

Chapter5

Phase Transformation

Part I

강의명: 기계재료공학 (MFA9009)

정영웅

창원대학교 신소재공학부

YJEONG@CHANGWON.AC.KR

연구실: #52-212 전화: 055-213-3694

HOME PAGE: [HTTP://YOUNGUNG.GITHUB.IO](http://youngung.github.io)

Recap

- Failure: occurs by three main mechanisms
 - Fracture
 - Fatigue
 - Creep
- Fractography
- Fracture (파괴)
 - Brittle fracture
 - Ductile fracture
 - DBTT
 - Basic Fracture mechanics and application to design problems
- Fatigue (피로)
 - Failure under stress far below YS, TS; Cyclic loading
- Creep (크리프)
 - Time dependent permanent deformation

Objectives and outlines

- 전형적인 고체의 상변태에서 시간과 상변태 분율을 나타낸 대략적 그래프 이해

서론

- 금속 재료가 널리 사용되는 이유중의 하나는 이들 재료가 가질 수 있는 기계적 특성의 폭이 넓고, 이러한 특성을 여러 방법에 의해 용이하게 구현할 수 있다는 점이다.
- 앞서 몇몇 강화기구(strengthening mechanism)에 대해 얘기했다.
- 금속의 기계적 특성들은 금속의 미세조직(microstructure) 특성에 의해 영향을 받는다.
- 단일상/2상 합금에서 미세조직의 변화는 상변태(phase transformation)를 수반한다.
- 고상(solid phase)의 상변태에 대한 기본 원리를 살피고, 고상상변태가 시간에 따라 발생하는 방식을 살펴볼 것이다.
- 다음으로 Fe-C 합금에서 생기는 two phase (2상) microstructure에 대해 알아보겠다.
- 그리고 특정 열처리 방식에 의해서 얻어지는 미세조직을 설명하는데 필요한 상태도에 대해 얘기하겠다.

Reviews

- 상 Phase
- 평형 상태의 상 Phases in equilibrium
- 상변태 Phase transformation
- Allotropic transformation
- 회복, 재결정, 결정립 성장 Recovery, Recrystallization and grain growth
- Gibb's phase rule
- Eutectoid, eutectic, peritectic reactions (invariant points)
- 준평형 상태의 상 Metastable phase (resulting from diffusionless transformation)

Introduction

- 미세조직(microstructure)은 기계적 성질(mechanical property)과 밀접한 관계
- 한 합금의 미세조직은 그 합금의 **상태도(phase diagram)**에 표현되는 다양한 정보를 활용하여 짐작 가능하다.
- 따라서, 상태도에 쓰여있는 정보들을 잘 이해하는 것이 중요.
- 상태도 (phase diagram)?
 - 온도(T), 압력(P), 조성(C)에 따라 달라지는 안정적인 상(phase)을 나타낸 도형 (diagram)
 - 주로 압력을 제외하고 (즉, 고정된 압력하에서) 온도와 조성에 따라 달라지는 물질의 '평형상'을 나타낸다.
- Terminology
 - 합금 (alloy)
 - **상 (phase): 물리적,화학적 성질이 균일한 계의 균질한 부분 (예: 설탕물)**
 - **평형 (equilibrium):** 시간에 따라 바뀌지 않고 유지 (상평형: 1개 이상 상이 존재하는 계의 평형; 시간에 따라 변하지 않는다.)
 - **성분 (component):** 합금을 구성하는 순금속이나 화합물 (예: 황동의 성분은 구리와 아연)
 - **계 (system):**
 - 1. 고려 대상 물질의 집합체;
 - 2. 합금의 조성에 관계없이 같은 성분 요소로 이루어진 합금 계열 (예: 다양한 구리와 아연의 비율로 이뤄진 황동)

Terminologies

Alloy (합금)

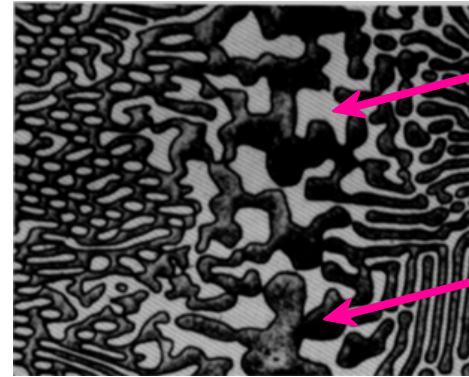
■ **Phase (상):** a region of space throughout which all physical and chemical properties of a material are essentially uniform.

■ Solid Solution (고용체)

- Solvent (용매)
- Solute (용질)

■ Component (구성 성분)

■ System (계)



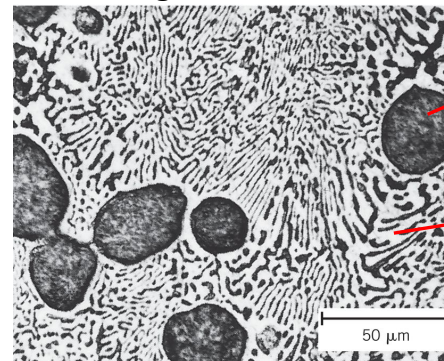
Aluminum-Copper Alloy

β (lighter phase)

α (darker phase)

Adapted from chapter-opening photograph, Chapter 9, Callister, Materials Science & Engineering: An Introduction, 3e.

P. 374, Fig. 11.16



α phase

β phase

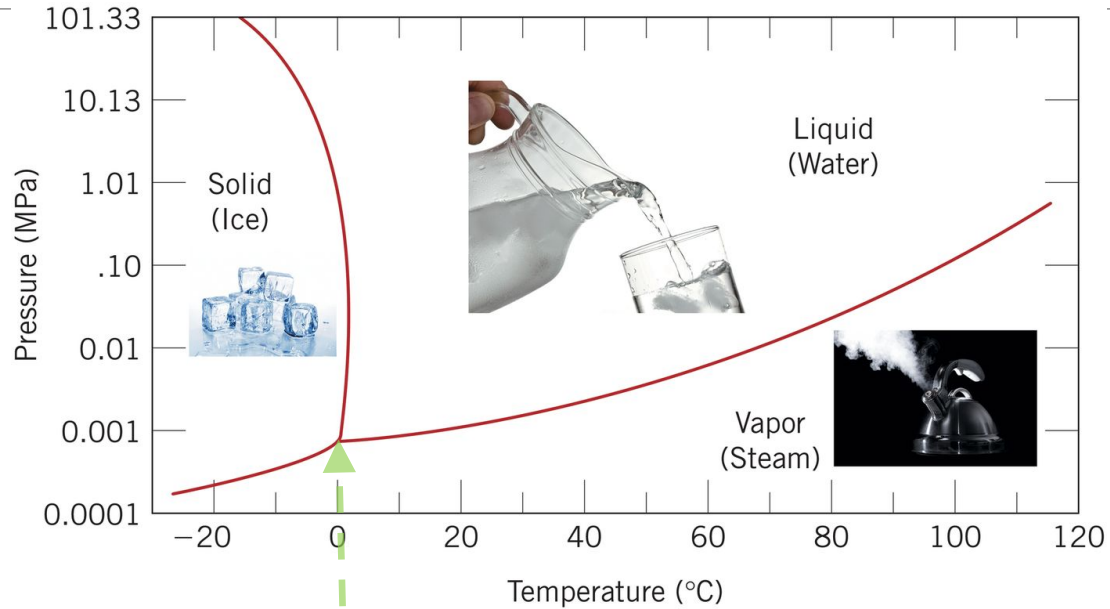
50 wt% Sn –
50 wt% Pb alloy

From Metals Handbook, Vol. 9, 9th edition, Metallography and Microstructures, 1985. Reproduced by permission of ASM International, Materials Park, OH.

예) 물의 상태도

단일 화합물로 이루어진 물은
압력(P), 온도(T)에 따라
평형상이 달라진다.

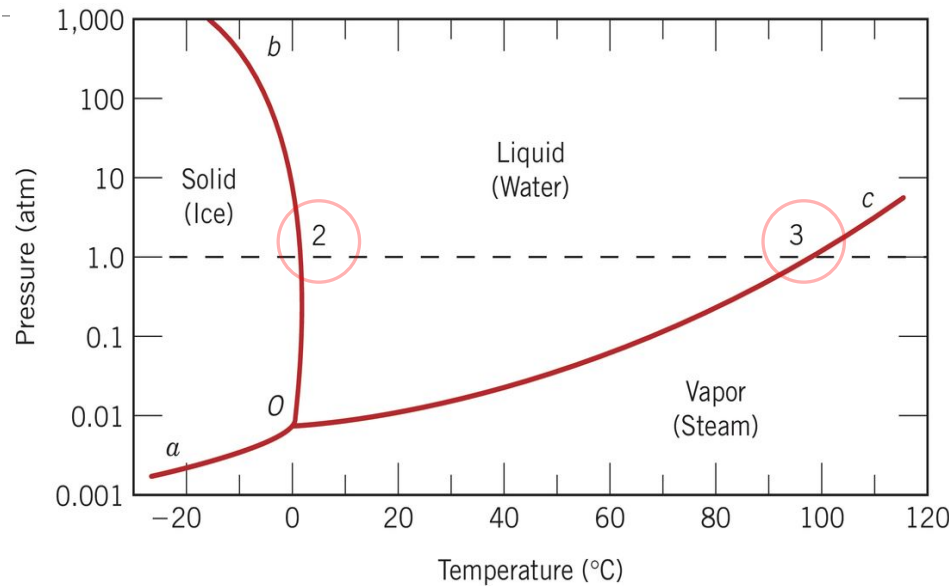
평형도 상의 경계(상단의
상태도에서는 붉은선으로 나타남)
내부의 지역에서는 하나의 상이
평형을 이룬다 (안정하다).
경계선(line)상에서는 두개의 상이
평형을 이룬다 - 두 상이 안정한
상태로 존재.



Photographs left to right: © AlexStar/iStockphoto, © Canbalci/iStockphoto, © IJzendoorn/iStockphoto.

그렇다면, 화살표가 가리키는
지점에서는 (triple point)?

단일 성분 (1원) 상태도; Unary Phase Diagram



- 대기압 조건에서 (at 1 atm), 물은 온도가 증가함에 따라, 얼음, 액체 상태 물, 그리고 기체 상태 물 (수증기)로 변한다.
- 왼쪽의 상태도에서 2와 3 지점은 각각 녹는 점(melting temperature)과 끓는 점(boiling temperature)을 뜻한다.

- 하나의 원소, 혹은 위와 같이 하나의 화합물 (H_2O)로만 이루어진 계 (system)의 경우에는 조성(화학조성; chemical composition)과 애초에 무관하다.
- 만약 합금이라면, 합금을 이루는 원소 (혹은 화합물) 간의 조성비(원소간의 비율; 분율)가 중요.

합금과 같이 두가지 (혹은 그 이상) 성분으로 이루어진 계의 경우에는?

성분 원소들의 비율(분율; 화학조성)이 중요 - 게다가, '상'의 기본 조건인 '균질성'을 만족하면서 **최대로 섞일 수 있는 한계**가 존재할 수 있다. (다음 슬라이드에서 더 다뤄보자)

Solubility limit (용해 한도)

설탕물의 경우

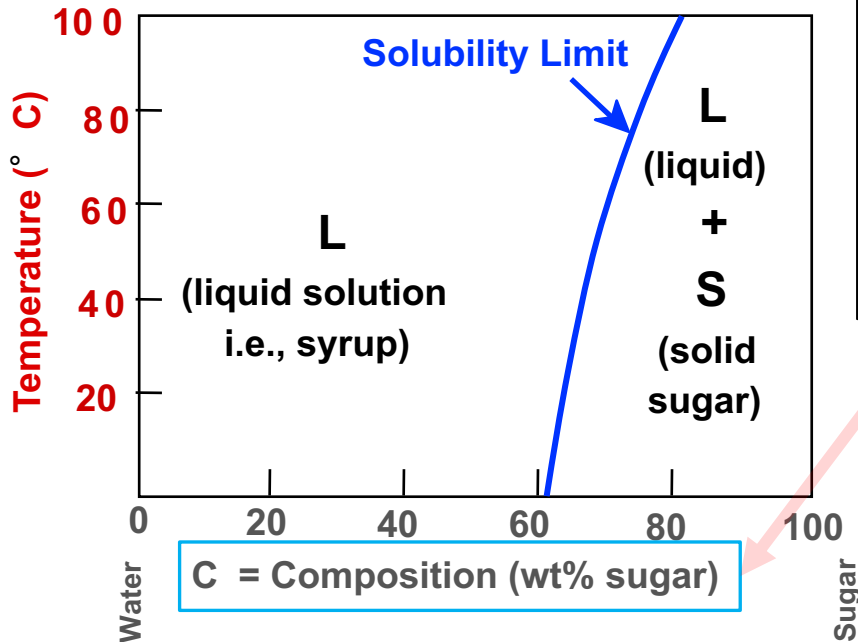
- 설탕물 속 설탕 화합물은 균질하게 용해된 상태
- 물: 용매 solvent; 설탕 화합물: 용질 solute
- 균질한 섞임; 성질이 균질하게 나타남. 따라서, 설탕물은 상(phase).

• 하지만 설탕 화합물이 물속에 무한히 용해될 수는 없다. 용해 한도(solubility limit)가 존재한다.

The ratio of solute to solvent also affects the phase stability.

Composition

Sugar/Water Phase Diagram



- 왼편의 phase diagram은 물과 설탕으로 이루어진 계의 온도 및 조성 따라 달라지는 평형상(혹은 안정상 stable phase)을 표현한다.
- 설탕의 목에 녹는 용해 한도는 온도에 따라 변한다.

Phase diagram

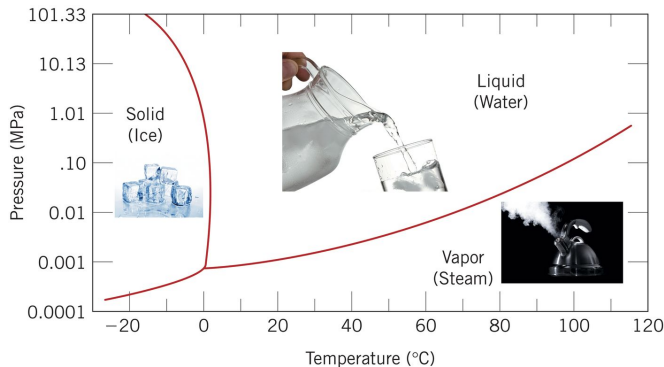
- (평형) 상태를 일컫는 다양한 용어:
 - Phase diagram
 - Equilibrium diagram
 - constitutional diagram

한 상(phase)의 안정도(degree of stability)는 다음 세 환경 변수에 영향을 받는다.

1) temperature; 2) pressure; and 3) composition

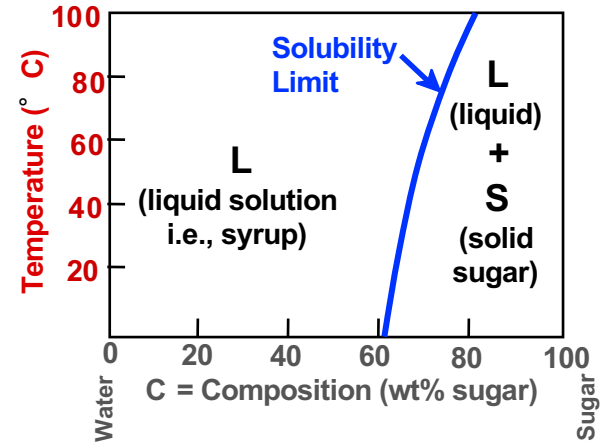
현 교과과정에서는, 이원계(binary system)로 한정된 상태도만 다룬다. 삼원계(tertiary system)는 여기서 다루기에 너무 복잡. 이원계 상태도는 주로, 고정된 압력에서 온도(T)와 조성(C)에 따라 바뀌는 안정한 상들을 표현한다.

At a fixed composition (pure water)



Photographs left to right: © AlexStar/Stockphoto, © Canbalci/Stockphoto, © Uzendoorn/Stockphoto.

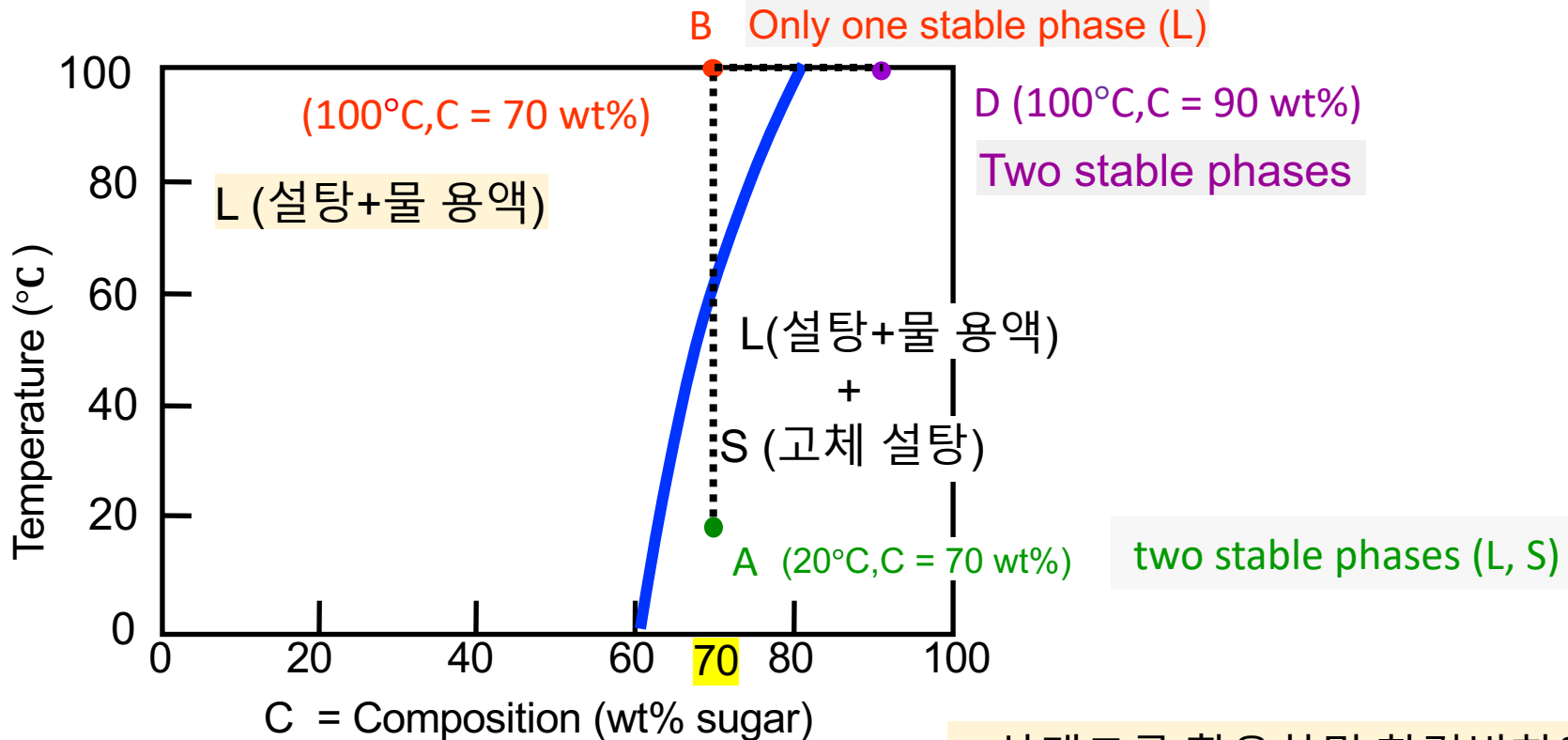
At a fixed pressure



Sugar/Water Phase Diagram

상태도의 활용 (binary system)

Water-sugar binary system



• (A → B) 온도 환경의 변화 → 안정상 수 변화

• (B → D) 조성의 변화 → 안정상 수 변화

상태도를 활용하면 환경변화에 따라 달라지는 안정상을 파악할 수 있다. (추가로 더 알 수 있는 정보들은 뒤에 따라오는 슬라이드에서 다루자)

Phase transformation and time; metastable

For metallic alloys we'll discuss, the time required for the changes between phase (phase transformation) is much slower than that of liquid system. For this reason, various **microstructures** can appear.

