

技術資料

平衡狀態圖의 作成法(I)

- 實驗을 通하여 作成하는 方法 -

金尙遠*, 金東義**

Determination of equilibrium phase diagram (I)

-Determination by various experimental methods-

S. W. Kim* , D. U. Kim**

재료의 상태를 결정하는 중요한 열역학적 변수로서 온도(temperature), 압력(pressure) 및 조성(composition)을 들 수 있다. 더욱 개선된 성질의 재료나 전혀 새로운 재료를 개발하려는 경우 주어진 조건 즉 정해진 온도, 압력 및 조성에서 재료가 어떠한 상태로 존재할 것인가를 미리 알 수 있다면 보다 효율적이고도 경제적인 연구와 조업을 수행시킬 수 있을 것이다. 이러한 상황에서 온도, 압력 및 조성과 같은 열역학적 변수가 변화함에 따라 주어진 조건하에서 재료가 어떠한 평형상을 나타내는가를 일목요연하게 알 수 있도록한 평형 상태도(equilibrium phase diagram)가 많이 이용되고 있으며 중요하게 다루어지고 있다.

평형 상태도 중에서 특히 많이 알려져 이용되고 있는 것은 대기압하에서의 이원계 "온도-조성 상태도"이며 이는 일찌기 Hansen¹⁾, Elliott²⁾, Shunk³⁾, Hultgren⁴⁾ 등에 의하여 방대한 양의 실험 상태도가 조사, 수정 및 보충되어 왔기 때문에 필요한 상태도에 대한 정보는 비교적 용이하게 문헌으로부터 참조할 수 있다. 그러나 실제 공업적인 측면에서는 이원계 상태도 보다 다원계 상태도가 더욱 중요시 다루어져야 하지만 상태도 결정을 위해서 고려하여야만 될 변수가 늘어남에 따라 실험이 복잡하게 되어 많은 난관에 부딪히게 된다. 그러므로 이러한 곤란함으로 3원계 이상 다원계 상태도에 대한 정보를 얻기는 매우 힘이 든다.

1970 년대에 접어들면서 다원계 상태도 결정에 대한 곤란함을 극복하기 위하여 L. Kaufman 을 중심⁵⁾으로 많은 연구자들은 컴퓨터(computer)를 이용함으로써

기존의 최소의 열역학적 실험자료나 상태도자료를 수식화한 후 이를 이용하여 필요한 온도와 조성구간에서 계산을 통하여 상태도를 구하려는 시도를 꾸준히 해왔었다. 그 결과 최근에 이르러서는 이원계 상태도 계산에 적용되었던 이론을 다원계 상태도 계산⁶⁾에까지 확장 적용하여 보다 정확한 계산을 가능하도록 하고 있다.

다원계 상태도의 성공적인 계산 여부는 이원계 상태도에 대한 풍부한 정보와 그에 따른 이원계 상태도의 정확한 계산에 크게 의존함으로 무엇보다 이원계 상태도에 대한 폭넓은 지식이 요구된다. 이와 같은 시점에서 본 해설의 첫 부분에서는 상태도를 결정하기 위하여 주로 이용된 몇가지 실험방법에 대하여 記述하고저 하며 뒷 부분에서는 컴퓨터를 사용하여 기존의 실험자료를 수식화하여 상태도를 계산하는데 적용되는 기본적인 이론에 대해서 서술하고저 한다.

상태도를 결정하기 위한 실험은 실험하고자 하는 내용과 실험자에 따라 비교적 다양한 방법이 채택되어 수행되어 졌으나 대개 두가지 종류의 연구가 진행되어 왔다. 그 중 하나는 고려 대상의 재료가 일정한 온도, 조성에서 어떠한 상태로 존재하는가를 직접 알아보는 組織學的方法(quantitative metallographic method)이고 또 다른 하나는 계의 평형상태가 열역학적 법칙의 지배를 받으므로 열역학적 함수를 측정하여 계를 구성하는 상들의 조성에 따른 Gibbs 자유에너지(Gibbs free energy)를 구함으로써 계에 대한 전체값을 최소화한다⁷⁾든지 각 상들 내에서 각 성분의 화학 포텐셜(chemical potential)이 같을 때 평형이 이루어진다는 조건을 이용⁸⁾하여 평형 조성을 구해내는 방법이다. 따라서 이와 같은 방법중 조직학적 방법으로 示差熱分析(differential thermal analysis)과 X-선

* 慶北大學校 工科大學 助手
** 慶北大學校 工科大學 教授

회절(X-ray diffraction)을 이용하는 것등 많은 방법이 알려져 있으며 열역학적 함수를 측정하는 방법으로는 기전력법(EMF method), 증기압법(partial vapor pressure measurements), 칼로리메타법(calorimetry) 등 역시 많은 방법이 알려져 있다. 따라서 이와 같은 각각의 실험방법에 대한 원리와 예를 간단히 소개하고자 한다.

1. 示差熱分析(DTA)에 의한 相變態 觀察⁸⁾

DTA란 일정한 속도로 가열 또는 냉각될때의 시료와 표준시료(standard materials) 사이에 온도 차이를 측정하는 것을 말한다. 시료나 표준시료가 상변태를 일으키지 않을 경우에는 동일한 온도를 나타내므로 시차 열전대에는 아무런 반응이 나타나지 않는다. 이를 그림 1에 나타내었다. 반면에 시료가 상변태를 일으키는 경우 흡열 또는 발열반응에 의하여 열에너지를 흡수 또는 방출하게 된다. 그러므로 시료는 표준시료보다 고온 또는 저온 상태에 있게 되어 이들의 온도차는 시차 열기전력으로 나타나게 된다. 그림 1은 상변태가 일정한 온도에서 일어난 경우와 어떤 온도 범위에서 일어날 경우 DTA의 곡선을 가열, 냉각곡선과 함께 나

