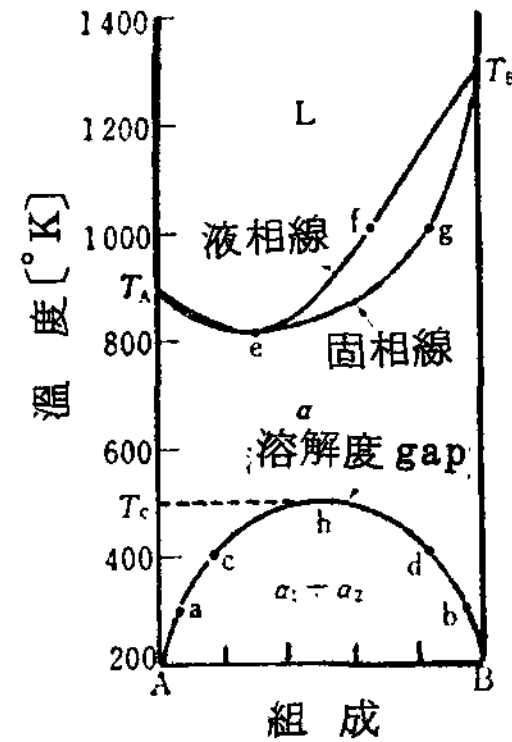


그림 19 計算에 의한 狀態圖의 作成例(II)
 溶解度 GAP를 갖는 狀態圖

c. 공정형(共晶型) 상태도의 계산 예

그림 20은 $\Omega_{AB}^L = 0, \Omega_{AB}^\alpha = +4000 \text{ cal/mol}$ 의 경우, 즉, 그림 19의 2원계 보다도 A 원자와 B 원자가 반발하는 경향이 더욱 강한 경우의, 자유에너지·조성도와, 이것에 근거해서 도출(導出)한 상태도를 표시한 것이다.

A, B 원자간의 반발이 크기 때문에 용해도 gap이 고온도에 까지 확장되고 고상/액상의 평형과 α_1 상/ α_2 상의 평형이 중첩된다.

특히, 온도 T_E (약 650 °K)에서 액상의 자유에너지와 α_1, α_2 상의 자유에너지가 ced 선상에 나란히 있기 때문에 이들의 3상이 서로 평형하다는 것을