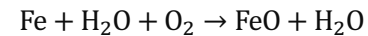
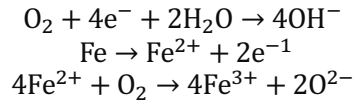
Sometimes, even if

$$G^A < G^B,$$

the rate of phase transformation ($B \rightarrow A$) can be very slower, so that it seems that it does not occur at all; it may take years. In that case, phase B is called '**metastable** (준평형)' under the given circumstances, since phase B hardly transform into A phase despite of the given condition $G^A < G^B$.

People can make use of such phases in their '**metastable**' conditions, which may come out from certain heat treatments. What is the metastable phase(s) that appears during the precipitate hardening? For metastable phases, in addition to temperature, pressure and composition, time is also an important factor. Non-equilibrium (metastable) phases is discussed in Chapter 12 (Fall semester).

Let's think about corrosion.



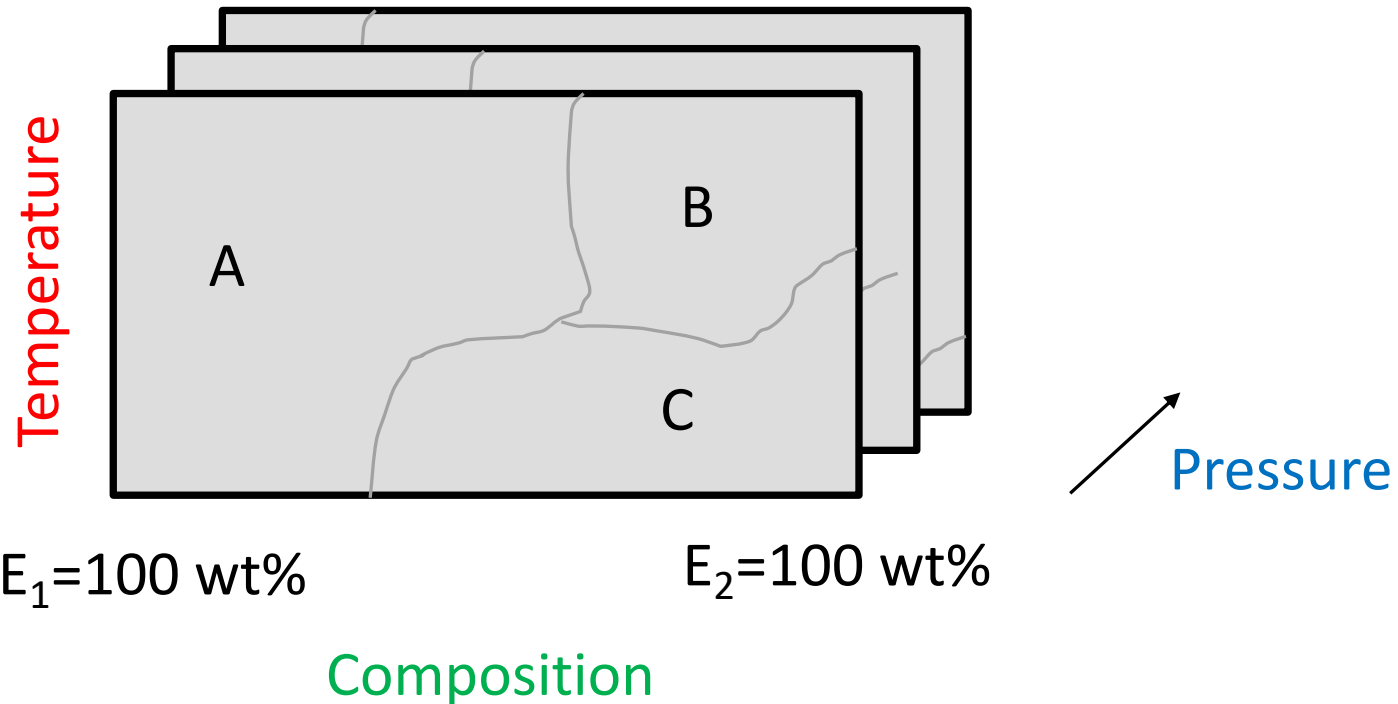
Corrosion is a slow process. The phase in equilibrium (rust) will eventually be produced but it usually takes years. We make use of the metastable steel (or iron) phase meanwhile.



Binary phase diagram (이원 상태도)

Binary phase diagram: phase diagram for a system that consists of **two** elements (let's call them E_1 and E_2 , respectively.)

Phase stability depends on **temperature**, **pressure**, **composition**.

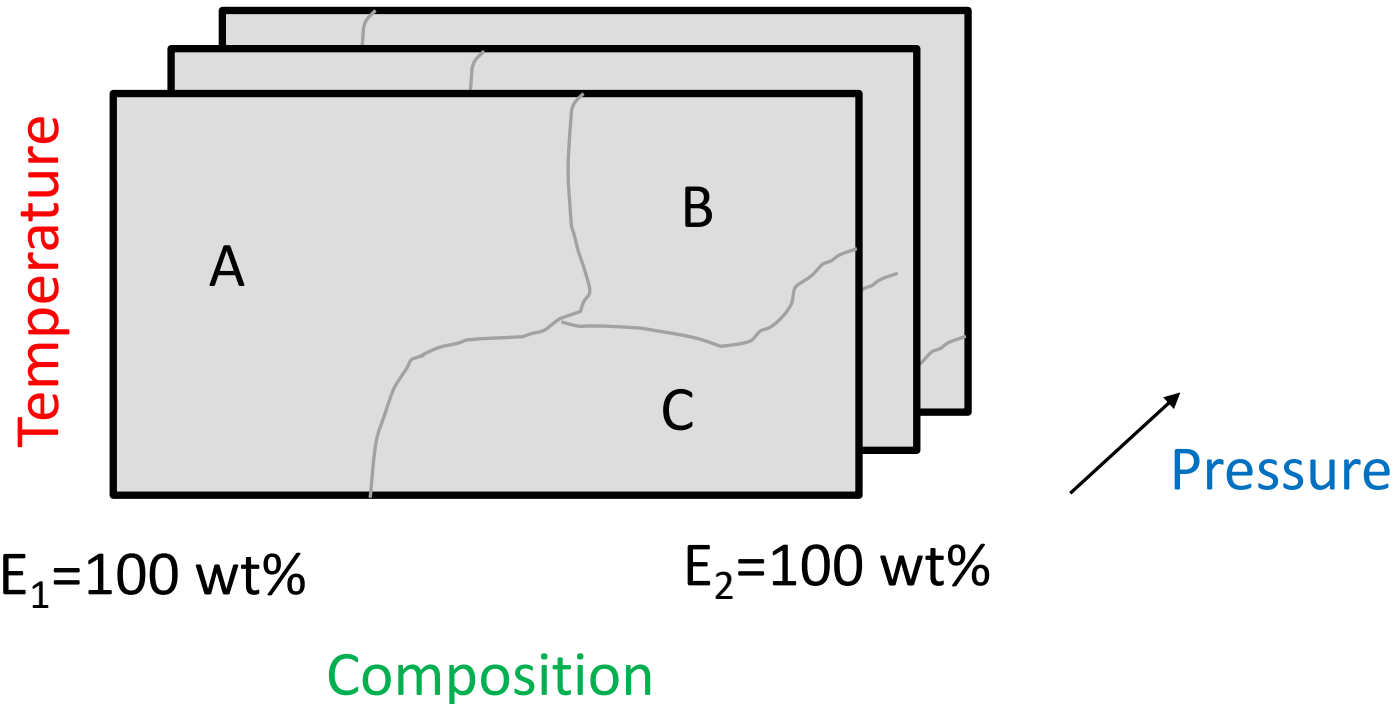


Binary phase diagram is usually refers to the one at a fixed pressure (under 1 atm = atmospheric pressure)

Binary phase diagram (이원 상태도)

Binary phase diagram: phase diagram for a system that consists of **two** elements (let's call them E_1 and E_2 , respectively.)

Phase stability depends on **temperature**, **pressure**, **composition**.

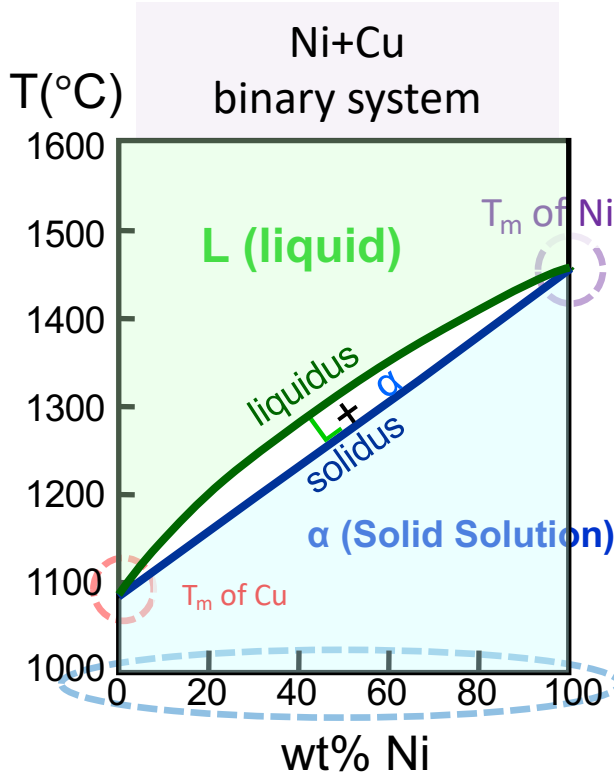


Binary phase diagram is usually refers to the one at a fixed pressure (under 1 atm = atmospheric pressure)

Cu-Ni binary isomorphous phase diagram

2원 전용고용체계; Binary **isomorphous** system

Isomorphous means complete solubility of one component to another



3 different regions: L, L+α, α

- L Phase: Liquidus solution; mixture of nickel and copper.
- α Phase: Solid solution in FCC structure.
Substitutional solid solution of Ni+Cu.
- L+ α: both L and α phases exist.

Important notes:

Both Ni and Cu have FCC structure in their pure compositions: **Atomic radius**, **electronegativities** and **valence electrons** are similar. **Hume-Rothery rule – conditions for substitutional solid solution. (p 159).**

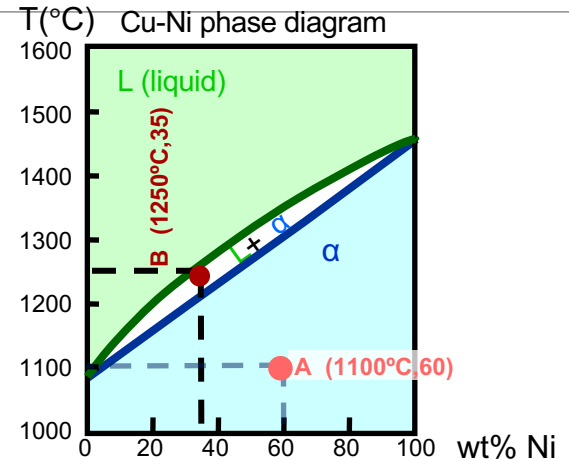
α phase (solid or liquid -solution) is possible at any composition (isomorphous)

Naming convention (nomenclature):

1. Greek letters (such as α , β , γ) are used for solid phases. Alphabet L stands for the liquid phase.
2. Boundary separating L and L + α is termed the **liquidus line** (액상선)
3. Likewise, the **solidus line** (고상선) is the boundary between α and L + α

Information in phase diagram

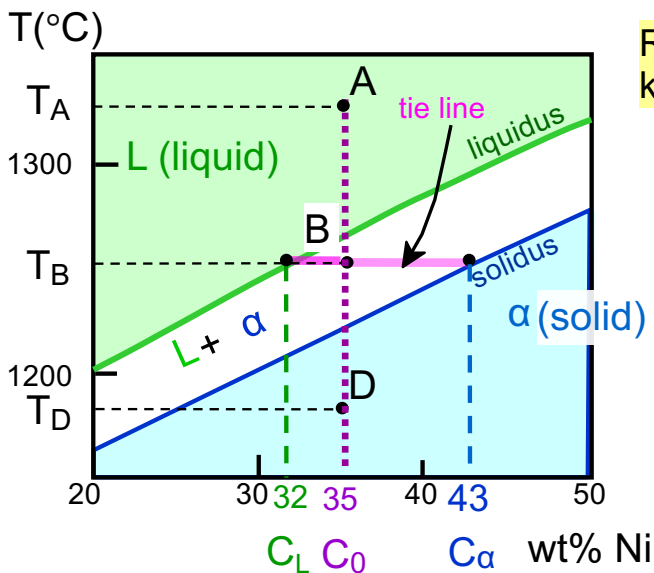
Rule 1: If we know T and C_0 (좌표점 coordinates of in phase diagram), then we know which phase(s) is (are) present.



• Examples:

A(1100°C, 60 wt% Ni): 1 phase: α

B(1250°C, 35 wt% Ni): 2 phases: L + α



Rule 2: If we know T and C_0 (좌표점 coordinates of in phase diagram), we know the composition of each phase (determination of phase composition)

For a fixed composition (C_0) for the entire system, there are cases that multiple phases may exist (such as L+ α region). Each L and α phase may have different chemical compositions of Cu in Ni (or vice versa). The phase diagram can help you figure the chemical composition of each phase.

At A (T_A, C_0): L in C_0

At B (T_B, C_0): L in C_L + α in C_α

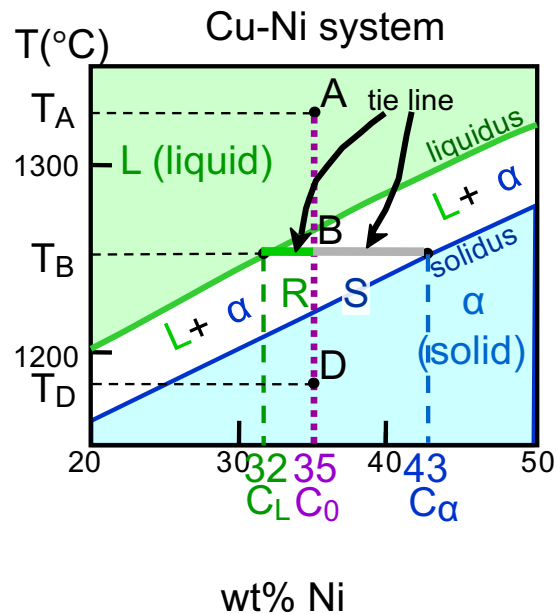
At D (T_D, C_0): α in C_0

Information in phase diagram

Rule 1: If we know T and C_0 (좌표점 coordinates of in phase diagram), then we know **which phase(s) is (are) present**.

Rule 2: If we know T and C_0 (좌표점 coordinates of in phase diagram), we know **the composition of each phase**.

Rule 3: If we know T and C_0 (좌표점 coordinates of in phase diagram), then we know the **weight fraction** of each phase (phase fraction).



For a fixed composition (C_0) for the entire system; there are cases that multiple phases may exist (such as $L+\alpha$ region); Each L and α phase may exist in different amounts.

At A (T_A, C_0): Only liquid phase exist, thus $W_L = 1, W_{\alpha} = 0$

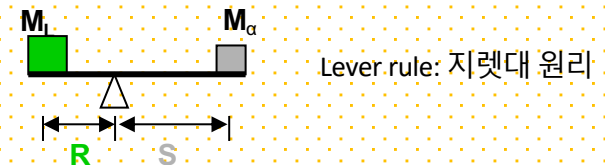
At D (T_D, C_0): Only solid (α) exist, thus $W_L = 0, W_{\alpha} = 1$

At B (T_B, C_0): Mixture of L and α ; We use the **lever rule** (or inverse lever rule).

1. Draw the tie line
2. Indicate the chemical composite for the entire system (i.e., C_0)
3. Find the distances from (C_0, T_B) to liquidus and solidus lines, respectively. (R and S)
4. Apply the lever rule:

$$W_L = \frac{S}{R+S} = \frac{43-35}{43-32} \approx 0.73 \text{ wt\%}$$

$$W_{\alpha} = \frac{R}{R+S} \approx 0.27 \text{ wt\%}$$



* Notice that the unit; The unit used in the phase diagram is the unit of the obtained weight fraction.

Convert wgt. fraction to vol. fraction

For a binary system with α and β solid phases, one might want to know the volume fraction rather than 'weight' fraction.

$$f_{\alpha} = \frac{V_{\alpha}}{V_{\alpha} + V_{\beta}}$$

Can you obtain this from w_{α} ?