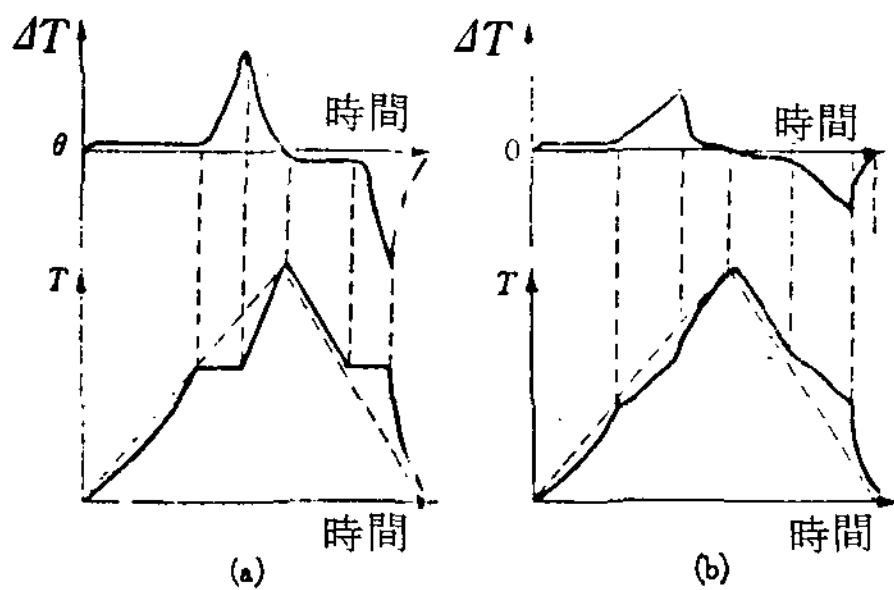


그림 1. (상) 가열 및 냉각곡선
(하) 시차열분석곡선

- (a) 일정한 온도에서 상변태
- (b) 어떤 온도 범위에서 상변태

타내고 있다. 특히 $\Delta T - \text{Time}$ 곡선이 이루고 있는 면적은 변태열에 비례하는데 열량계(calorimeter)로부터 구한 상변태열을 이용하여 장치를 보정하면 시료의 상변태 에너지를 계산할 수 있다. 그림 2에 DTA 장치의 개략도를 나타내었다.