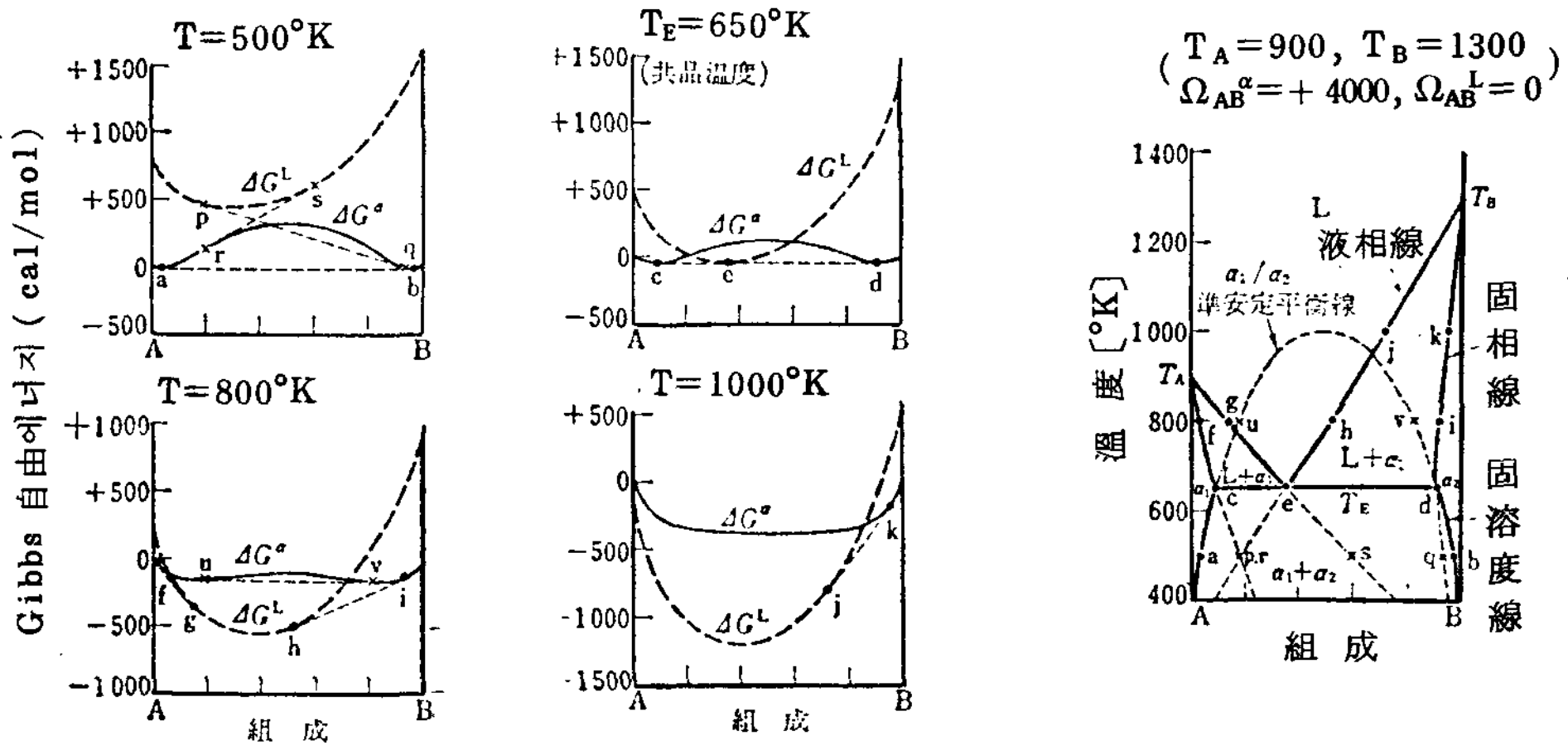


그림 20 計算에 의한 狀態圖의 作成例(Ⅲ)
共晶型狀態圖

의미한다. 이런 종류의 3상 평형은 합금의 조직을 고찰하는데 중요한 의미를 갖고 있으며, 온도 T_E 를 공정온도(eutectic temperature)라고 한다.

더우기, 접선 pq, rs 및 uv는 어느 것이든, 자유에너지 곡선에 그은 접선이지만 자유에너지·조성도에 있어서 가장 낮은 값을 갖지 않기 때문에 준안정평형(準安定平衡)을 나타내는데 불과하다. 이와 같은 준안정평형관계는 합금의 상 변화를 고찰하는 경우에는 고려되지만 완전한 평형관계는 아니기 때문에 상태도에 기입하지 않는 것이 보통이다.

d. 포정형(包晶型) 상태도 및 편정형(偏晶型) 상태도의 계산 예

그림 21과 그림 22는 $\Omega_{AB}^L = \Omega_{AB}^\alpha = +5000$ 및 $+6000 \text{ cal/mol}$ 의 경우 즉, 액상에 있어서나 고

용체(固溶體)에 있어서나 A원자나 B원자 등이 반발하는 경향이 대단히 강한 경우의 자유에너지·조성도 및 여기에 근거해서 도출(導出)된 상태도이다.

어느 경우에서도 고용체에 있어서 용해도 gap이 넓기 때문에 액상/고상의 평형과 α_1 상/ α_2 상의 평형등이 겹치고 온도 T_P (약 950°K)에 있어서 액상 + α_1 상 + α_2 상의 3상 평형이 성립한다. 이 3상 평형도 합금조직을 고찰하는데 있어서 중요한 것이며, T_P 를 포정온도(peritectic temperature)라고 한다.

그리고 그림 22에서는 액상이 L_1 상과 L_2 의 2상으로 분리하는 것을 나타내는 용해도 gap도 상태도에 나타나 있고, 또 온도 T_M (약 1250°K)에 있어서 L_1 상 + L_2 상 + α_2 상의 3상 평형이 성립한다. 온도 T_M 을 편정온도(monotectic temperature)라고 한다.