Yes, but I need to know the density

v_{α} and v_{β} are volumes of α and β phase, respectively.

$$\text{Density} = \frac{\text{weight (mass)}}{\text{volume}}$$

$$f_{\alpha} = \frac{v_{\alpha}}{v_{\alpha} + v_{\beta}} = \frac{\frac{W_{\alpha}}{\rho_{\alpha}}}{\frac{W_{\alpha}}{\rho_{\alpha}} + \frac{W_{\beta}}{\rho_{\beta}}}$$

If you multiply $\rho_{\alpha}\rho_{\beta}$ on denominator (분모) and numerator (분자)

$$f_{\alpha} = \frac{W_{\alpha}\rho_{\beta}}{W_{\alpha}\rho_{\beta} + W_{\beta}\rho_{\alpha}}$$

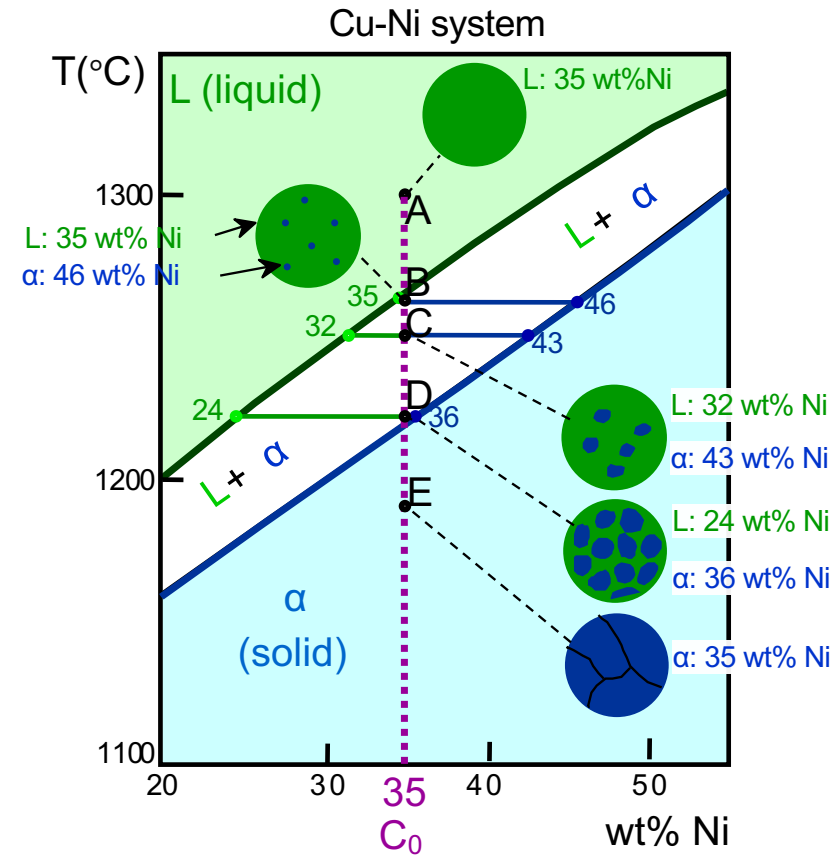
The inverse relationship of the above is:

$$W_{\alpha} = \frac{m_{\alpha}}{m_{\alpha} + m_{\beta}} = \frac{f_{\alpha}\rho_{\alpha}}{f_{\alpha}\rho_{\alpha} + f_{\beta}\rho_{\beta}}$$

Isomorphous alloy and its microstructure (equilibrium cooling – no time required for phase transformation)

- L+ α of sugar-water system, α particles will accumulate in the bottom due to gravity and density difference.
- In the absence of gravity? (Or no density difference between L and α)

	Rule 1 (stable phase?)	Rule 2 (Comp. of each phase)	Rule 3 (Phase fraction)
A	L	$C_L = 35 \text{ wt\% Ni}$	$W_L = 100\%$ $W_\alpha = 0\%$
B	L+ α	$C_L = 35 \text{ wt\% Ni}$ $C_\alpha = 46 \text{ wt\% Ni}$	$W_L = \frac{46 - 35}{46 - 35} \times 100\%$ $W_\alpha = \frac{35 - 35}{46 - 35} \times 100\%$
C	L+ α	$C_L = 32 \text{ wt\% Ni}$ $C_\alpha = 43 \text{ wt\% Ni}$	$W_L = ?$ $W_\alpha = ?$
D	L+ α	$C_L = 24 \text{ wt\% Ni}$ $C_\alpha = 36 \text{ wt\% Ni}$	$W_L = ?$ $W_\alpha = ?$
E	α	$C_\alpha = 35 \text{ wt\% Ni}$	$W_L = 0\%$ $W_\alpha = 100\%$



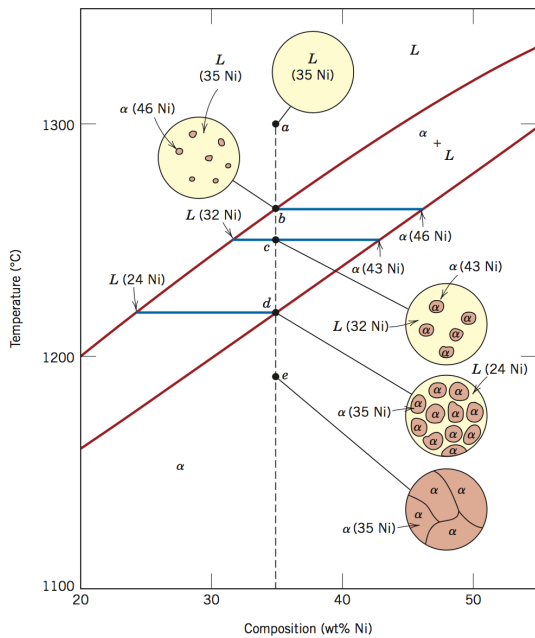
Isomorphous alloy and its microstructure (non-equilibrium cooling – time required for phase transformation)

Phase diagram does not have information of how much time is required for phase-transformation.

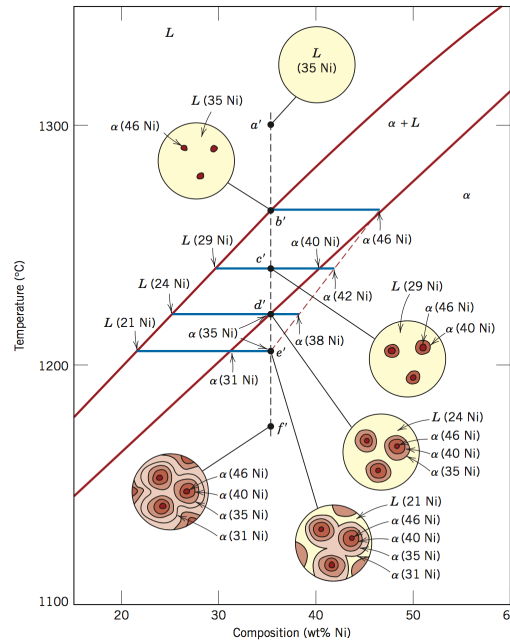
The equilibrium cooling should be extremely slow to allow the transformation to start and complete – for chemical composition of solid α change, a certain flux of Ni should **diffuse** from α to the remaining L in the $\alpha+L$ region during cooling.

In practice, non-equilibrium cooling is observed with a reasonable cooling rate.

The time required for transformation can be compensated by **super-cooling** or **super saturation**.



(a) Eq. Cooling



(b) non-eq. Cooling

Why?

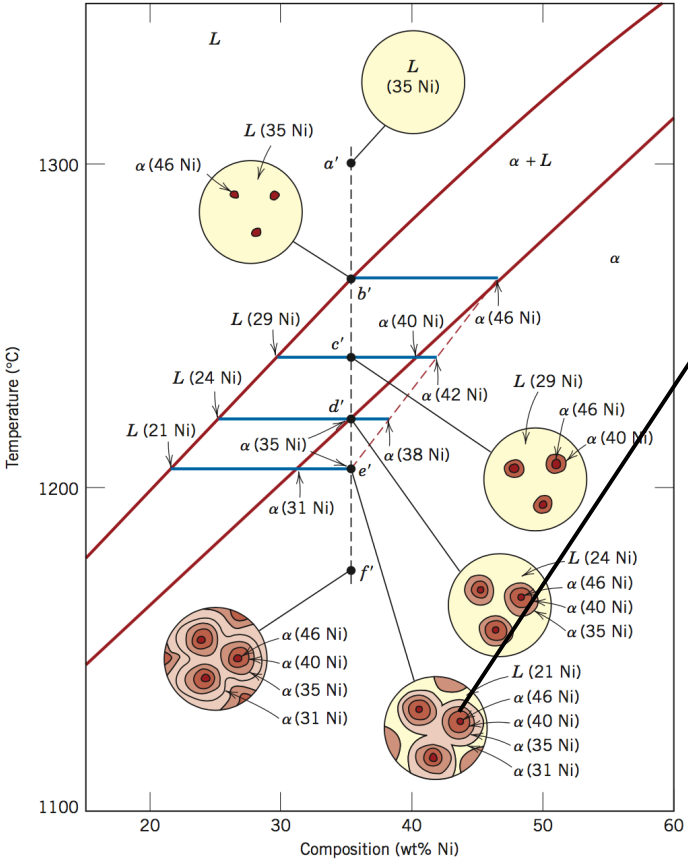
Diffusional process is involved in the transformation.

Note that diffusional process is time- and temperature-dependent.

As a result, after the cooling, the microstructure obtained by non-equilibrium cooling is not 'homogeneous' in terms of its chemical composition.

But if you let enough of time elapsed, you'll see the microstructure shown in (a).

Isomorphous alloy and its microstructure (non-equilibrium cooling –time required for phase transformation)



Cored structure; gradient of concentration;

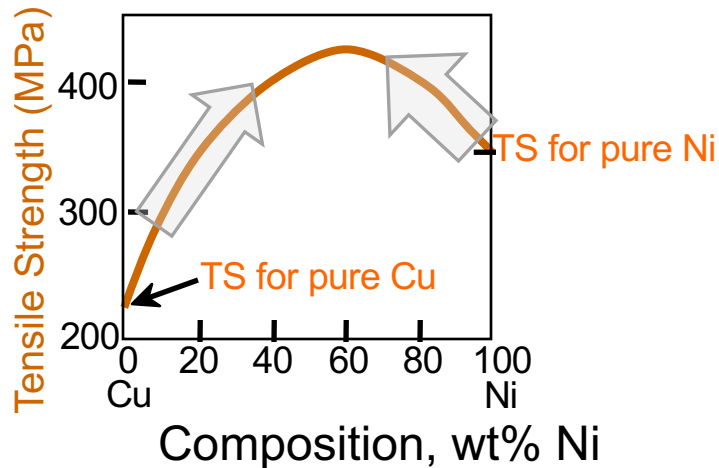
If this microstructure is unwanted, how can we make the grains homogeneous in terms of their chemical composition?

A: heat-treatment to help diffusion of Ni/Cu. This heat-treatment will produce chemically homogeneous grains.

Mechanical property of isomorphous Cu-Ni system

- Effect of solid solution strengthening on:

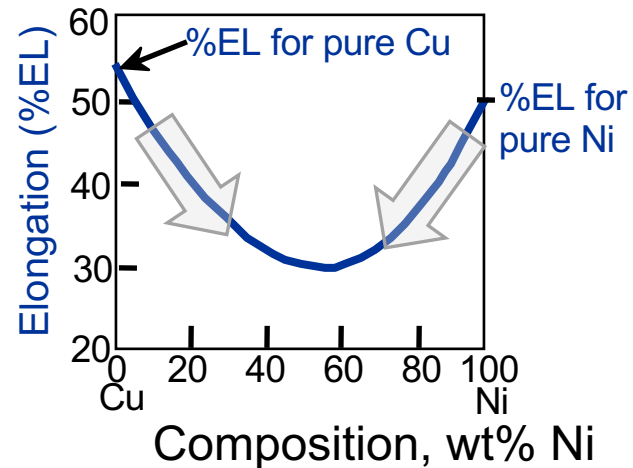
-- Tensile strength (TS)



Adapted from Fig. 11.5(a),
Callister & Rethwisch 9e.

Solid-solution
hardening

-- Ductility (%EL)

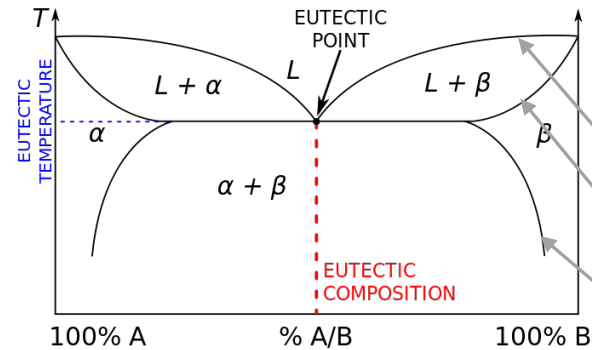


Adapted from Fig. 11.5(b),
Callister & Rethwisch 9e.

Ductility decreases as
strengthening increases

Binary eutectic systems

The term “Eutectic” means, easy melting.



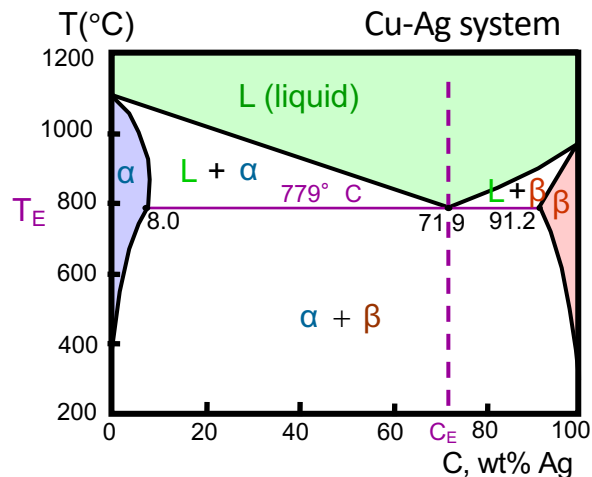
The ‘melting’ temperature of $\alpha + \beta$ mixture is lower than that of pure α and pure β . That means, by mixing with foreign species, the melting becomes easier (eutectic).

Liquidus line

Solidus line

Solvus line

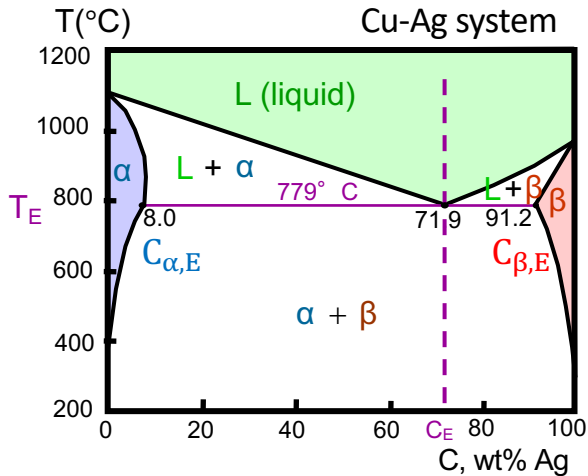
Image from Wikipedia



Characteristics of this binary eutectic systems:

- 1) three regions where a single phase is present (L, α solid-solution; β solid-solution)
- 2) α phase is a solid-solution rich in copper; silver as solute; FCC structure
- 3) β phase is also a solid-solution but rich in silver; copper as solute; FCC
- 4) Solubility of each solid-solution is reducing in $T < T_E$
- 5) Three regions where two phases are co-existent: $L + \alpha$; $L + \beta$; $\alpha + \beta$

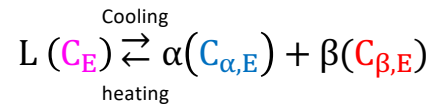
Binary eutectic systems



Along the liquidus line between L and L+ α , addition of solute (silver) decreases the melting temperature, where α phase completely melts to L.

The same applies to the liquidus line between L and L+ β ; Adding more solutes (Cu) will reduce the melting temperature of β solution.

These two liquidus lines meet each other at a certain point, an invariant point of fixed C and T values (eutectic point).



Reaction eq. at the eutectic point

C_E : Eutectic (chemical) composition

T_E : Eutectic temperature (horizontal line T_E : eutectic isotherm; 공정 등온선)

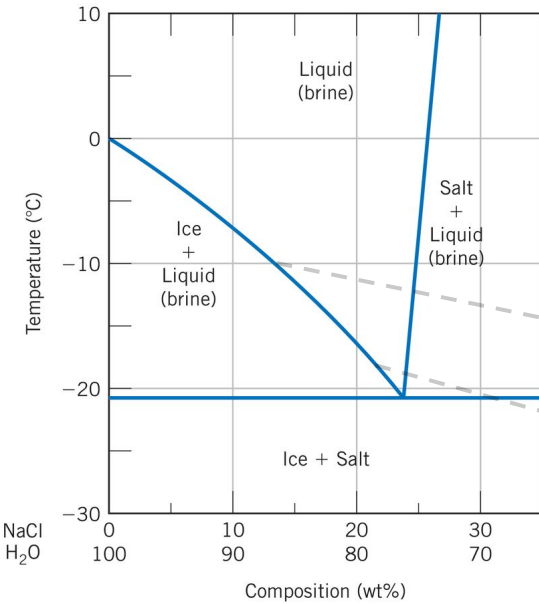
$C_{\alpha,E}$: Eutectic composition of α

$C_{\beta,E}$: Eutectic composition of β

Can you point out where (α , β and L) are co-existing?

Invariant point (T,C are fixed)

Other binary eutectic systems



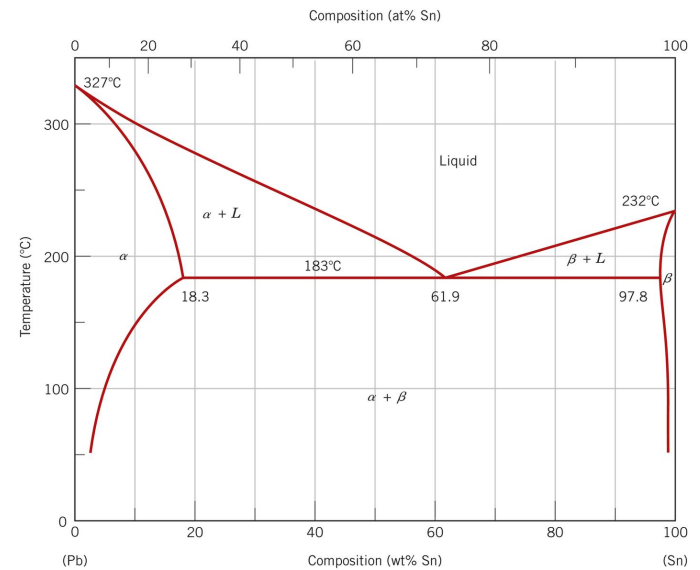
얼음+소금: 어는점 내림

용해한도의 온도의존

Can you point out where is the pure **ice**?
Can you point out where is the pure **salt**?

얼음에 소금을 뿌려 녹는점을 낮춘다.

Pb + Sn (납+주석) binary eutectic system



Adapted from Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd edition, Vol. 3, T. B. Massalski (Editor-in-Chief), 1990. Reprinted by permission of ASM International, Materials Park, OH.

납땜 (60 wt% Sn – 40 wt% Pb) 저융점 납땜 재료로 널리 쓰인다.

*brine: 소금물

Ex1

- For a 40 wt% Sn-60 wt% Pb alloy at 150° C, determine:
(1st rule) the phases present

Answer: $\alpha + \beta$

(2nd rule) the phase compositions

Answer: $C_{\alpha} = 11 \text{ wt\% Sn}$

$C_{\beta} = 99 \text{ wt\% Sn}$

(3rd rule) the relative amount of each phase

Answer:

$$W_{\alpha} = \frac{S}{R+S} = \frac{C_{\beta} - C_0}{C_{\beta} - C_{\alpha}}$$
$$= \frac{99 - 40}{99 - 11} = \frac{59}{88} = 0.67$$

$$W_{\beta} = \frac{R}{R+S} = \frac{C_0 - C_{\alpha}}{C_{\beta} - C_{\alpha}}$$
$$= \frac{40 - 11}{99 - 11} = \frac{29}{88} = 0.33$$

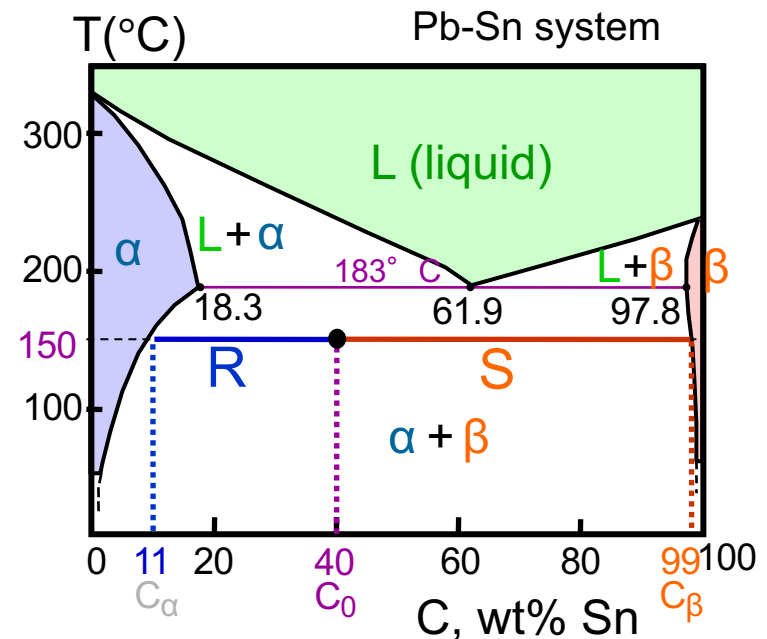


Fig. 11.7, Callister & Rethwisch 9e.
[Adapted from Binary Alloy Phase Diagrams,
2nd edition, Vol. 3, T. B. Massalski (Editor-in-
Chief), 1990. Reprinted by permission of ASM
International, Materials Park, OH.]