2. X-선 분석(X-ray analysis)⁹⁾

X-선 회절 실험을 통하여 미지의 시료가 무엇인가

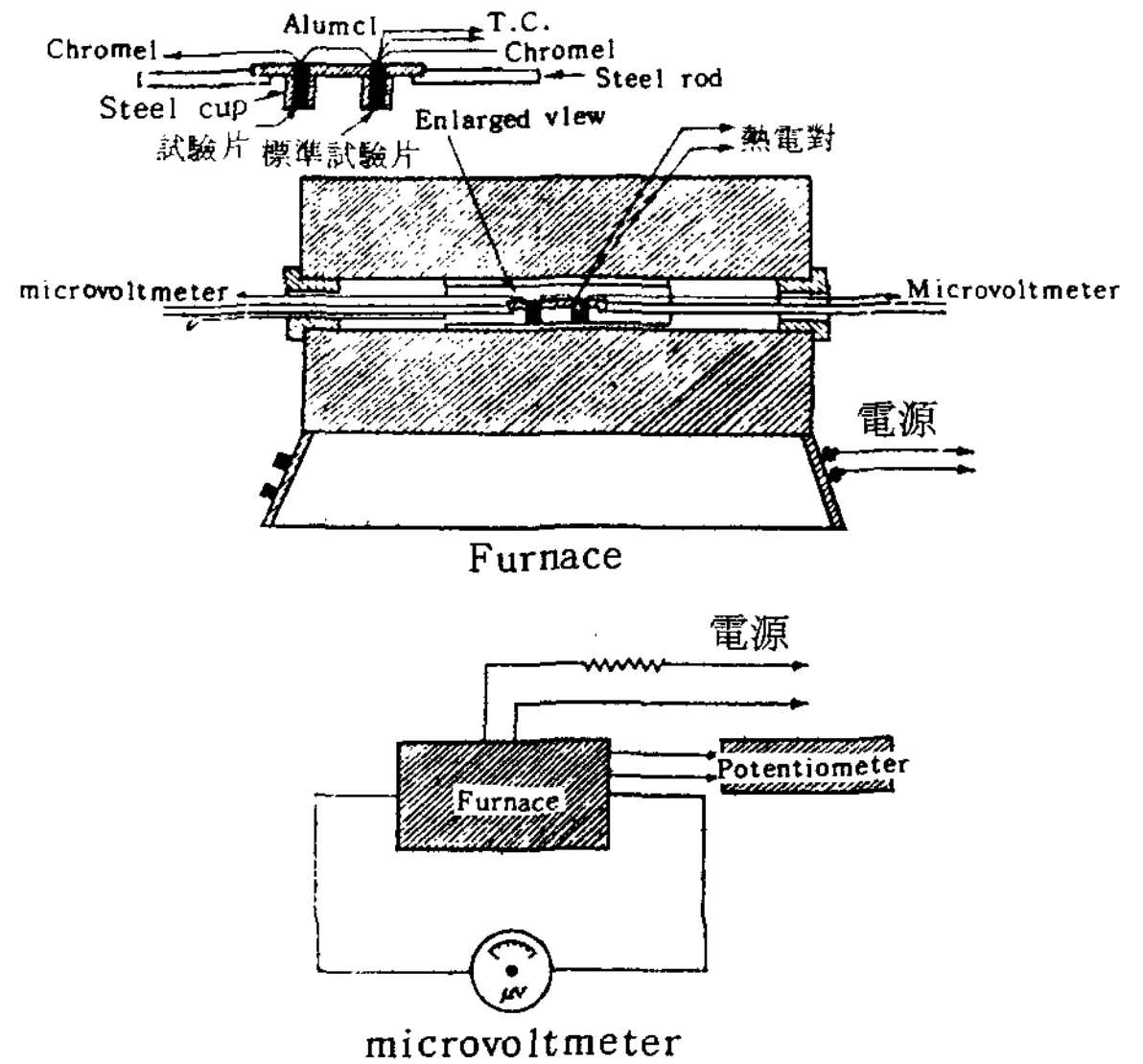


그림 2. 시차열분석장치

를 糾明할 수도 있고 그 시료의 격자 상수도 알아낼 수 있다. 이와 같이 시료에 X-선을 照射했을때 시료에 따라 각각 다른 회절무늬를 얻을 수 있고 그것으로부터 각각 다른 격자 상수를 구해낼 수 있다는 것으로부터 상경계를 결정해 낼 수 있으며 그 원리는 다음과 같다. 즉 단일상이 나타나는 경우 일반적으로 조성이 변함에 따라 격자 상수도 변하게 되어 그때의 상에 조사된 X-선 회절선의 위치도 변하게 된다. 그러나 두상이 공존하는 경우라면 합금의 조성이 변함에 따라 두상의 상대적량은 변하지만 각상의 조성에는 변함이 없다. 따라서 격자 상수에는 아무런 변화가 없으며 일정한 값을 가지게 된다. 이때 X-선의 회절양상은 2상 경계의 각각 조성을 가지는 각각의 상이 나타내는 2개의 회절 무늬를 겹쳐 놓은 것과 같다. 이와 같은 내용을 그림 3, 그림 4에 나타내었다.

그림 3은 임의의 합금계를 가정하여 그 온도-조성 상태도와 그에 대한 각상의 격자 상수-조성 도표를 나타내고 있다. 그림 3에서 단일상이 나타나는 구역에서는 성분 A에 성분 B가 첨가 되어짐에 따라 격자 상수가 증가하다가 2상 공존 구역에서는 일정하게 됨을 알 수 있으며 그 변곡점에서 2상경계가 존재하게 됨을 알 수 있다. 이때 상태도상에 나타나는 화학양론적 화합물 γ 는 A, B 어느 성분도 고용시키지 않으므로 γ 상이 나타나는 모든 합금계에서 그 격자 상수는 일정하다. 그림 4는 그림 3에서 보인 합금계에서의 ①~⑧