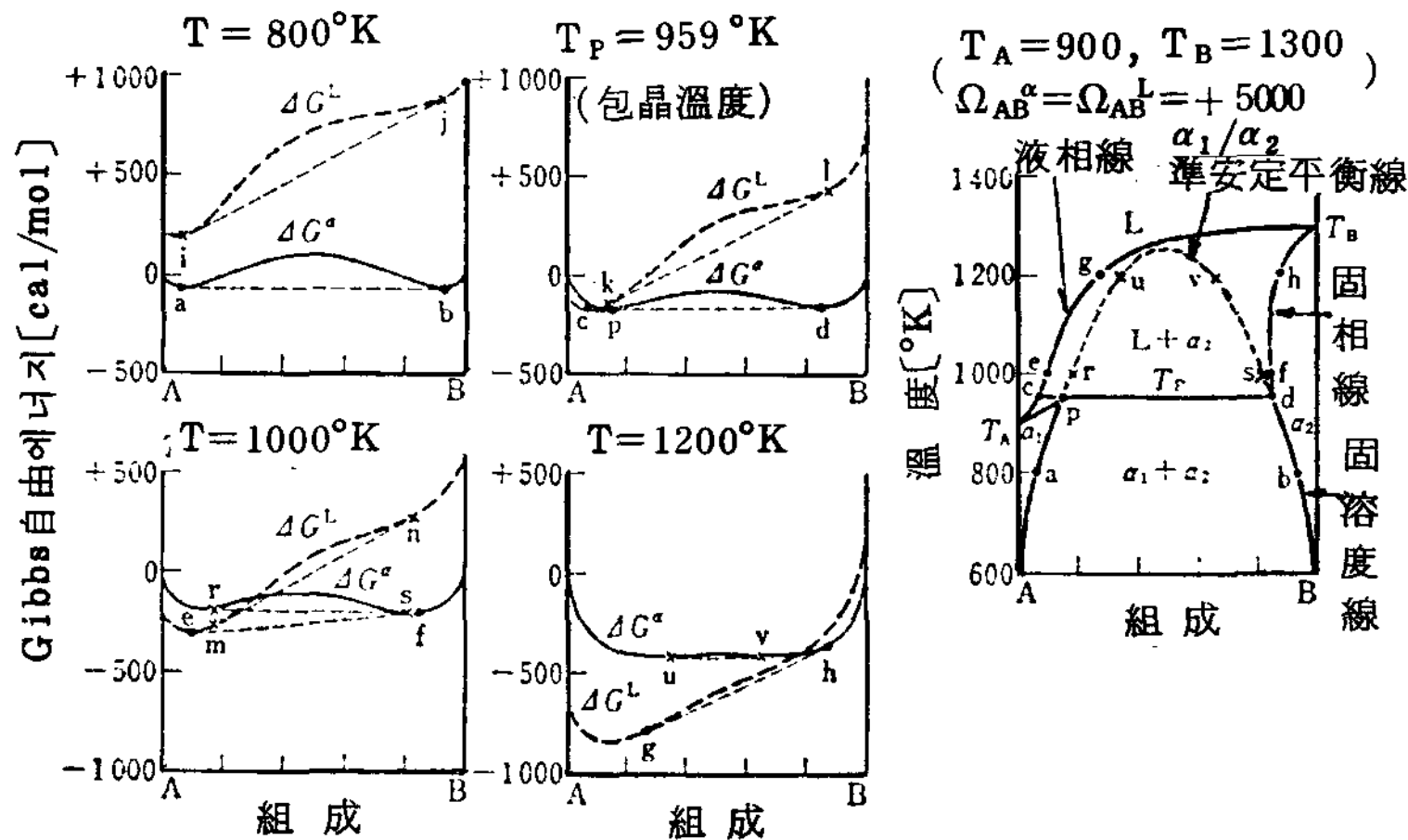


그림 21 計算에 의한 狀態圖의 作成例(Ⅳ)
包晶型狀態圖

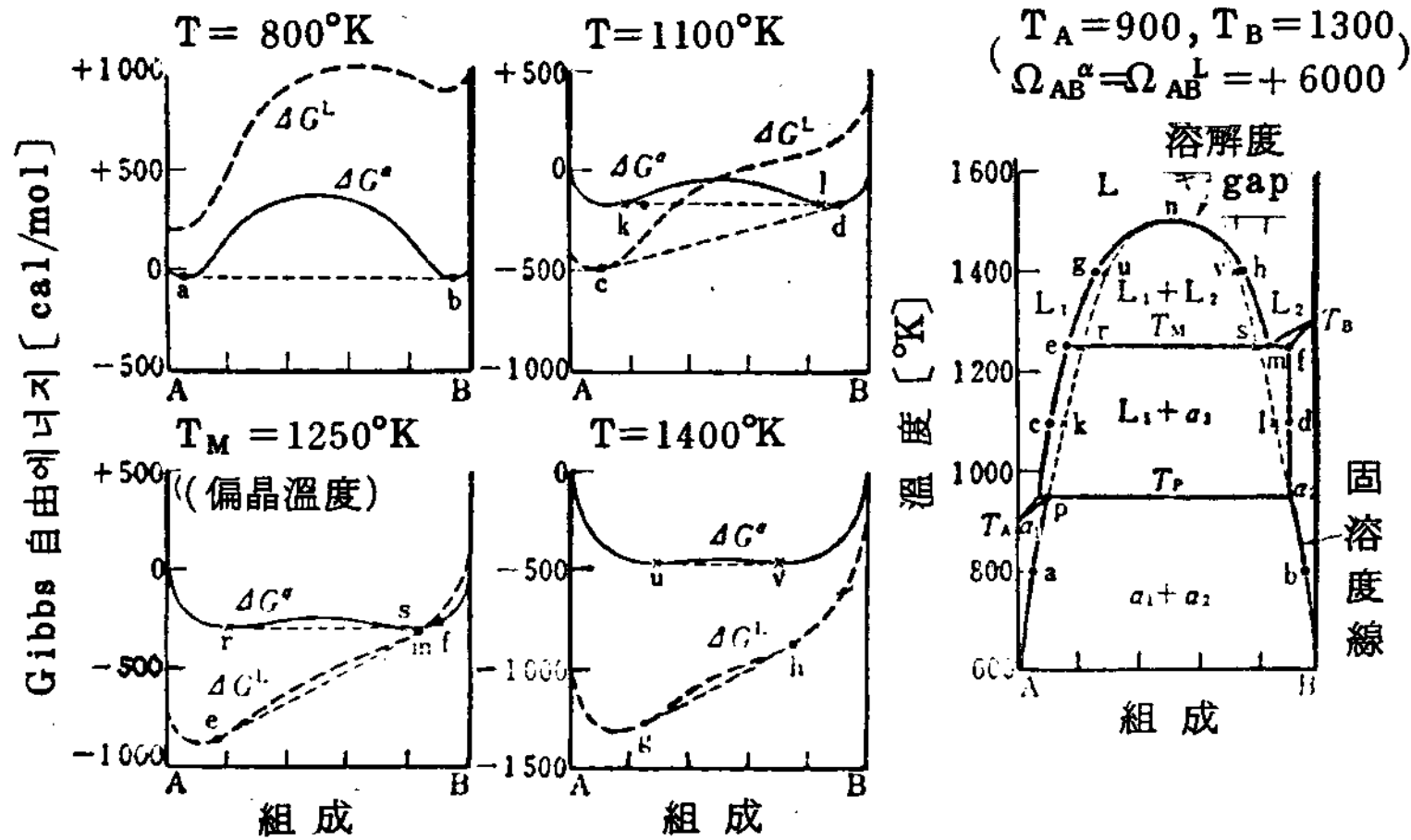


그림 22 계산에 의한 상태도의作成例(V)
 偏晶型 상태도

알 림

日本鑄物協會 第104次 全國講演大會參加會員 募集案内

當學會는 日本鑄物協會와 國際技術交流에 依하여 每年 多數의 會員을 派遣하고 있는바 今番에도 第104次 全國講演會에 많은 會員을 派遣해 달라는 連絡이 왔으므로 參加會員을 아래와 같이 募集하오니 參加希望 會員은 申請書 樣式에 依據 申請하여 주시기 바랍니다.

아 래

1. 開催日時 : 1983年 9月5日 ~ 8日
2. 場 所 : 北海道工業大學
3. 參加申請期限 : 1983年 7月 10日
4. 連絡處 : 서울시龍山區二村洞 300 ~ 15
5. 其 他 : 자세한 사항은 학회사무국으로 문의 바람. (794-9770)

申 請 書 樣 式

성 명	본 적	주 소	근 무 처	직 책	생년월일	비 고
						한 자
						영 문

※ 申請書는 필히 한자 및 영문으로 기재하여 주시기 바랍니다.