Three rules for binary eutectic system Ex2

- For a 40 wt% Sn-60 wt% Pb alloy at 220° C, determine:
(1st rule) the phases present:

Answer: L+ α

(2nd rule) the phase compositions

Answer: $C_{\alpha} = 17$ wt% Sn
 $C_L = 46$ wt% Sn

(3rd rule) the relative amount of each phase

Answer:

$$W_{\alpha} = \frac{C_L - C_0}{C_L - C_{\alpha}} = \frac{46 - 40}{46 - 17}$$
$$= \frac{6}{29} = 0.21$$

$$W_L = \frac{C_0 - C_{\alpha}}{C_L - C_{\alpha}} = \frac{23}{29} = 0.79$$

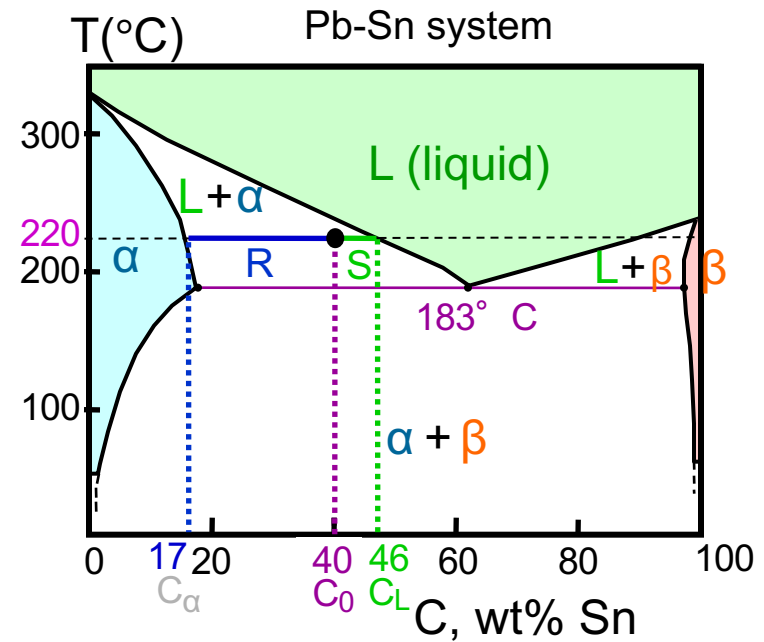
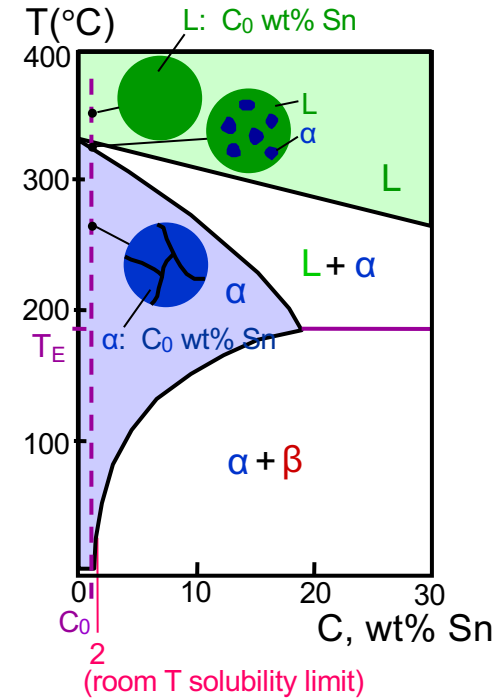
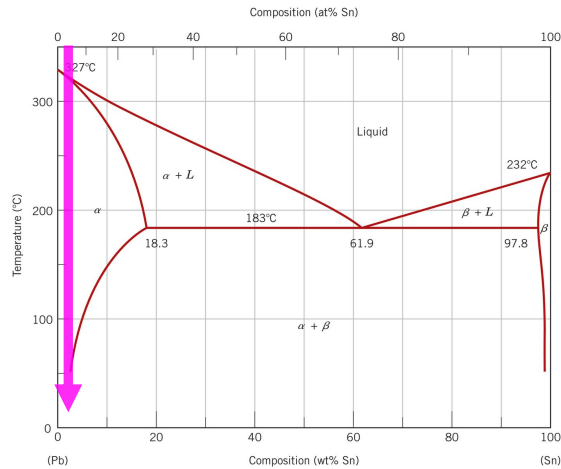


Fig. 11.7, Callister & Rethwisch 9e. [Adapted from Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd edition, Vol. 3, T. B. Massalski (Editor-in-Chief), 1990. Reprinted by permission of ASM International, Materials Park, OH.]

Microstructure in binary eutectic systems #1

Microstructure develops during 'cooling' from liquid state to solid. We'll examine three cooling cases that start with different compositions.

- Case 1: For alloys for which $C_0 < 2 \text{ wt\% Sn}$
- Case 2: For alloys for which $2 \text{ wt\% Sn} < C_0 < 18.3 \text{ wt\% Sn}$
- Case 3: For alloys for which $C_0 = 61.9 \text{ wt\% Sn} = C_E$
- Case 4: For alloys for which $18.3 \text{ wt\% Sn} < C_0 < 61.9 \text{ wt\% Sn}$



- Result: microstructure at room temperature -- polycrystalline with grains of α phase having composition C_0

Fig. 11.10, Callister & Rethwisch 9e.

Microstructure in binary eutectic systems #2

Microstructure develops during 'cooling' from liquid state to solid. We'll examine three cooling cases that start with different compositions.

Case 1: For alloys for which

$$C_0 < 2 \text{ wt\% Sn}$$

Case 2: For alloys for which

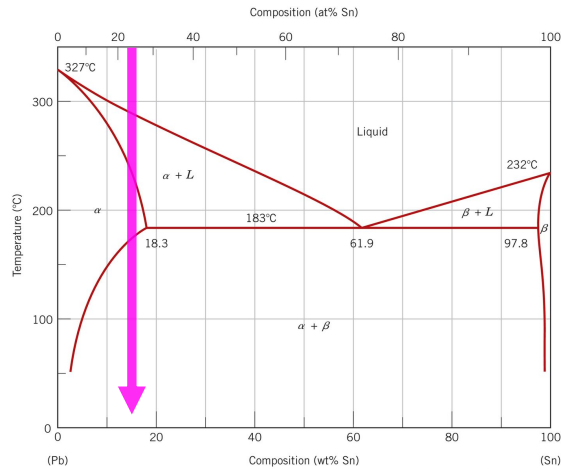
$$2 \text{ wt\% Sn} < C_0 < 18.3 \text{ wt\% Sn}$$

Case 3: For alloys for which

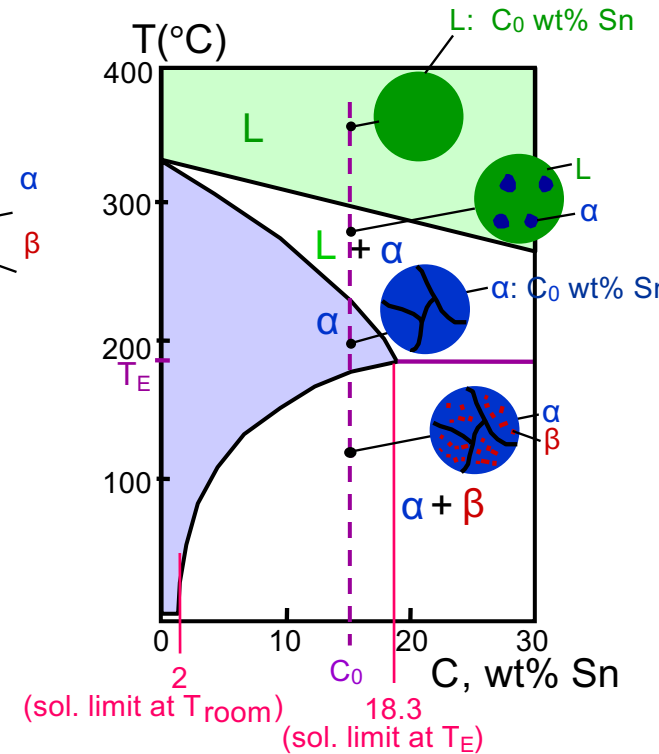
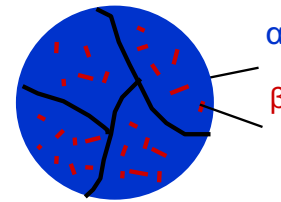
$$C_0 = 61.9 \text{ wt\% Sn} = C_E$$

Case 4: For alloys for which

$$18.3 \text{ wt\% Sn} < C_0 < 61.9 \text{ wt\% Sn}$$



Adapted from Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd edition, Vol. 3, T. B. Massalski (Editor-in-Chief), 1990. Reprinted by permission of ASM International, Materials Park, OH.

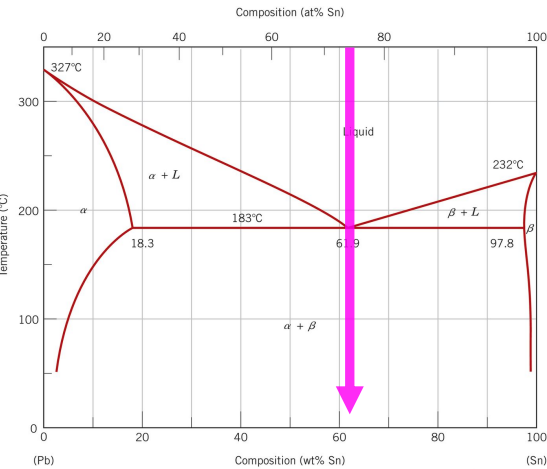


- Result: microstructure at room temperature (in $\alpha + \beta$ range)
 - polycrystalline with α grains and small β -phase particles

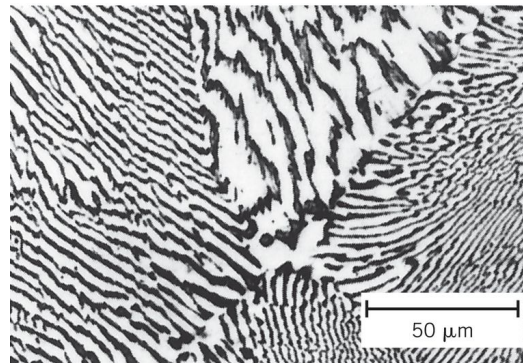
Microstructure in binary eutectic systems #3-1

Microstructure develops during 'cooling' from liquid state to solid. We'll examine three cooling cases that start with different compositions.

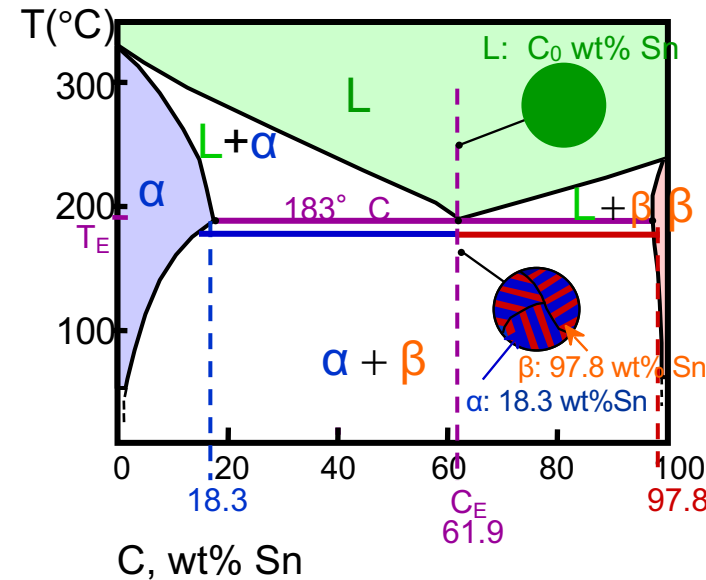
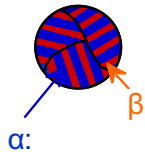
- Case 1: For alloys for which $C_0 < 2 \text{ wt\% Sn}$
- Case 2: For alloys for which $2 \text{ wt\% Sn} < C_0 < 18.3 \text{ wt\% Sn}$
- Case 3: For alloys for which $C_0 = 61.9 \text{ wt\% Sn} = C_E$
- Case 4: For alloys for which $18.3 \text{ wt\% Sn} < C_0 < 61.9 \text{ wt\% Sn}$



• Result: Eutectic microstructure (**lamellar structure**) at room temperature (in $\alpha + \beta$ range)
 -- Alternating layers (lamellae) of α and β phases.



From Metals Handbook, 9th edition, Vol. 9, Metallography and Microstructures, 1985. Reproduced by permission of ASM International, Materials Park, OH.



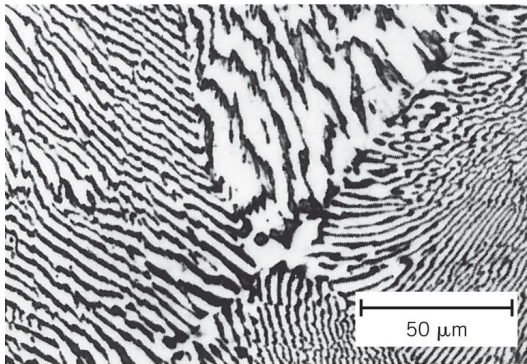
lamellar: 층상의
 Lamella: 박막, 박판, 주름

Microstructure in binary eutectic systems #3-2

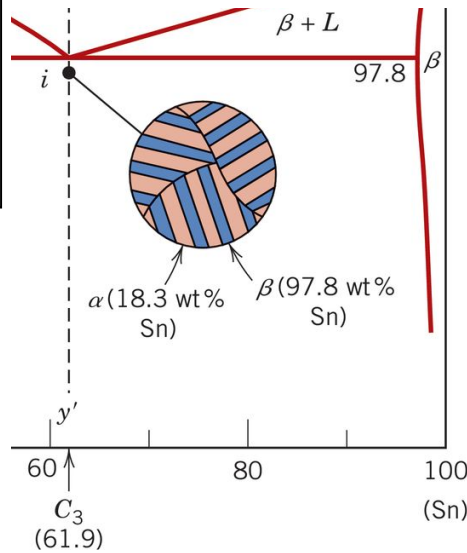
Microstructure develops during 'cooling' from liquid state to solid. We'll examine three cooling cases that start with different compositions.

- Case 1: For alloys for which $C_0 < 2 \text{ wt\% Sn}$
- Case 2: For alloys for which $2 \text{ wt\% Sn} < C_0 < 18.3 \text{ wt\% Sn}$
- Case 3: For alloys for which $C_0 = 61.9 \text{ wt\% Sn} = C_E$
- Case 4: For alloys for which $18.3 \text{ wt\% Sn} < C_0 < 61.9 \text{ wt\% Sn}$

• Result: Eutectic microstructure (**lamellar structure**) at room temperature (in $\alpha + \beta$ range)
 -- polycrystalline with α grains and small β -phase particles



From Metals Handbook, 9th edition, Vol. 9, Metallography and Microstructures, 1985. Reproduced by permission of ASM International, Materials Park, OH.

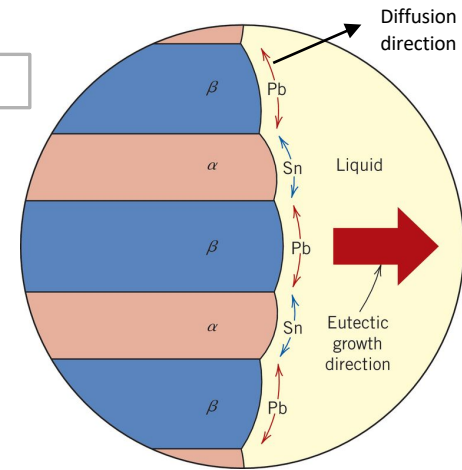


Reaction eq. at the eutectic point of Pb-Sn binary system



농도 재분포 by diffusion

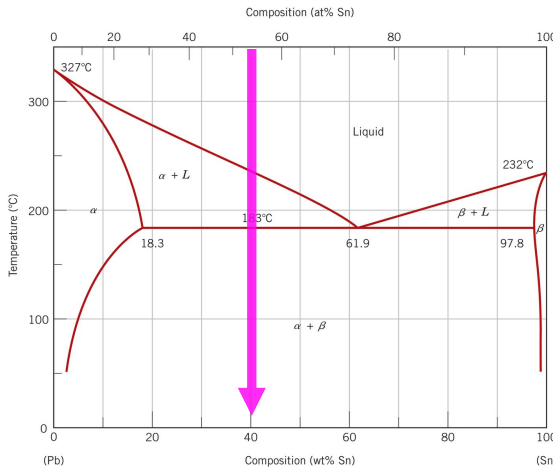
Pb와 Sn의 확산중 '짧은' 거리 이동 가능



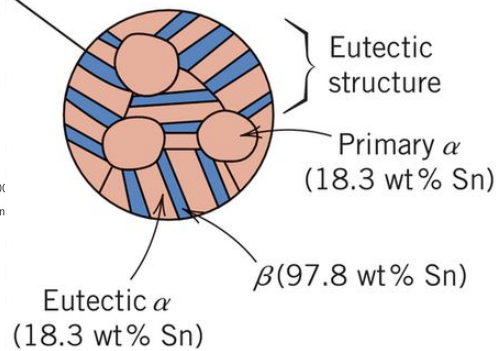
Microstructure in binary eutectic systems #4-1

Microstructure develops during 'cooling' from liquid state to solid. We'll examine three cooling cases that start with different compositions.

- Case 1: For alloys for which $C_0 < 2 \text{ wt\% Sn}$
- Case 2: For alloys for which $2 \text{ wt\% Sn} < C_0 < 18.3 \text{ wt\% Sn}$
- Case 3: For alloys for which $C_0 = 61.9 \text{ wt\% Sn} = C_E$
- Case 4: For alloys for which $18.3 \text{ wt\% Sn} < C_0 < 61.9 \text{ wt\% Sn}$



Result: primary α phase particles + eutectic microconstituents (식별가능한 미세구성인자).



Adapted from Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd edition, Vol. 3, T. B. Massalski (Editor-in-Chief), 1990. Reprinted by permission of ASM International, Materials Park, OH.