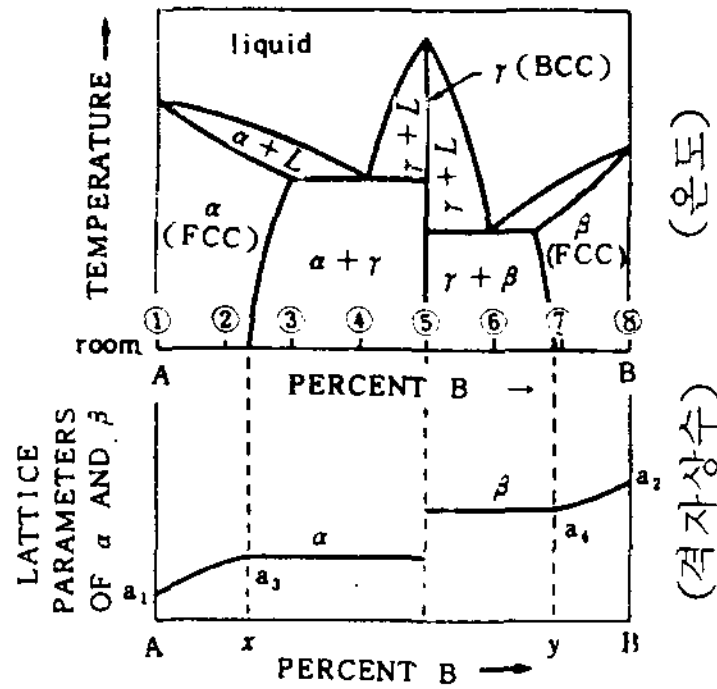


그림 3. 가상의 합금계의 상태도와 격자 상수의 변화

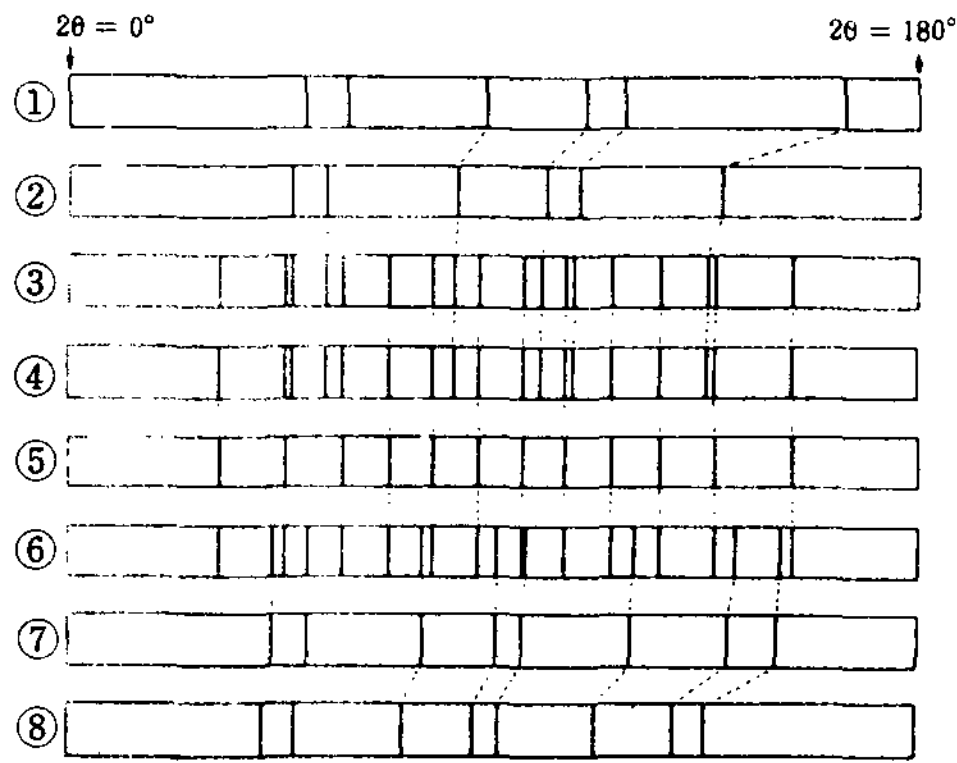


그림 4. 그림 3의 합금계에서 ①부터 ⑧까지 합금의 계산된 분말 회절 무늬

까지 합금 조성에서 계산된 회절 무늬를 표시하고 있으며 ①~⑧ 까지 각각의 경우는 다음 사실을 나타내고 있다. 즉,

- ① 순수한 A의 회절 무늬
- ② 성분 B와 거의 포화된 α상의 회절무늬(solid solution)
- ③ α상과 γ상의 회절 무늬를 겹친 상태의 회절 무늬. 이때 α상은 포화되었으며 최대 격자 상수 a_3 를 갖는다.
- ④ ③의 회절 무늬와 같고 회절 무늬의 강도만 다르다.
- ⑤ γ상의 회절 무늬
- ⑥ γ상과 최소 격자 상수 a_4 를 갖는 포화된 β상의 회절 무늬를 겹친 상태의 회절 무늬
- ⑦ a_4 보다 다소 큰 격자 상수를 갖는 순수한 B의 회절 무늬
- ⑧ 순수한 B의 회절 무늬

3. 기전력법(EMF method)

未知의 성분과 電池를 형성시킴으로써 기전력을 얻으며 이를 측정하여 분몰 Gibbs 자유에너지(partial molar Gibbs free energy)나 활동도(activity)와 같은 열역학적 함수를 측정하는 방법을 기전력법이라 한다. 이 방법을 이용할 경우 두가지 중요한 문제에 직면하게 되는데 그중 하나는 실험에 알맞는 電解質을 채택하는 것과 나머지는 이용되는 각 전극에서 가역적인 단일 전극 반응(single electrode process)이 일어나야만 된다는 것¹⁰⁾이다. 이에 따라 기전력법으로 상당히 많은 실험 장치가 알려져 있으나 전해질을 고체로 쓰느냐 또는 액체로 쓰느냐¹¹⁾에 따라 그 장치를 구별할 수 있다. 그리고 최근에는 점전극(point electrode)을 이용하여 전지를 형성시키는 장치¹³⁾도 소개되었다. 이러한 장치를 이용하여 전지의 기전력이 측정되었다면 다음 수식으로부터 반응의 Gibbs 자유 에너지를 구할 수 있다.

$$\Delta G = -ZFE$$

여기서, E는 기전력, Z는 전극 반응에 관계된 전자의 수이며 F는 Faraday 상수이다. 그림 5는

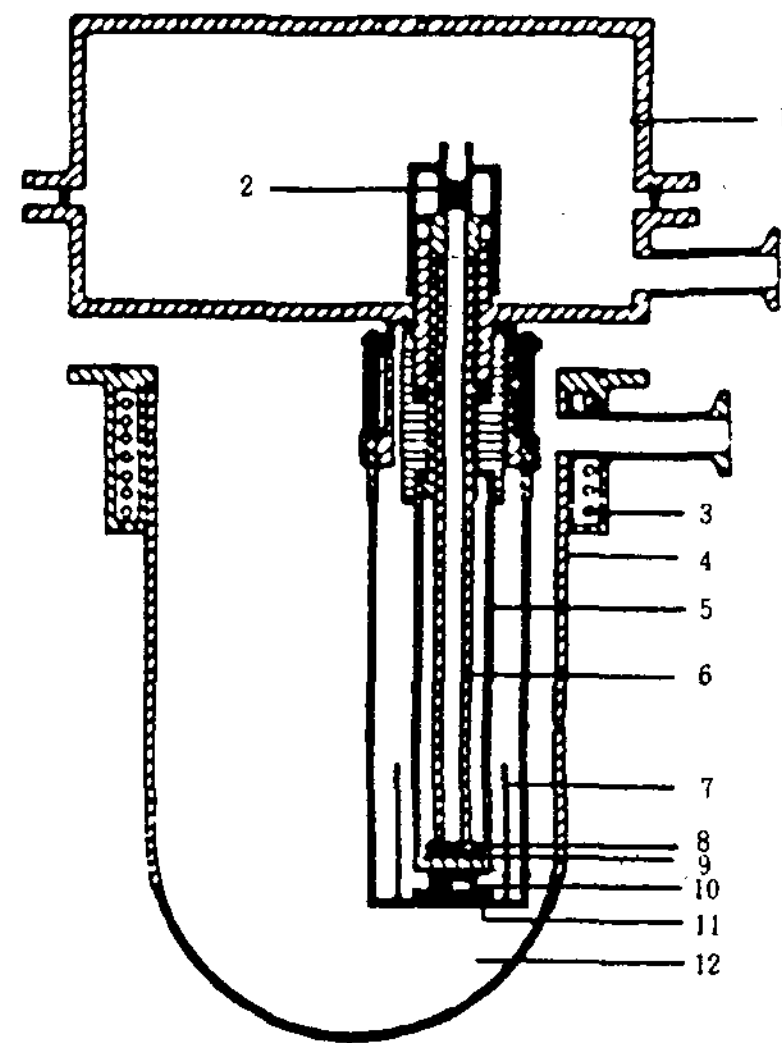


그림 5. 산소 이온을 함유하는 Galvanic 전지의 개략도

- 1) 내부 가스실 2) 압력계 3) 수냉 코일
- 4) 석영관 5) 전해질관 6) 알루미나관
- 7) Ni 차폐 8) pt와 접촉하는 전극
- 9) 전해질관 10) pt와 접촉하는 보조전극
- 11) 알루미나관 12) 외부 가스실

Ni + NiO | ThO₂ + Y₂O₃ | Cu - Sn alloy + SnO₂ | 형태
의 전지를 형성시켜 $\Delta\bar{G}_{Sn}$ 을 구하는 실험 장치의 개략
도이며 그림 6 은 실험 결과¹⁴⁾ 를 나타낸다.