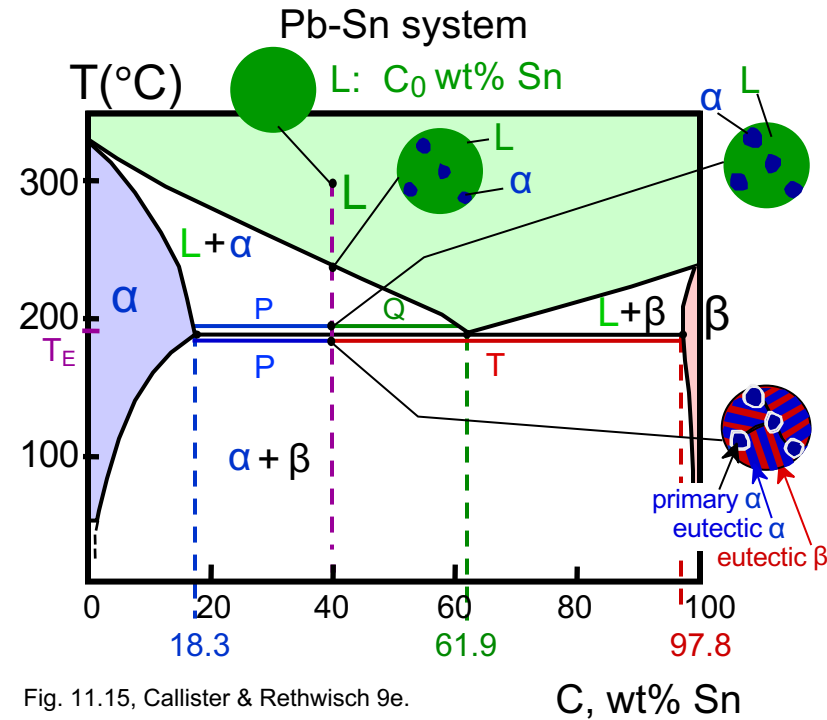


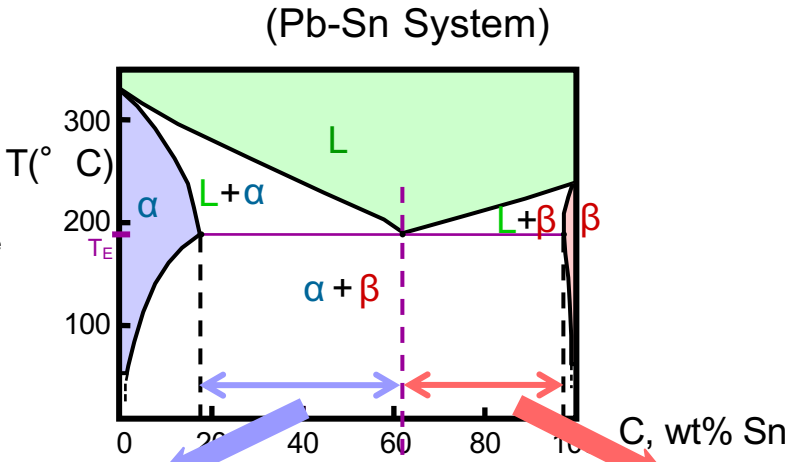
Fig. 11.15, Callister & Rethwisch 9e.

C, wt% Sn

Hypoeutectic & Hypereutectic

hypo: 적은
hyper: 과도한

Fig. 11.7, Callister & Rethwisch 9e. [Adapted from Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd edition, Vol. 3, T. B. Massalski (Editor-in-Chief), 1990. Reprinted by permission of ASM International, Materials Park, OH.]



Similarly, there are
1) hypoeutectoid
2) hypereutectoid
compositions.

(Figs. 11.13 and 11.16 from Metals Handbook, 9th ed., Vol. 9, Metallography and Microstructures, 1985. Reproduced by permission of ASM International, Materials Park, OH.)

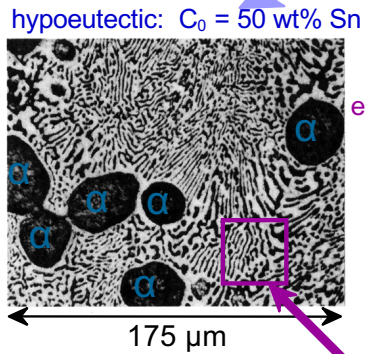
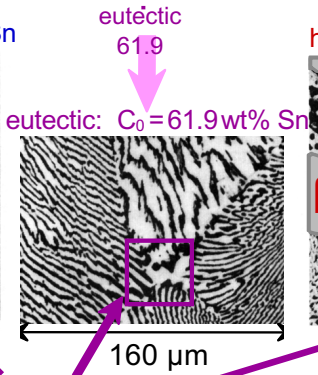
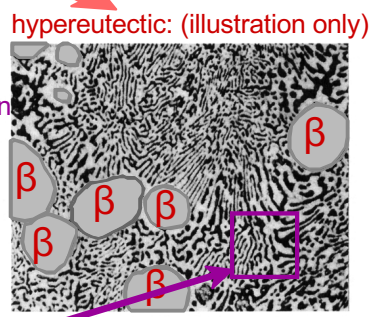


Fig. 11.16, Callister & Rethwisch 9e.



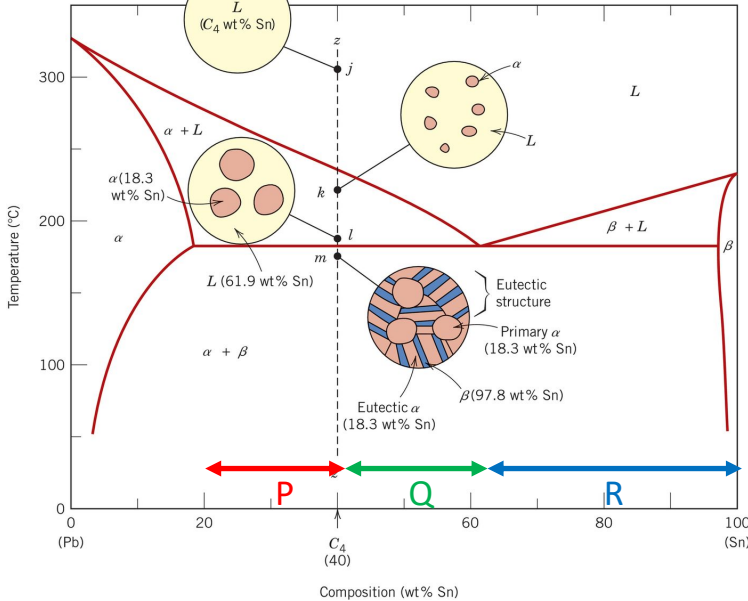
eutectic micro-constituent
Fig. 11.13, Callister & Rethwisch 9e.



Adapted from Fig. 11.16, Callister & Rethwisch 9e. (Illustration only)

Microstructure in binary eutectic systems #4-2

교재 p373, Fig 11.15 and Fig 11.16



At point m , two types of microconstituents are observed:

- 1) primary α particles,
- 2) eutectic structure ($\alpha + \beta$ layers; lamellae)

At T just above T_E (Point l): α and L phases are present.

$$W_\alpha = \frac{Q}{P+Q}, W_L = \frac{P}{P+Q}$$

Q₁. At T just below T_E (point m), what are the weight fractions of primary α and lamellae structure?

$$W_{\text{primary } \alpha} \text{ at point } m \approx W_\alpha \text{ at point } l$$

$$W_{\text{eutectic}} \text{ at point } m \approx W_L \text{ at point } l$$

Q₂. At T just below T_E (point m), α phase exists in two separate regions: one in primary α another in eutectic structure.

$$W_{\text{primary } \alpha} = \frac{Q}{P+Q} \quad W_{\text{total } \alpha} = \frac{Q+R}{P+Q+R}$$

Q₃. At T just below T_E (point m), what is the weight fraction of β ?

$$W_\beta = \frac{P}{P+Q+R}$$

Q₄: What is the weight fraction of eutectic α ?

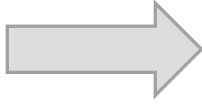
$$W_{\text{eutectic } \alpha} = W_{\text{total } \alpha} - W_{\text{primary } \alpha}$$

Q₅. What is the chemical composition of primary α at point m ?

Q₆. What is the chemical composition of eutectic α at point m ?

Binary systems with intermediate phase

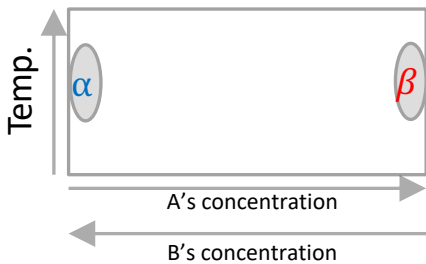
We learned
Eutectic
systems with
two solid
solution phases



Two solid phases at the both ends of
composition (at the concentration
extremities; 두 고용체상이 각 상의
최대농도점 근처에 형성)

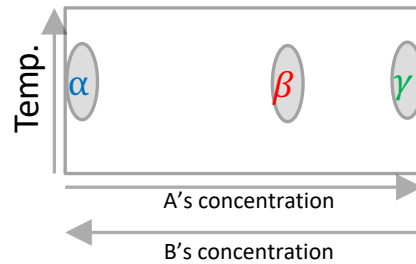
An example of binary (Zn+Cu) systems with 4
intermediate phases (Fig. 11.20)

A+B binary systems
with two terminal s.s.

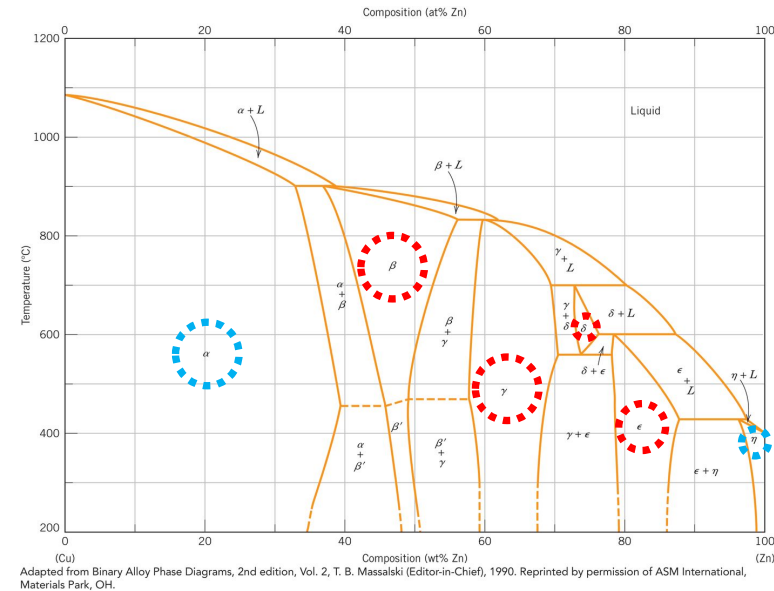


α and β are terminal solid
solution phases.

A+B binary systems
with an intermediate phase in
addition to terminal s.s.



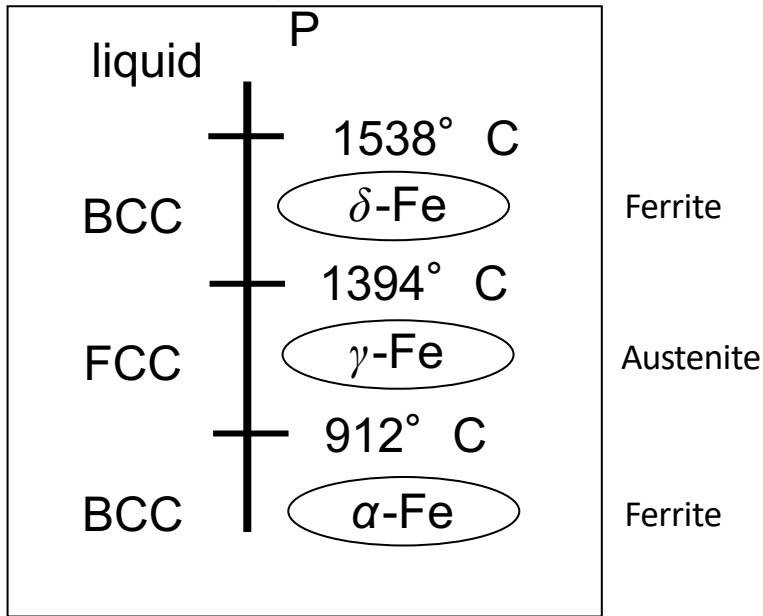
α and γ are terminal solid
solution phases.
In addition, β phase is
present as an 'intermediate'
phase.



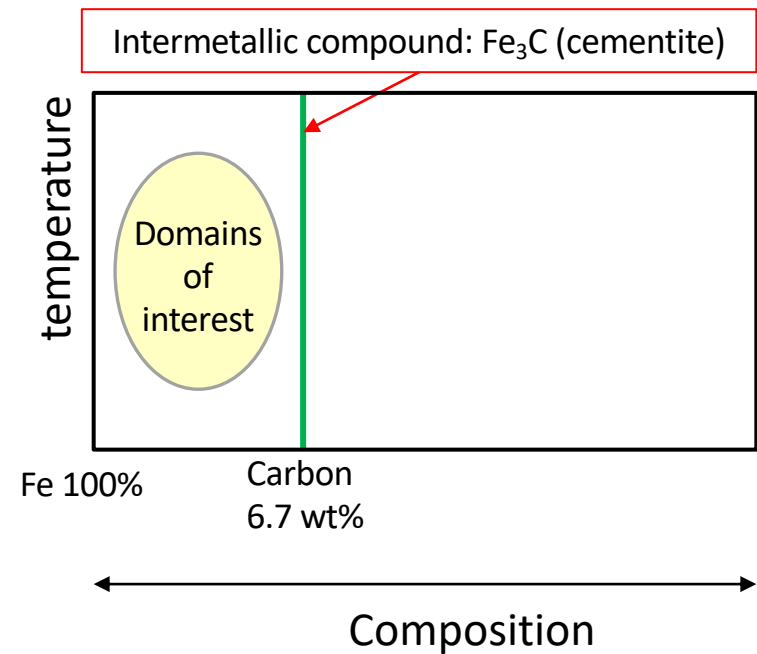
α, η : two terminal s.s. phases
 $\beta, \gamma, \epsilon, \delta$: four intermediate solid solution phases

Fe-C system

Pure iron system at fixed P



α and γ phases can form solid solution phases by dissolving carbons (C is an interstitial atom in Fe matrix)

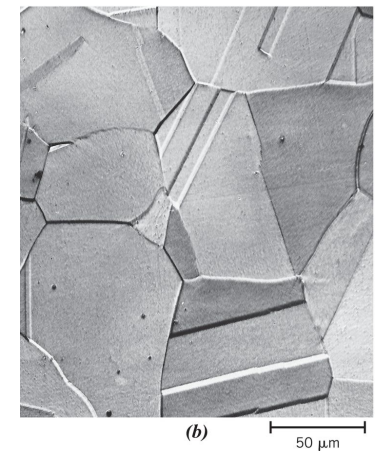
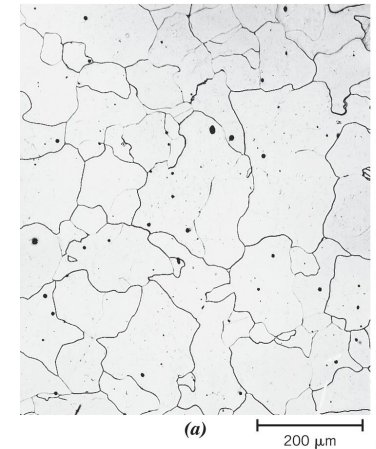


Remember three specific phases:

- α ferrite
- γ austenite
- Fe₃C cementite

Properties of phases found in the Fe-C system

Phases	characteristics
α ferrite	BCC, ductile, low carbon solubility (max 0.022 wt%), magnetic
γ austenite	FCC, annealing twins are often observed, high carbon solubility (max 2.14 wt%), non-magnetic
δ ferrite	Similar to α ferrite.
Fe_3C Cementite	Hard and brittle; Mixed with other phases to enhance strength; metastable; Fe_3C may decompose into α iron and carbon in the form of graphite. This transformation ($\text{Fe}_3\text{C} \rightarrow \alpha + \text{graphite}$) may take years.



Copyright 1971 by United States Steel Corporation.

Copyright 1971 by United States Steel Corporation.

철합금 (Ferrous alloys)의 분류:

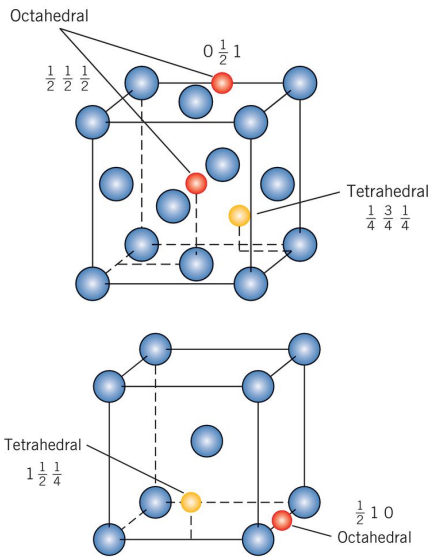
철(pure) iron, 강 steel, 주철 cast iron: 일반적으로 carbon의 함유량에 의해 분류된다.

Carbon solubility in α and γ

α , δ , and γ are solid solution phases of Fe-C system.

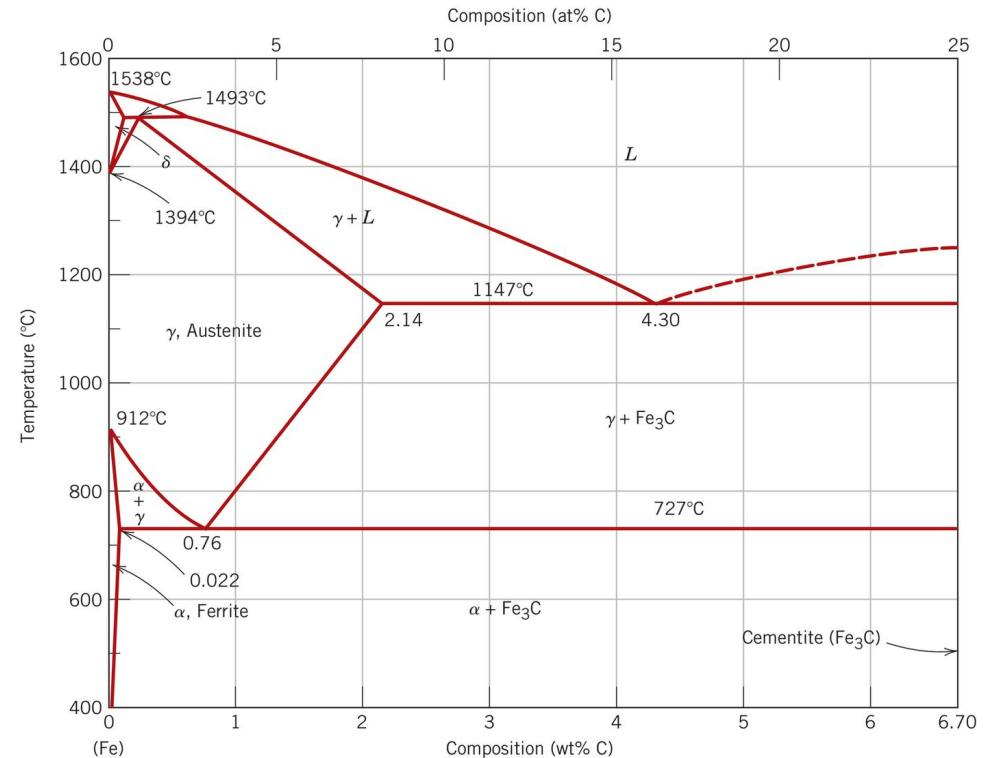
Solubility of C in Fe is mainly governed by crystal structure:

FCC can contain a lot more carbon than BCC; Octahedral sites are the primary places for carbons to reside. **The size of FCC octahedral void is much larger than that of BCC, so that FCC can dissolve a lot more carbons in its solid solution state.**



FCC

BCC

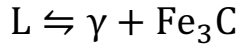


Adapted from Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd edition, Vol. 1, T. B. Massalski (Editor-in-Chief), 1990. Reprinted by permission of ASM International, Materials Park, OH.

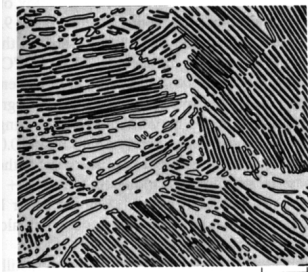
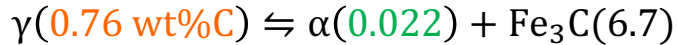
Fe-C system

- 2 important points

- Eutectic (A):



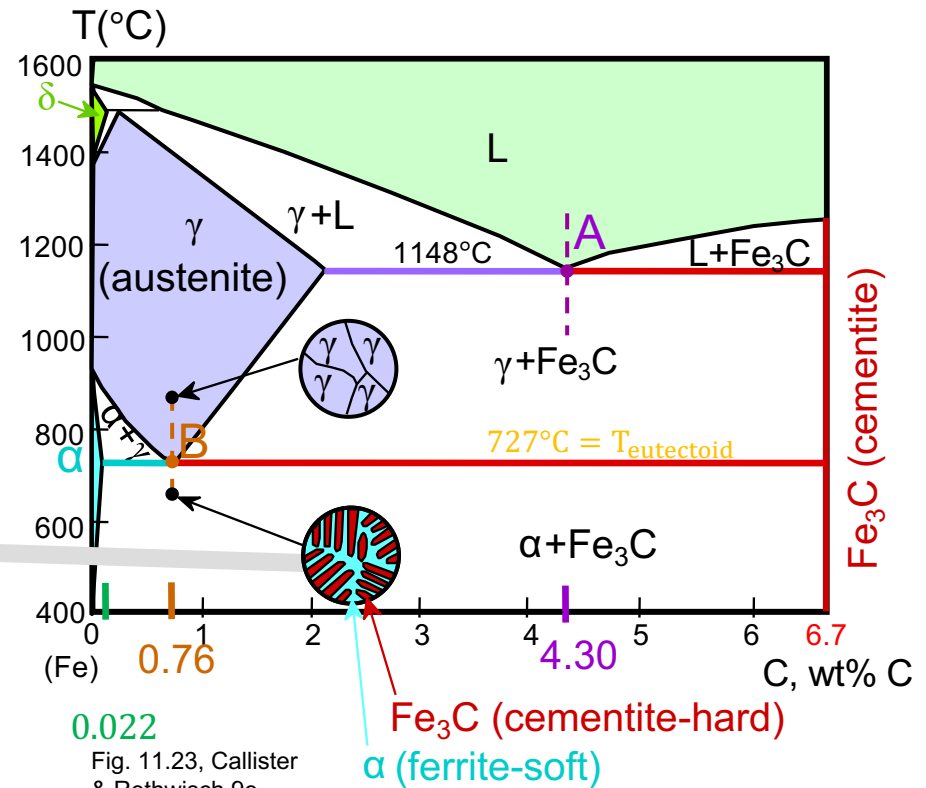
- Eutectoid (B):



120 μm

Result: Pearlite = alternating layers of α and Fe_3C phases (lamellar structure)

Fig. 11.26, Callister & Rethwisch 9e.
 (From Metals Handbook, Vol. 9, 9th ed.,
 Metallography and Microstructures, 1985.
 Reproduced by permission of ASM
 International, Materials Park, OH.)

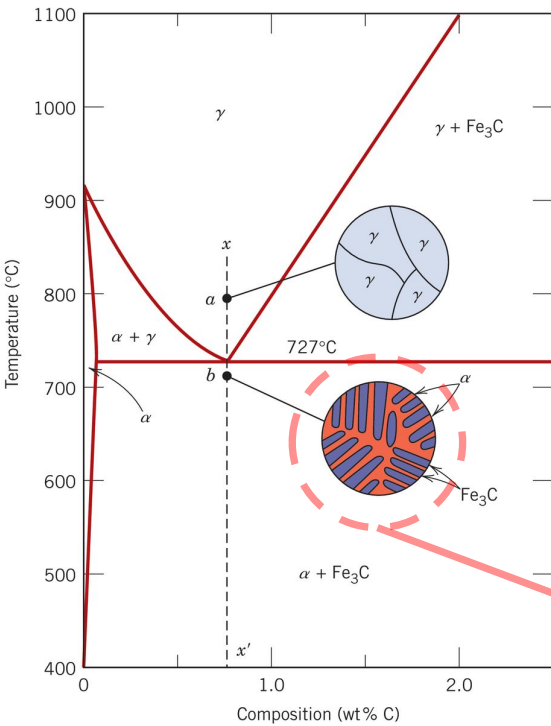


0.022

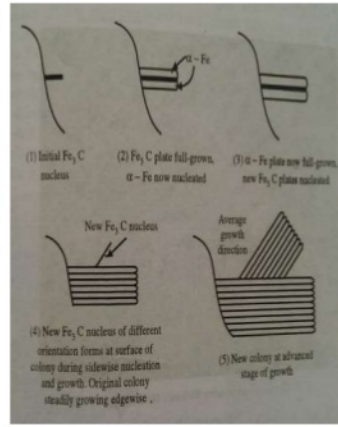
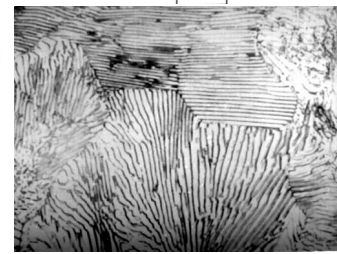
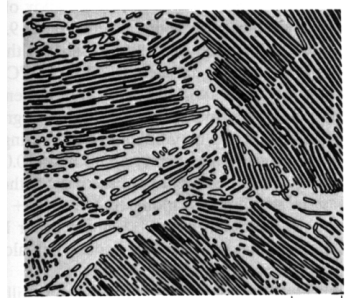
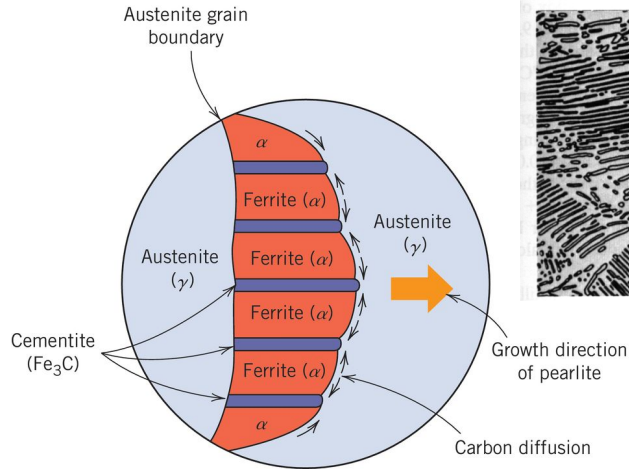
Fig. 11.23, Callister & Rethwisch 9e.

[Adapted from Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd edition, Vol. 1, T. B. Massalski (Editor-in-Chief), 1990. Reprinted by permission of ASM International, Materials Park, OH.]

Microstructure of eutectoid steel (pearlite)



pearlite (진주조개 모양)



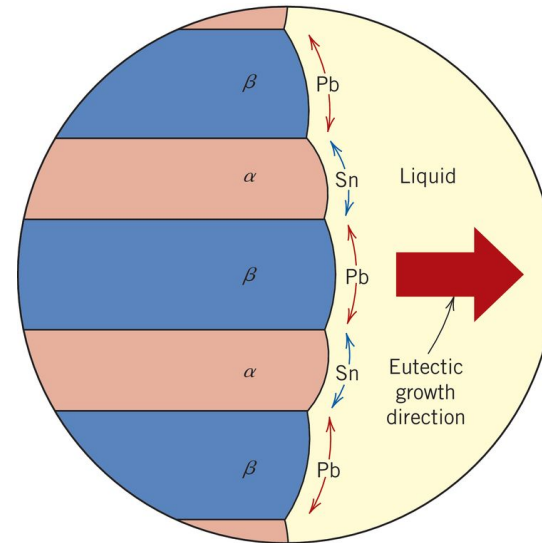
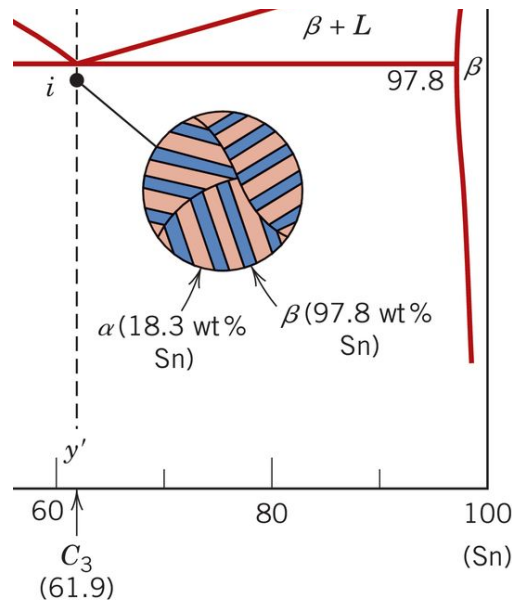
Nucleation and growth of pearlite colonies [Source: V.D. Kodgire, S.V. Kodgire, 2010]

The eutectoid steel exhibits a structure similar to the eutectic structure discussed earlier, that is a lamellar structure consisting of (α ferrite and Fe_3C cementite). The thickness ratio of layers found in eutectoid steel is $8(\alpha):1(\text{Fe}_3\text{C})$.



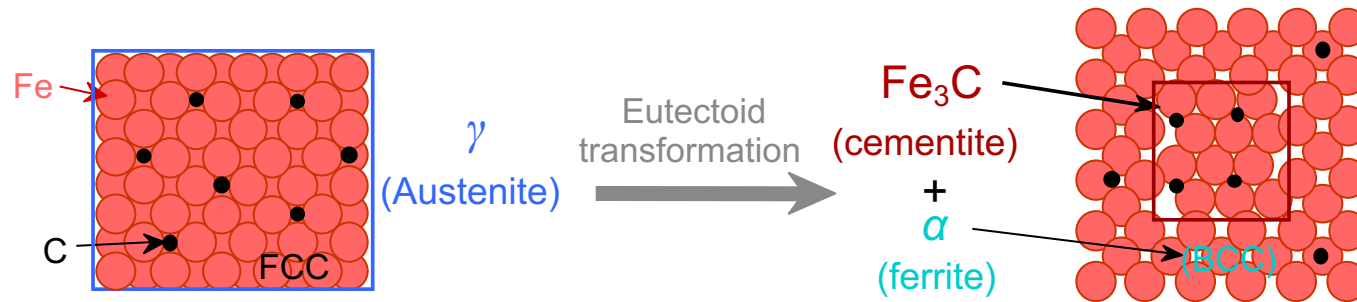
상변태 속도론 (예: Pb,Sn system)

- Recall lamella structure. 평형 상태에서의 α 상과 β 상의 분율 (부피 분율, volume fraction)을 상상태도(phase diagram)에서 찾을 수 있다.
- 그리고 lamella 구조가 생성되기 위해서는 각 α, β 상에 주어진 분율을 맞추기 위해 Pb, Sn 원소가 **확산**(diffusion)되어야 한다. 확산은 **시간**과 **온도**에 영향을 받는다.
- 따라서 이러한 형태의 상의 변화(상변태)는 '시간'이 든다. 그리고 상변태를 완료할때까지 필요한 시간은 상변태가 발생하는 온도에 영향을 받는다 (상변태 속도론)



상변태 속도론

- 아래는 Fe-C binary system에서 austenite가 cementite와 ferrite로 상변태가 발생하는 것을 설명하는 모식도이다 (eutectoid reaction; one solid \rightarrow two diff. solids)



- Cementite는 intermetallic compound; Fe 와 C 가 정해진 비율(3:1)로 정확한 비율로 존재해야 한다. 따라서 적절한 위치로 Fe와 C가 존재해야 한다 - diffusion 필요;
- Diffusion은 시간과 온도에 지배되는 mechanism 이다.
- 따라서 위의 상변태는 '시간'에 영향을 받는다! 즉, 위의 상변태가 발생하기 위해서는 일정한 '시간'이 필요하다.
- 그렇다면 상변태에 필요한 시간이 늘거나, 줄어드는 조건이 있을것이다. 상변태의 속도에 영향을 주는 인자? 혹은 상변태의 속도를 바꿈으로 인해서 어떤 현상이 생길까?

상변태 과정

앞서 설명했듯, 상변태는 순간적으로 발생하지 않는다. 다른 한편으로는 주어진 환경 (T, C, P)에 따라 '평형상'이 달라진다. 따라서 기존의 환경(T_1, C_1, P_1)이 바뀌어 새로운 환경(T_2, C_2, P_2)이 주어질 때, 기존에 평형했던 상이 새로운 환경에 더욱 알맞는 상으로 '변태'될 수 있다. 그러한 상변태의 과정은 크게 두가지 단계로 나타난다.

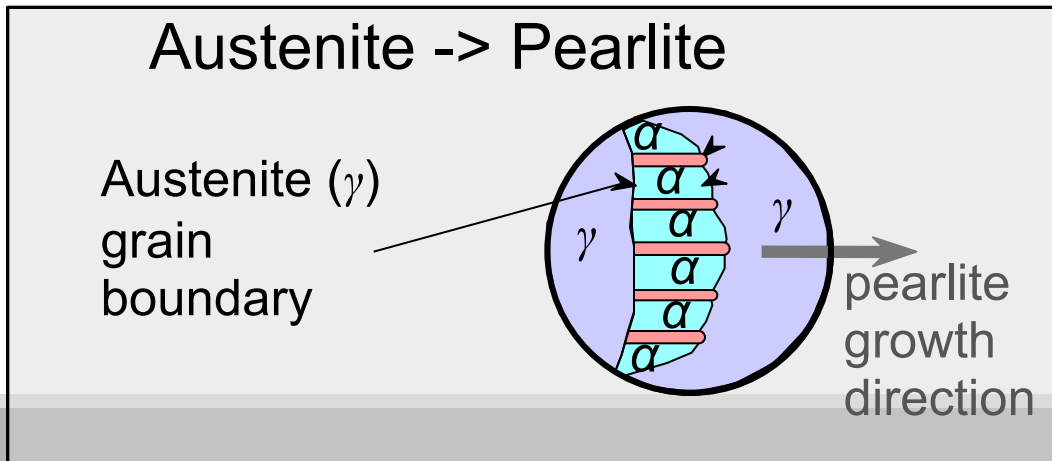
1. 핵생성 (nucleation)

- 새로운 환경에 맞는 평형상태의 상이 매우 작은 알갱이 형태로 나타나는 단계 (~ 수백개의 원자들로 이루어진 작은 알갱이; 또는 핵nuclei; 혹은 seeds 라고 부름)

2. (새로운 상의) 성장 (growth)

- 그러한 핵들이 더 큰 덩이로 자라는 단계.

3. 종결 조건? 평형상태에서 나타나는 상의 평형 분율이 이루어지면 종결 (평형 상태도에서 알 수 있다).



근원상 polycrystal austenite의 grain boundary에서 핵이 생성후 성장하는 모습

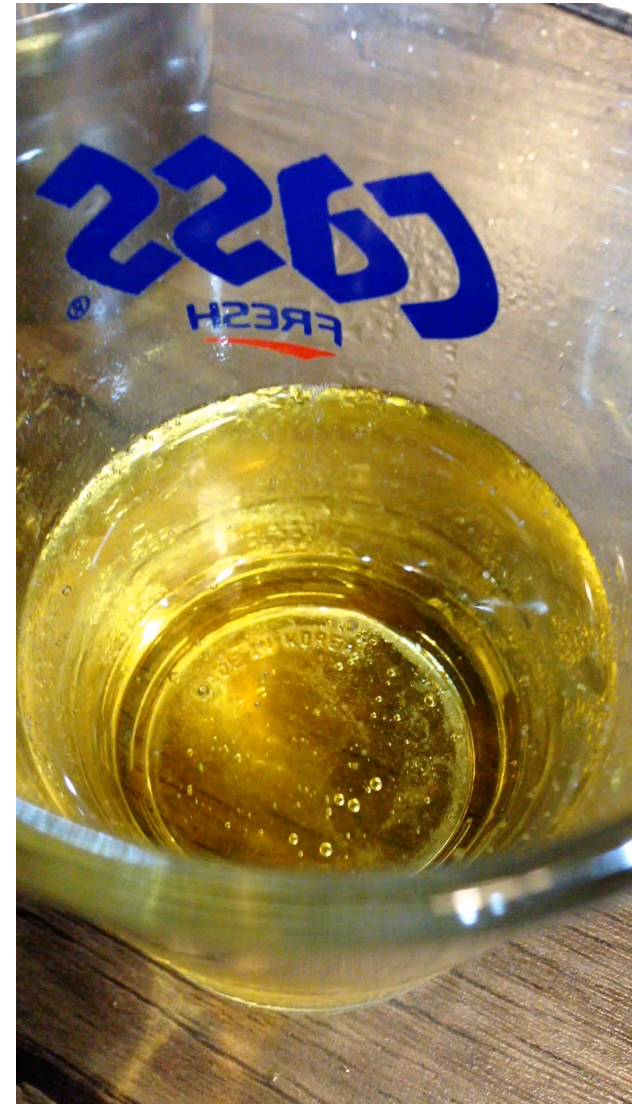
* 근원상: *parent phase* (기존의 환경에서 안정했던 상)

핵생성

- 핵생성은 두가지 형태로 나뉜다: 분류의 기준은 ‘어디에서 핵생성이 발생하느냐’
 - 1. 균일 (homogeneous) 핵생성
 - Nuclei form **uniformly (or, in other word, randomly)** throughout the parent phase (근원상).
 - 2. 불균일 (heterogeneous) 핵생성
 - Nuclei form **preferentially at structural inhomogeneities**: 용기의 벽, 불용성 불순물, grain boundary, dislocation 등등이 핵생성 장소(site)를 제공한다.
- **균일 핵생성**부터 논의하고 그 원리를 익혀 **불균일 핵생성**에 대해 확대/적용하는 방식으로 다뤄보자.