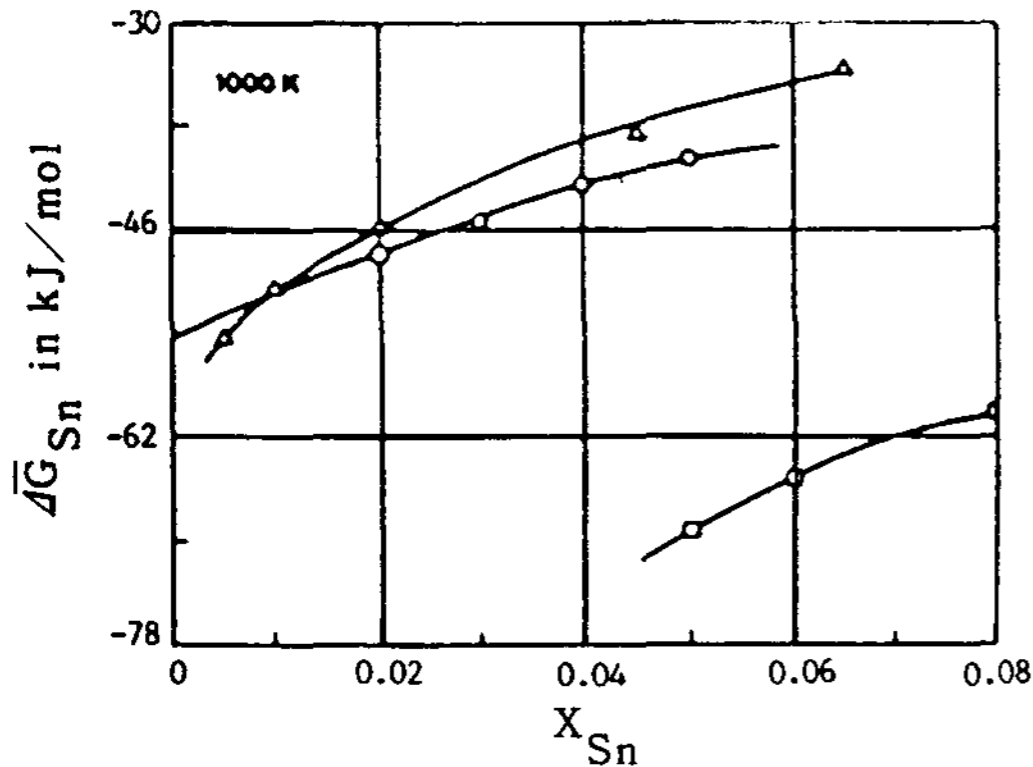


그림 6. Cu - Sn 고용체에서 주석의 분몰 Gibbs 자유에너지

4. 증기압법(Partial vapor pressure measurements)

물질의 증기압과 분몰 Gibbs 자유에너지의 관계는 다음과 같이 표시된다.

$$\Delta\bar{G}_i = RT \ln \frac{P_i}{P_i^0}$$

P_i^0 는 순수 금속 i 가 온도 T , 외계 압력 1기압하에서 나타내는 압력이다. 즉 일정한 온도와 1기압하에서 성분 A와 성분 B가 일정한 조성에서 합금이 되었을 때 성분 A의 분압 P_A 를 측정해낼 수만 있다면 윗 수식을 이용하여 $\Delta\bar{G}_A$ 를 구할 수 있게 된다. 결국 증기압법을 이용하여 필요한 열역학적 함수를 구해내려는 경우 각 성분의 분압을 정확하게 측정하는 것이 가장 중요하다. 그래서 보다 정확한 결과를 얻기 위한 방법들이 소개되어져 있으나 실험 장치가 비교적 간단하고 이해가 쉬운 F. Sommer의 장치¹⁵⁾ 를 간단히 설명하고자 한다.

그림 7은 실험 장치의 개략도이며 주로 시료의 무게 변화를 측정하기 위한 부분과 증기로된 시료를 凝縮시키기 위한 부분으로 이루어져 있으며, 실험 방법은 다음과 같다. 합금을 전자식 天秤에 매달아 긴 철관(iron tube)으로 둘러 싸인 도가니에 넣고 전체 실험 장치를 불활성 가스인 Ar으로 채웠으며 그 압력이 조절될수있게 하였다. 도가니 내의 시편은 승온될 수 있