균일/불균일 핵생성 비교

Q. 탄산수의 liquid상 (liquid solution)이 이산화탄소 gas상 (gas + water mixture) 으로 상변태.. nuclei 가 계면(interface)에 생기는 이유는?

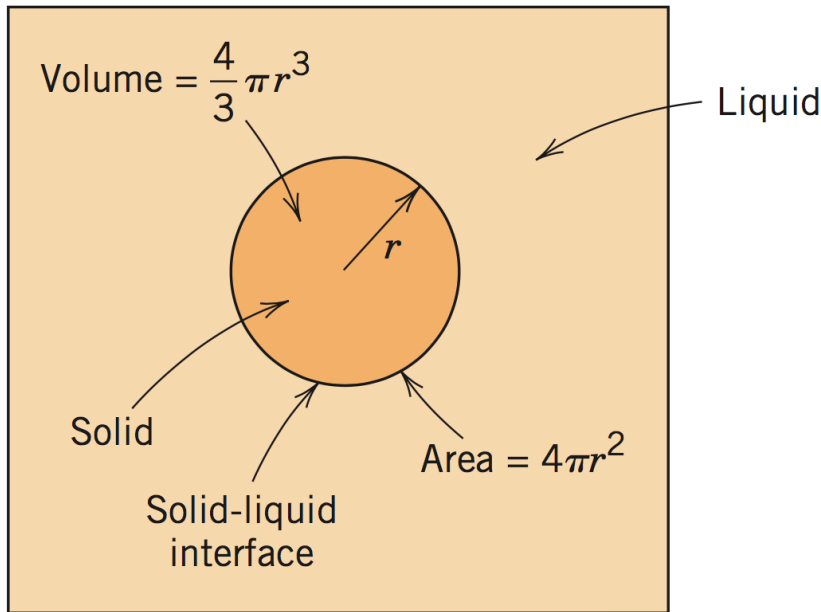


GFE (Gibbs Free Energy)

- 핵생성 이론에 대해 논의하기 위해서 가장 처음 여러분은 열역학 매개변수인 자유에너지 (Gibbs Free Energy, G로 표기)에 대해 간략히 이해해야 한다.
- G는 시스템의 내부에너지 (Enthalpy, H로 표기), 그리고 원자(혹은 분자)들의 무질서도 (entropy, S로 표기)에 의해 결정된다. 즉 G는 H와 S가 변수인 함수로 표현 가능하다: $G=f(H,S)$ - 혹은 $G\equiv G(H,S)$
- 상들마다 다른 G값을 가지고 있으며, G값들은 온도/압력/조성(T,P,C)에 따라 변한다.
- G는 해당 상이 얼마나 주어진 온도/압력/조성 조건 아래에서 '안정적'인지를 나타내주는 지표이다 - G가 낮을 수록 안정.
- 따라서 주어진 (T,P,C)에서 발생(혹은 존재) 가능한 상들 중에 G값이 가장 낮은 상이 '평형'상태에 존재한다 - 만약 두 상이 같은 G값을 가지면? 공존...

GFE (Gibbs Free Energy)

- 주어진 환경조건 (T,P)에서 한 시스템의 조성(C=fixed)에 의해 액체와 고체 상의 평형 상태를 각 상의 GFE를 비교하여 결정할 수 있다. 각 상의 GFE를 비교하여 상대적으로 더 안정한 상을 찾을 수 있다.



$G_{\text{액상}} < G_{\text{고상}}$: 액상이 더 안정
 $G_{\text{액상}} > G_{\text{고상}}$: 고상이 더 안정

$$\Delta G_{\text{액상} \rightarrow \text{고상}} = G_{\text{고상}} - G_{\text{액상}}$$

만약 $\Delta G_{\text{액상} \rightarrow \text{고상}} < 0$,
액상에서 고상으로의 상변태가 발생한다. 즉
응고 (solidification) 발생한다.

단위 부피당 $\Delta G_{\text{액상} \rightarrow \text{고상}}$ 값을 표현하기 위해 아래첨자 v 를 붙여: $\Delta G_v^{\text{액상} \rightarrow \text{고상}}$

GFE (Gibbs Free Energy)

압력과 조성은 고정된 조건 (Fixed P and C)

온도

액상 안정
온도 구역

$$G^{\text{액상}} < G^{\text{고상}}$$

$$\Delta G_v^{\text{액상} \rightarrow \text{고상}} = G_v^{\text{고상}} - G_v^{\text{액상}} > 0$$

자발적으로 액상에서 고상으로
상변태 발생 **불가능**

고상 안정
온도 구역

$$G^{\text{액상}} > G^{\text{고상}}$$

$$\Delta G_v^{\text{액상} \rightarrow \text{고상}} = G_v^{\text{고상}} - G_v^{\text{액상}} < 0$$

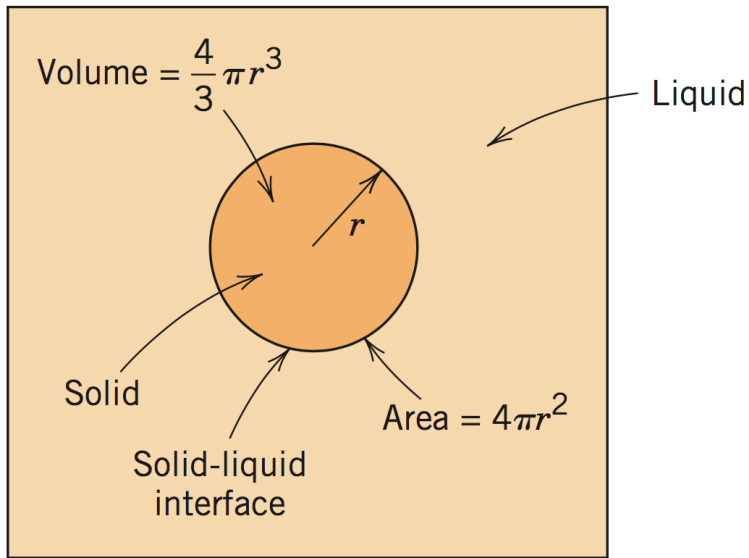
자발적으로 액상에서 고상으로
상변태 발생 **가능**

경계선상에서는: $G_v^{\text{액상}} = G_v^{\text{고상}}$ 따라서 $\Delta G_v^{\text{액상} \rightarrow \text{고상}} = \Delta G_v^{\text{고상} \rightarrow \text{액상}} = 0$

응고 과정 ΔG 액상 \rightarrow 고상 계산 모형 - 개요

$$\Delta G_{\text{액상}\rightarrow\text{고상}} \geq \Delta G_v^{\text{액상}\rightarrow\text{고상}} \times \text{부피}$$

아래 모형을 사용해서 논의해보자



1. 핵이 생성됨으로써 다른 새상(new phase)이 생겨 기존 상의 일정 부피를 차지 했을 뿐만 아니라, 그 두상 사이의 '상경계'도 생겼다.
2. 두 상의 계면도 고유의 에너지를 가지고 있다:
 $\Delta G_{\text{경계}}^{\text{액상}\leftrightarrow\text{고상}} > 0$ (양수값)
3. 따라서 액상에서 고상으로 상변태에 따른 자유에너지 차이는 상경계에 의해 발생하는 기여(contribution)도 고려해야한다.

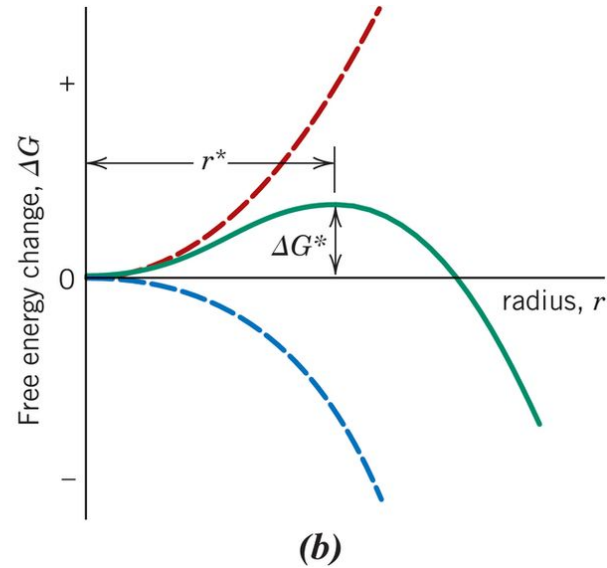
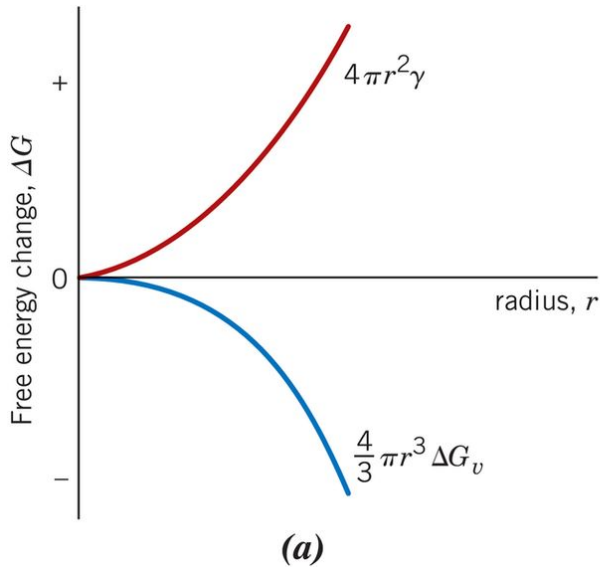
$$\Delta G_{\text{액상}\rightarrow\text{고상}} = \Delta G_v^{\text{액상}\rightarrow\text{고상}} \times \text{부피} + \Delta G_{\text{경계}}^{\text{액상}\leftrightarrow\text{고상}} \times \text{면}$$

위 모형에서 부피와 경계면을 구하면: $\Delta G^{\text{liquid}\rightarrow\text{solid}} = \Delta G_v^{\text{liquid}\rightarrow\text{solid}} \times \frac{4}{3}\pi r^3 + \Delta G_{\text{상경계}}^{\text{liquid}\leftrightarrow\text{solid}} \times 4\pi r^2$

더욱 간략하게 표현하자면 $\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma$

응고 과정 ΔG 액상 \rightarrow 고상 계산 모형 - 두가지 기여 요소

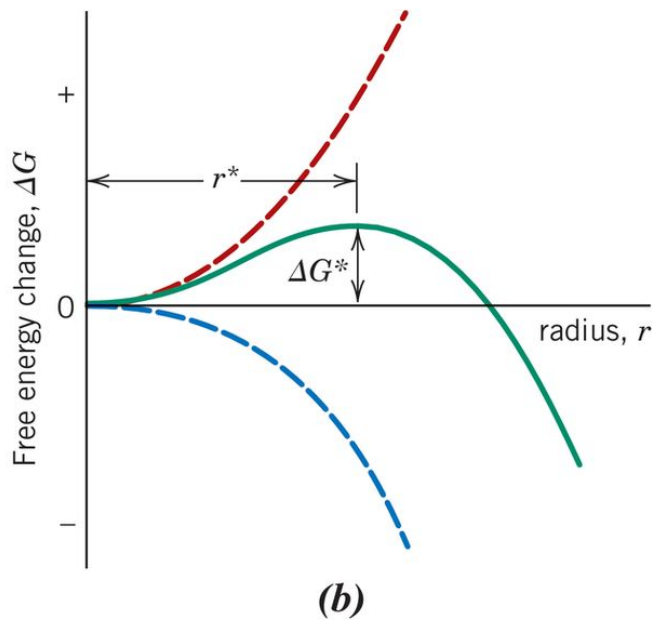
■ $\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma$ (액상 \rightarrow 고상 상변태 발생하려면 $\Delta G_v < 0$; 앞서 $\gamma > 0$)



핵의 크기(반지름)가 증가함에 따라,
 부피(당) 자유에너지 ΔG_v , 표면(당)
 자유에너지 γ 가 위의 그래프에
 나타나듯 핵의 크기(r)에 따라 다르게
 변화한다.

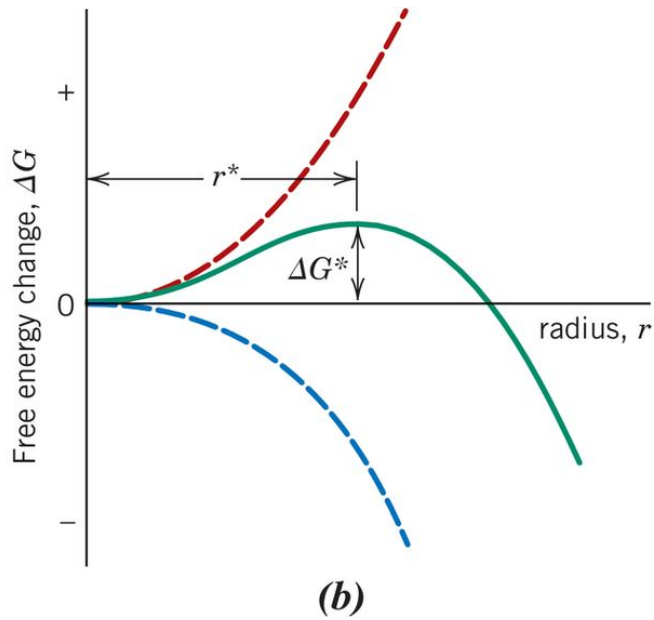
- 그 둘의 합(즉 위의 녹색 곡선)이 핵의 크기에 따라 변하는 것을 살펴보자.
- 주의: 액상 \rightarrow 고상 상변태가 발생하기 위해서는 ΔG 가 음수여야 한다!

응고 과정 ΔG 액상 \rightarrow 고상 계산 모형 - 임계값



- ΔG 값이 최대치(ΔG^*)가 되는 고상 입자(solid particle)의 크기가 존재한다. 그리고 그에 해당하는 임계 고상 입자(핵)의 반지름(r^*)이 존재한다.
- 액상에서 입자(원자나 분자)가 모여 고체가 될 때, 작은 크기의 핵들은 뭉칠 수록 자유에너지가 증가한다. 하지만 핵이 '임계(critical)' 크기를 넘어서면, 그 크기가 커질수록 ΔG 액상 \rightarrow 고상 가 감소한다 - 즉 자발적으로 액상은 고상으로 변태한다.
- 이렇게 임계 크기(critical size)에 도달하지 못한 입자를 embryo 로 구분하여 명칭하고, 임계값 이상의 크기를 가진 입자를 핵(nucleus; 복수형: nuclei)이라 구분하여 부르기도 한다.
- ΔG^* 를 활성화 자유에너지(activation free energy)라고 부르며, 안정적으로 핵이 성장할 수 있기 위해 필요한 자유에너지다. (혹은 핵이 성장하기 위해 넘어야 할 energy barrier로 생각할 수도 있다 - 왜냐면 energy barrier 만큼의 외부 에너지가 주어졌어야만 핵이 성장할 수 있으니까...)
- 핵은 생성 직후 그 크기에 따라 수축이나 성장이나를 판가름하는 과정을 거친다. 다양한 크기의 핵이 생겨나고 소멸하기를 되풀이 한다. 따라서 핵이 얼마나 자주 생기느냐도 응고 과정에서 중요하게 살펴 봐야 할 점이다 (추후에 v_d 논의)

응고 과정 ΔG 액상 \rightarrow 고상 계산 모형 - 임계값



$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma$$

- 위의 정의를 활용해서 최대 ΔG 값을 구하기 위해 우선 $\frac{d(\Delta G)}{dr} = 0$ 인 지점에서의 r 값을 구해야 한다 (ΔG_v 와 γ 는 r 에 무관).

$$\frac{d(\Delta G)}{dr} = 3 \times \frac{4}{3} \pi r^2 \Delta G_v + 2 \times 4 \pi r \gamma = 0$$

- 위 조건을 만족하는 특정한 r 값을 r^* 로 표기하여 $r^* = -\frac{2\gamma}{\Delta G_v}$

- $r^* = -\frac{2\gamma}{\Delta G_v}$ 위 조건을 만족하는 r 값을 r^* 로 표기. 그런데 $\Delta G^* = \Delta G(r = r^*)$ 따라서

$$\begin{aligned} \Delta G^* &= \frac{4}{3}\pi (r^*)^3 \Delta G_v + 4\pi (r^*)^2 \gamma = \frac{4}{3}\pi \left(-\frac{2\gamma}{\Delta G_v}\right)^3 \Delta G_v + 4\pi \left(-\frac{2\gamma}{\Delta G_v}\right)^2 \gamma \\ &= -\frac{4}{3}\pi \frac{8\gamma^3}{(\Delta G_v)^2} + 4\pi \frac{4\gamma^3}{(\Delta G_v)^2} = \left(-\frac{32}{3} + 16\right) \pi \frac{\gamma^3}{(\Delta G_v)^2} = \frac{16}{3} \frac{\pi \gamma^3}{(\Delta G_v)^2} \end{aligned}$$

응고 과정 ΔG 액상 \rightarrow 고상 모형 - 임계값의 온도 영향

□ ΔG_v 는 온도에 따른 함수다. (왜냐하면 $G^{\text{액상}}, G^{\text{고상}}$ 이 온도에 따른 함수라서)

$$\Delta G_v = \frac{\Delta H_f(T_m - T)}{T_m} \quad (1)$$

ΔH_f : 용융 잠열 (응고시에 발생하는 열); T_m : melting temperature

□ 앞서 우리가 살펴본 모형에서 ΔG^* 는 다음과 같이 도출되었다.

$$\Delta G^* = \frac{16}{3} \frac{\pi \gamma^3}{(\Delta G_v)^2} \quad (2)$$

□ (1)을 (2)에 대입하면

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3} \left[\frac{T_m}{\Delta H_f(T_m - T)} \right]^2 = \frac{16\pi\gamma^3(T_m)^2}{3(\Delta H_f)^2} \frac{1}{(T_m - T)^2}$$

□ (1)을 $r^* = -\frac{2\gamma}{\Delta G_v}$ 에 대입하면

$$r^* = -\frac{2\gamma}{\frac{\Delta H_f(T_m - T)}{T_m}} = -\frac{2\gamma T_m}{\Delta H_f} \frac{1}{(T_m - T)}$$

따라서 ΔG^* 과 r^* 모두 $T_m - T$ 값에 반비례 함을 알 수 있다.

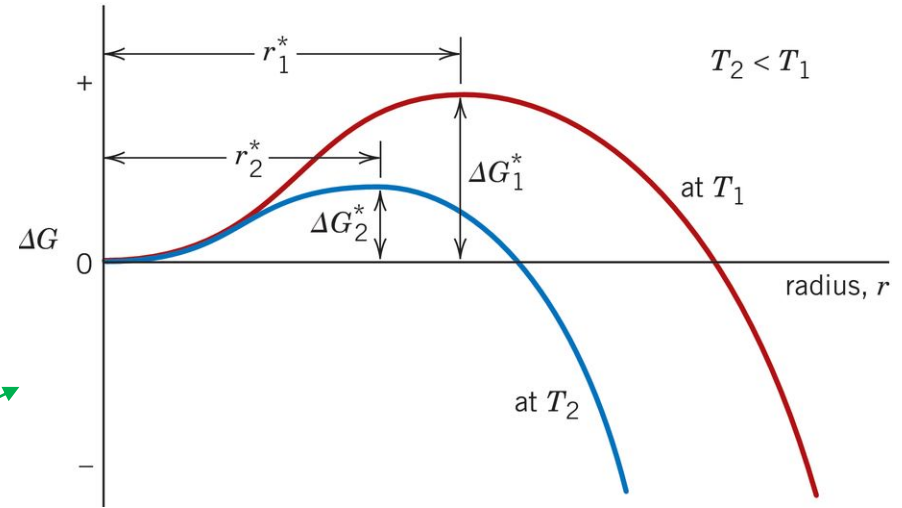
응고 과정 ΔG 액상 \rightarrow 고상 모형 - 임계값의 온도 영향

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3(T_m)^2}{3(\Delta H_f)^2} \frac{1}{(T_m - T)^2}$$

$$r^* = -\frac{2\gamma T_m}{\Delta H_f} \frac{1}{(T_m - T)}$$

$\gamma, \Delta H_f$ 는 온도변화에 민감하지 않으므로
다음과 같은 결론이 도출된다.

$$(T_m - T) \uparrow \quad \Delta G^* \downarrow \quad r^* \downarrow$$



즉 평형 응고 온도(T_m)보다 더 낮은 온도에서 응고가 진행된다면 (i.e., $T_m - T$ 값이 커진다면) ΔG^* 과 r^* 이 더욱 낮아져 핵생성이 쉬워진다.