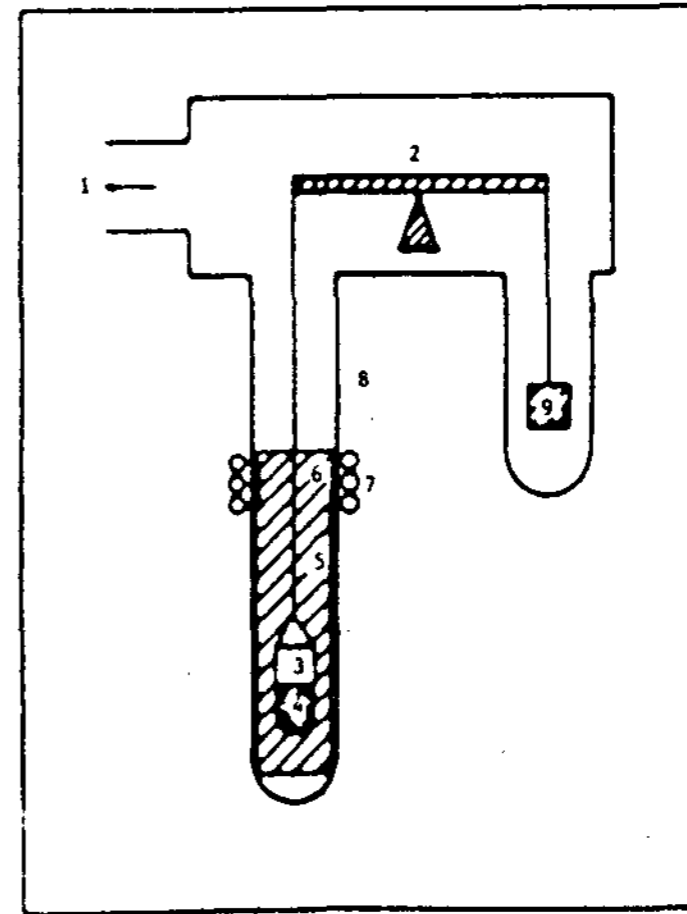


그림 7. F. Sommer의 방법에 따른 분압 측정 실험 장치의 개략도

- 1) 진공 펌프 2) 전자식 천평 3) 시료
- 4) 도가니 5) 철관
- 6) 철관 내에서의 응축물
- 7) 수냉 코일 8) 석영관 9) 평형추

도록 설계되었고 실험중 시편의 온도는 일정하게 유지되었다. 철관의 끝부분은 냉각될 수 있도록 하였고 아울러 시편의 무게 감소를 측정하였다. 이와 같은 실험을 통하여 시편이 2개의 성분으로 이루어졌다면 어느 온도에서 증기가 발생하게 될 것이고 이때 그 증기의 전체 압력은 두 성분의 부분 증기압의 합으로 나타난다. 이 혼합 증기는 냉각된 철관의 끝부분에서 응축되어 이 응축물을 化學 分析하여 각 성분의 분압을 측정한다. 그림 7의 실험 장치로 Mg-Sr 이원계에서 각 성분의 활동도를 측정하여 그 결과¹⁶⁾ 를 그림 8에 나타내었다.

5. 칼로리메타법(Calorimetry)

열량계(calorimeter)를 이용하여 생성열(heat of formation), 혼합열(heat of mixing), 변태열(heat of transition), 용해열(heat of melting)등을 측정할 수 있다. 최근에 2000°K 이상에서 사용할 수 있는 열량계가 고안되어 많이 사용¹⁷⁾되고 있으며 비교적 여러 종류의 열량계가 사용 목적에 맞게 製作되어 있다. 그러므로 일반적으로 1300°K 이하에서 사용되지만 비교적 많은 연구자들이 사용한 열량계의 구조와 작동원

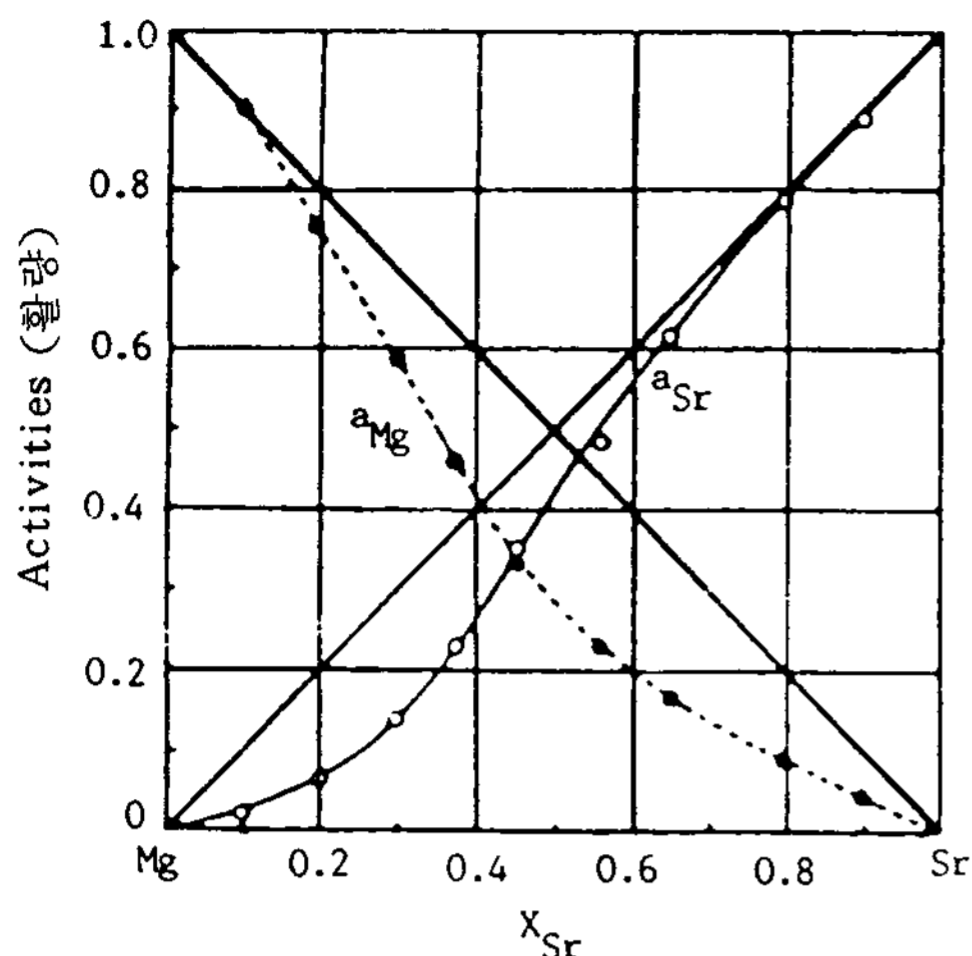


그림 8. 1030°K에서 F. Sommer의 방법으로 측정된 액체 Mg - Sr 합금계에서의 열역학적 활동도

리에 대하여 간단히 알아보면 다음과 같다. 그림 9는 이 열량계의 개략도¹⁸⁾이며 이 열량계는 다음과 같은 방법으로 혼합 엔탈피 뿐만 아니라 조성의 함수로서 엔탈피를 구할 수 있다. 즉 혼합 엔탈피값을 얻기 위

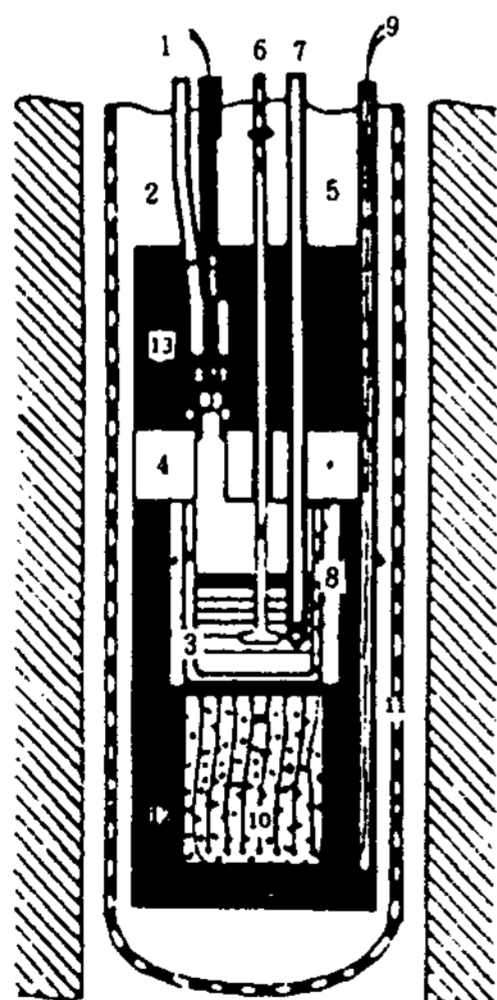


그림 9. G. Oehme가 고안한 혼합열과 용해열을 측정하기 위한 고온 열량계의 개략도

- 1) 장입관 2) 마개 3) 용해 도가니
- 4) 내화물질 고리 5) 열전대 보호관
- 6) 교반기 7) 반응관 8) 열 절연재
- 9) 측정관 10) 열전대 11) 외부관
- 12) 가열로 13) 열차단블록

해서 일정한 온도에서 일정 조성의 성분A의 용체를 성분B의 용체가 들어있는 도가니에 부어 혼합시킨다. 이때 각각의 용체가 균일한 온도를 유지하도록 하는 것이 중요하다. 두 용체를 혼합시킨 후 A-B합금이 가능하면 균일하고 빠르게 일어나도록 하기 위하여 용체를 저어준다. 이때 혼합되기 전과 혼합 후의 온도차가 熱電對를 통하여 온도의 함수로서 기록된다. 이와 같은 방법으로 얻어진 ΔT-Time 곡선의 밑면적이 구하고자 하는 혼합 엔탈피 ΔH의 값이 된다. 조성의 변화 Δx를 1at% 보다 적게 했을때는 다음식이 성립한다.

$$\frac{d\Delta H}{dx} \Big|_{(x_1 + \frac{\Delta x}{2})} = \frac{\Delta H_2 - \Delta H_1}{\Delta x}$$

(ΔH₂ - ΔH₁)은 조성이 다른 합금에서 혼합 엔탈피의 차이이다. 그림 10, 그림 11은 이 장치를 이용하여 G. Oehme and B. Predel이 구한 In - Sb계의 액상에서 측정된 dΔH/Δx와 ΔH-X Curve이다.¹⁸⁾

이상에서 상태도 결정을 위한 5가지 실험 방법에 대하여 간단히 記述하였다. 현재 대부분의 열역학적 실험은 위의 5가지 실험 방법중 하나가 채택되어 이루어지고 있는데 실험하고자 하는 온도, 측정하고자 하는 열역학적 함수, 시편의 물리화학적 성질에 따라 실험장치가 變形되고 改善되고 있다. 그 결과 활성이 강한 합금 또는 더 높은 온도에서도 실험이 가능하게 되었다.

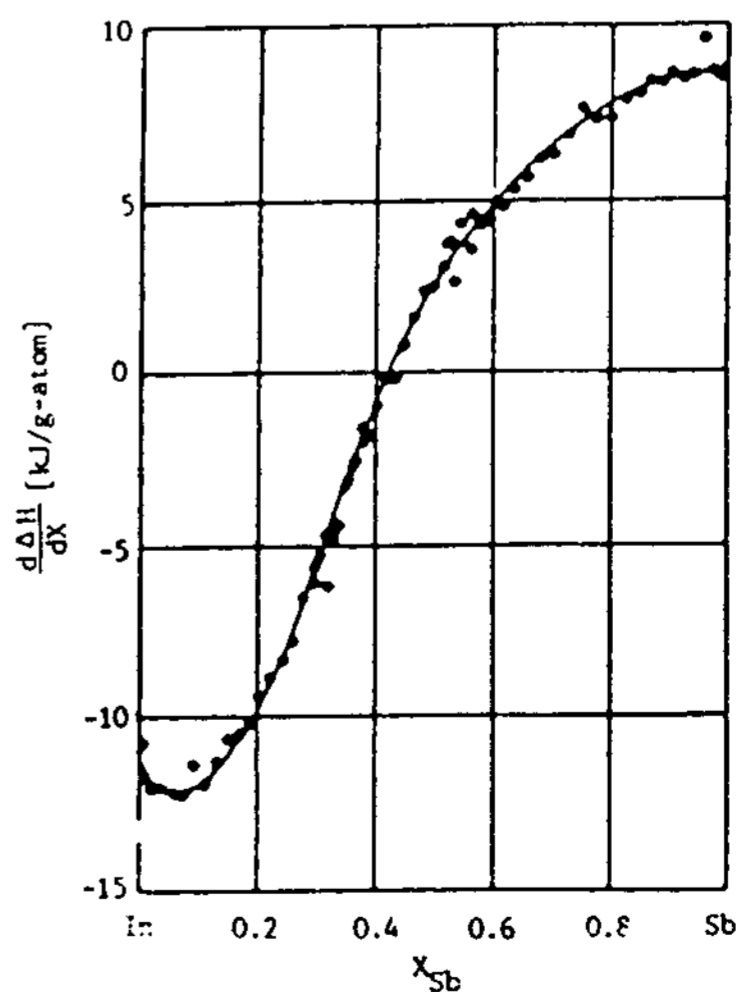


그림 10. 953°K에서의 액체 In - Sb 합금에 대한

$\frac{d\Delta H}{dx}$ - X곡선

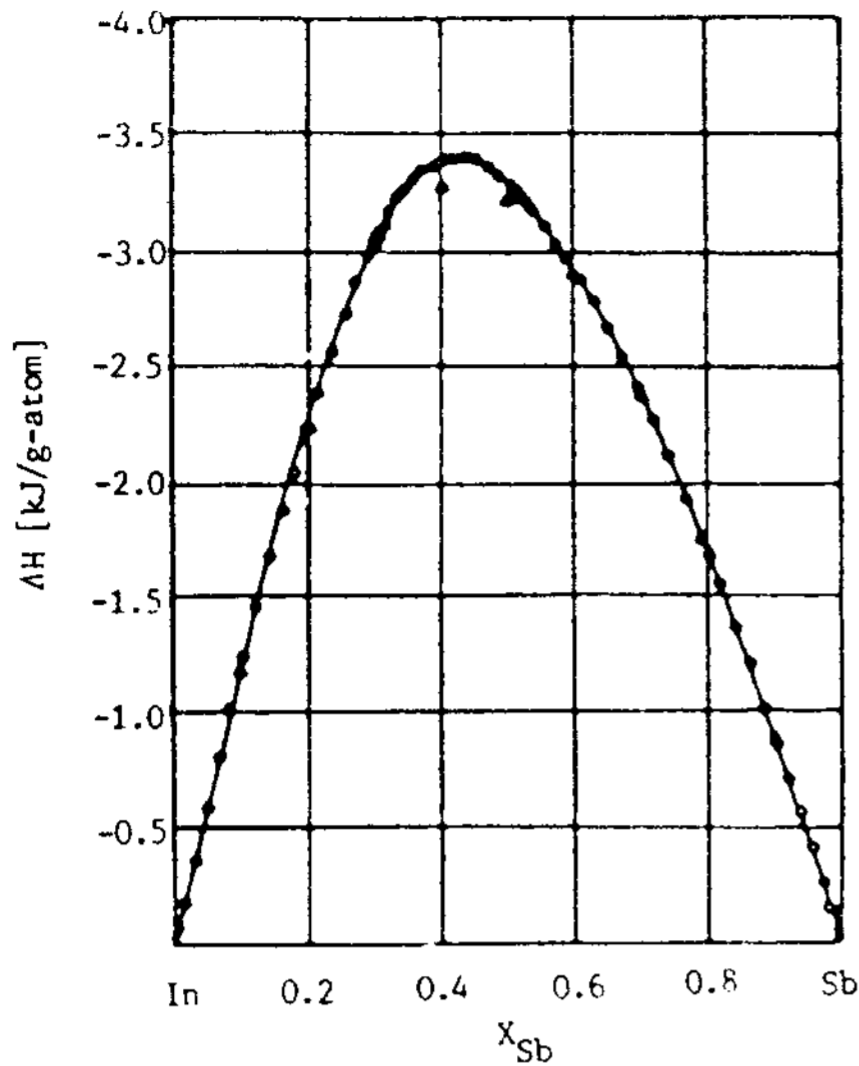


그림 11 . 953°K에서의 액체 In - Sb 합금에 대한 ΔH - X 곡선

참 고 문 헌

1. M. Hansen, K. Anderko: Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill Book Co., New York(1958)
2. R.P. Elliott: Constitution of Binary Alloys, First Suppl, McGraw-Hill Book Co., New York(1965)

3. F.A. Shunk: Constitution of Binary Alloys, 2nd Suppl, McGraw-Hill Book Co., New York(1968)
4. R. Hultgren, P.D. Desal, D.T. Hawkins, M. Gleiser, K.K. Kelly: Selected Values of Thermodynamic Properties of Binary Alloys, ASM, Metal Park Ohio.,(1973)
5. L. Kaufman, H. Berstein: Computer Calculation of Phase Diagram, New York Academic Press(1970)
6. 이 세 광: 박사학위 논문, 서울대학교(1986)
7. J.F. Counsell, E.B. Lees and P.J. Spencer: J. Metal.Sci, 58, 210(1971)
8. 조현기, 홍준표: 금속 공학 실험, 동명사(1979) 25
9. B.D. Cullity: Elements of X-Ray Diffraction, 2nd ed., Addison Wesley Publishing Co., (1978) 369
10. O. Kubaschewski, C.B. Alcock: Metallurgical Thermochemistry, 5th ed., Vol. 24, Pergamon Press, Oxford(1979)
11. R.A. Rapp, F. Maak; Acta Met, 10 (1962) 63
12. F. Sommer; Z. Metallkde, 70 (1979) 545
13. M. Notin, J. Hertz; CALPHAD, 6, 1 (1982) 49
14. F. Sommer, W. Balbach and B. Predel; Thermochem. Acta, 33 (1979) 119
15. F. Sommer; Z. Metallkde, 70 (1979) 545
16. F. Sommer; Z. Metallkde, 71 (1980) 120
17. M.G. Froberg, G. Betz; Arch. Eisenhüttenwes, 51(1980) 235
18. G. Oehme, B. Predel: Thermochem. Acta, 22 (1978) 267