Recap: ΔG^* 는 energy barrier, r^* 는 고체 입자의 자발적 성장을 위해 필요한 임계 크기.

응고 모형 - n^* , v_d 의 온도 영향 (1)

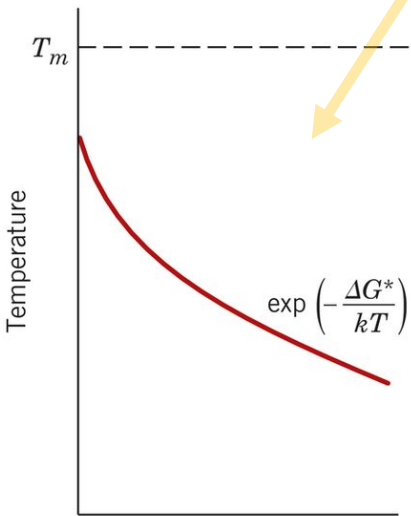
r^* 크기의 핵이 발생할 가능성은 ΔG^* 와 T 에 의해 결정 된다. r^* 만큼 큰 핵의 수를 n^* 이라 한다면 이는 다음과 같이 ΔG^* 와 T 함수로 나타낸다:

$$n^* = K_1 \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right)$$

□ 그런데 앞서 살펴보았듯 ΔG^* 값 또한 온도에 대한 함수이다: $\Delta G^* \propto \frac{1}{(T_m - T)^2}$ 따라서 $\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \propto \frac{-1}{T(T_m - T)^2}$ 이를 활용하면

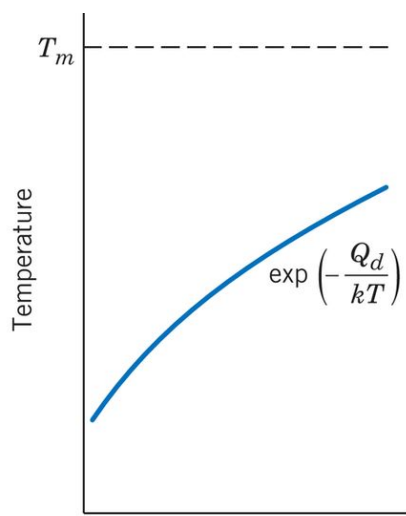
$$\square n^* \propto \exp\left(-\frac{1}{T(T_m - T)^2}\right)$$

$$T \downarrow \frac{1}{T(T_m - T)^2} \uparrow n^* \downarrow$$



Number of stable nuclei, n^*

(a)



Frequency of attachment, v_d

(b)

핵생성 과정에서의 원자(분자)들의 확산이 필요. 확산 또한 온도에 영향을 받는다. 확산 효과는 원자들이 서로 달라붙는 '빈도'에 (v_d) 영향을 받는다. 그 빈도는 다음과 같이 표현:

$$v_d = K_2 \exp\left(-\frac{Q_d}{kT}\right)$$

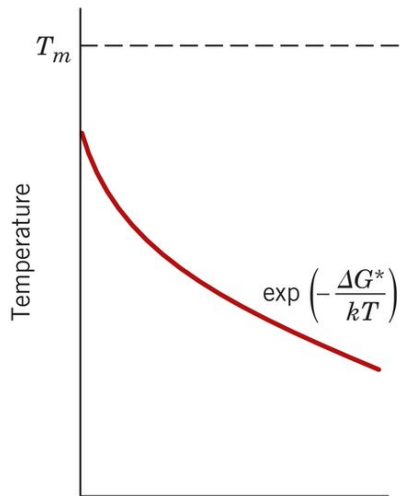
Q_d : 해당 확산의 활성화 에너지; K_2 : 상수

응고 모형 - n^* , ν_d 의 온도 영향 (2)

임계 크기 r^* 를 가진 핵의 수(즉 n^*) × 그런 핵들이 얼마나 자주 붙는지 (ν_d)

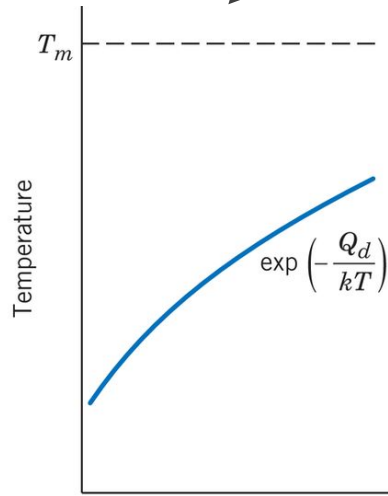
온도에 반비례

온도에 비례



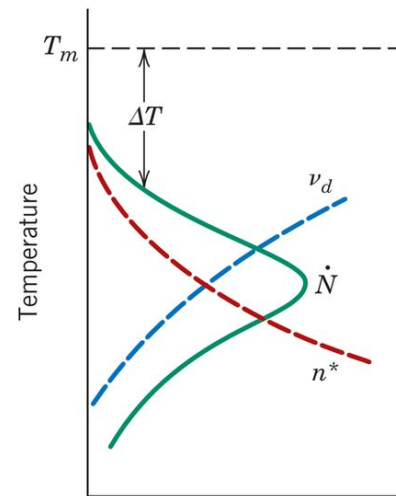
Number of stable nuclei, n^*

(a)



Frequency of attachment, ν_d

(b)



n^* , ν_d , \dot{N}

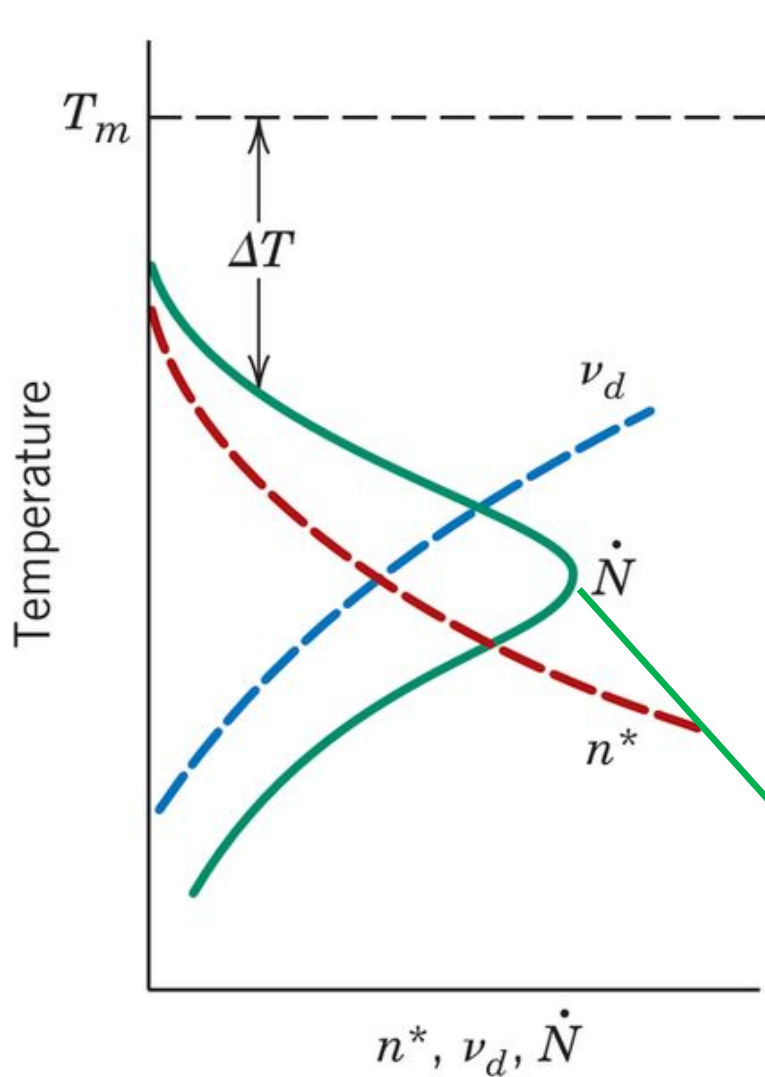
(c)

최적의
온도가 존재

핵생성속도

$$\left(\frac{dN}{dt} = \dot{N}\right) \rightarrow \dot{N} = K_3 n^* \nu_d = K_1 K_2 K_3 \left[\exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \exp\left(-\frac{Q_d}{kT}\right) \right] = C \left[\exp\left(-\frac{\Delta G^* + Q_d}{kT}\right) \right]$$

응고 모형 - 핵학산의 온도 영향



핵생성속도: $\dot{N} = C \left[\exp\left(-\frac{\Delta G^* + Q_d}{kT}\right) \right]$

ΔG^* : 핵이 몇 개(n^*) 생길 수 있는지 결정

Q_d : 입자가 얼마나 자주 붙을지(v_d) 결정

$\Delta G^* \gg Q_d$: 핵생성 개수 n^* 가 핵생성속도를 결정

$$\exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \ll \exp\left(-\frac{Q_d}{kT}\right)$$

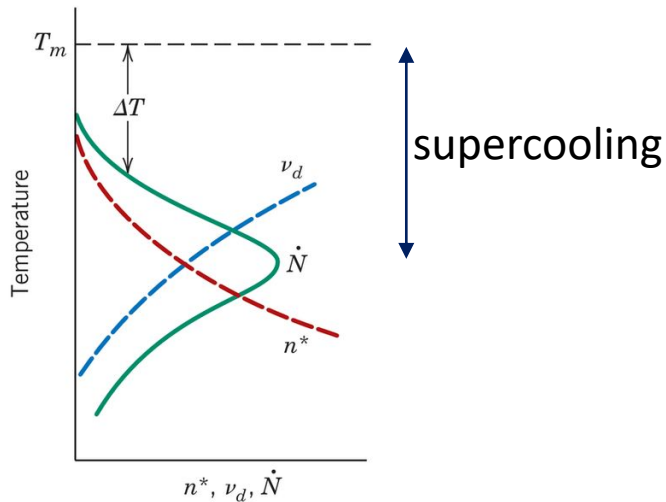
$\Delta G^* \ll Q_d$: 낮은 온도에서는 확산이 느려 v_d 가 작다. 따라서 v_d 가 전체 핵생성속도를 결정.

$$\exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \gg \exp\left(-\frac{Q_d}{kT}\right)$$

핵생성 속도는 intermediate temperature에서 최대가 된다. 여기서 $\Delta G^* \approx Q_d$

응고 모형 고찰

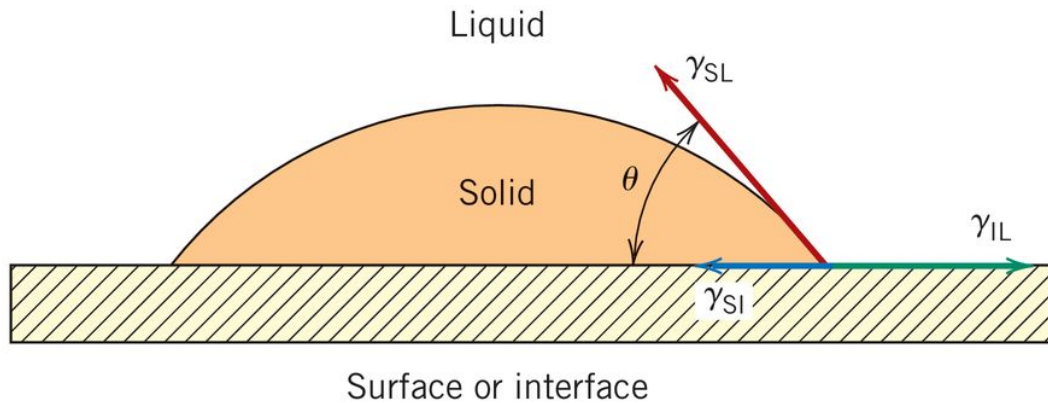
- 이때까지 우리는 구형(spherical)의 핵 모양을 가정하여 논의하였다. 하지만 우리가 논의한 기본 원리들은 핵이 어떠한 모양이어도 동일하게 적용 가능하다.
- 우리는 응고 - 즉 액상에서 고상으로의 변태과정 - 을 살펴보았다. 하지만 이 논의에서 얻은 결과는 다른 종류의 변태 - 즉 고체에서 기체로, 혹은 고체에서 또 다른 고체로 변태하는 - 과정에도 동일하게 적용된다.
- 물론 우리가 사용한 매개변수는 변태의 종류에 따라 달라질 수 있다. 우리가 앞으로 더욱 살펴볼 고체-고체 변태에서는 새로운 상의 형성에 수반되는 부피의 변화에 따른 변형률도 발생할 수 있다.



실제 응고 온도 (T_m) 보다 낮은 온도에서 감지할 만한 핵생성 (상변화의 첫번째 단계)이 나타나는 것을 알 수 있다. 이러한 현상을 **과냉각 (supercooling, undercooling)** 이라고 한다. **균일 핵생성에 대한 과냉각은 매우 크다** (수백 K) – Table 12.1 참고

불균일 핵생성 모델

- 균일 핵생성을 위한 과냉각은 매우 크지만 (수백 °C), 실제 실험적으로 관찰되는 핵생성에 필요한 과냉각은 단지 수 °C이다. 그 이유는 핵이 표면이나 계면에서 생성되어 균일 핵생성 모델에서 살펴 본 값보다 더욱 낮은 표면에너지가 필요하고 따라서 전체 핵생성 활성화에너지(activation energy, 혹은 energy barrier)가 낮아지기 때문이다.
- 다음과 같은 모형(model)을 활용하여 논의해보자.



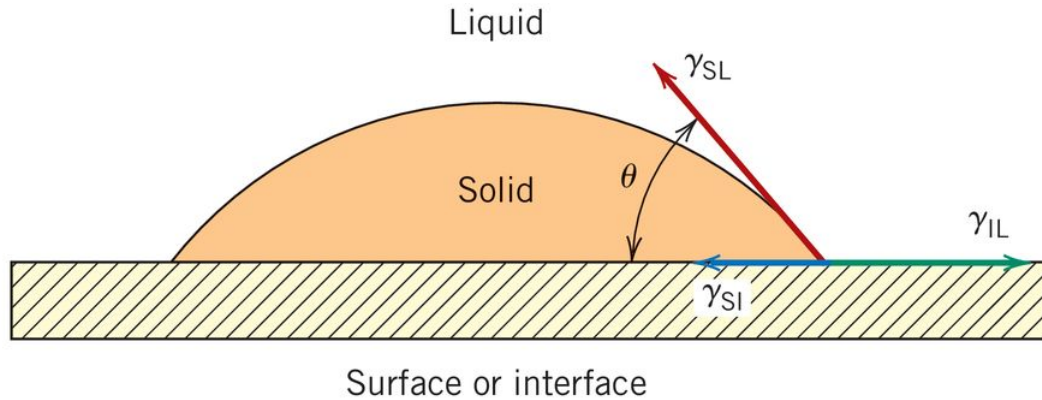
액상 → 고상 변태 과정에서 핵이 편평한 표면위에 생성되는 '불균일 핵생성 모델'

고상이 표면에 완전히 '젖어' 부착 되어있는듯 보인다.

세가지 종류의 계면이 존재한다(Solid/Liquid, Interface/Liquid, Interface/Solid)

SL과 interface 사이의 각도(젖은 각, wetting angle): 벡터 γ_{SL} 와 γ_{SI} 의 사잇각

불균일 핵생성 모델



γ : 계면 에너지;
혹은 surface tension(표면 장력)

세 계면의 surface tension 사이의 관계: $\longrightarrow \gamma_{IL} = \gamma_{SI} + \gamma_{SL} \cos \theta$

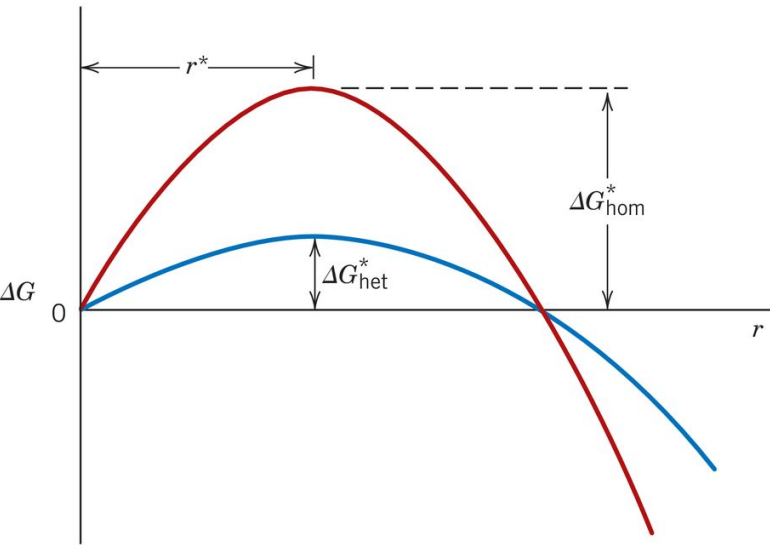
$$r_{\text{hetero}}^* = -\frac{2\gamma_{SL}}{\Delta G_V} \quad \Delta G_{\text{hetero}}^* = \frac{16\pi(\gamma_{SL})^3}{3(\Delta G_V)^2} S(\theta)$$

불균일 핵생성 모델
 $S(\theta)$: wetting angle에 대한
함수 0과 1 사이 값 가진다

$$r_{\text{homo}}^* = -\frac{2\gamma_{SL}}{\Delta G_V} \quad \Delta G_{\text{homo}}^* = \frac{16\pi(\gamma_{SL})^3}{3(\Delta G_V)^2} \quad \text{균일 핵생성 모델}$$

$$\therefore \Delta G_{\text{hetero}}^* = \Delta G_{\text{homo}}^* S(\theta)$$

균일/불균일 핵생성 비교

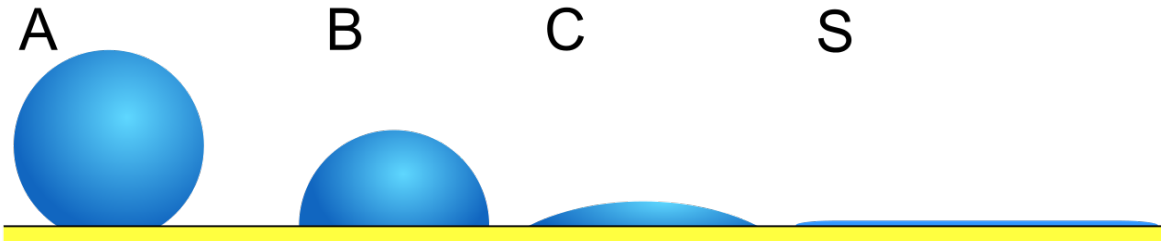


$$r_{\text{hetero}}^* = -\frac{2\gamma_{\text{SL}}}{\Delta G_{\text{V}}}$$

$$r_{\text{homo}}^* = -\frac{2\gamma}{\Delta G_{\text{V}}}$$

$$\Delta G_{\text{hetero}}^* = \Delta G_{\text{homo}}^* S(\theta)$$

$S(\theta) = 0$: $\Delta G_{\text{hetero}}^* = 0$: heterogeneous nucleation 이 매우 선호됨
 $S(\theta) = 1$: $\Delta G_{\text{hetero}}^* = \Delta G_{\text{homo}}^*$ 딱히 선호되는 nucleation 방법 없음



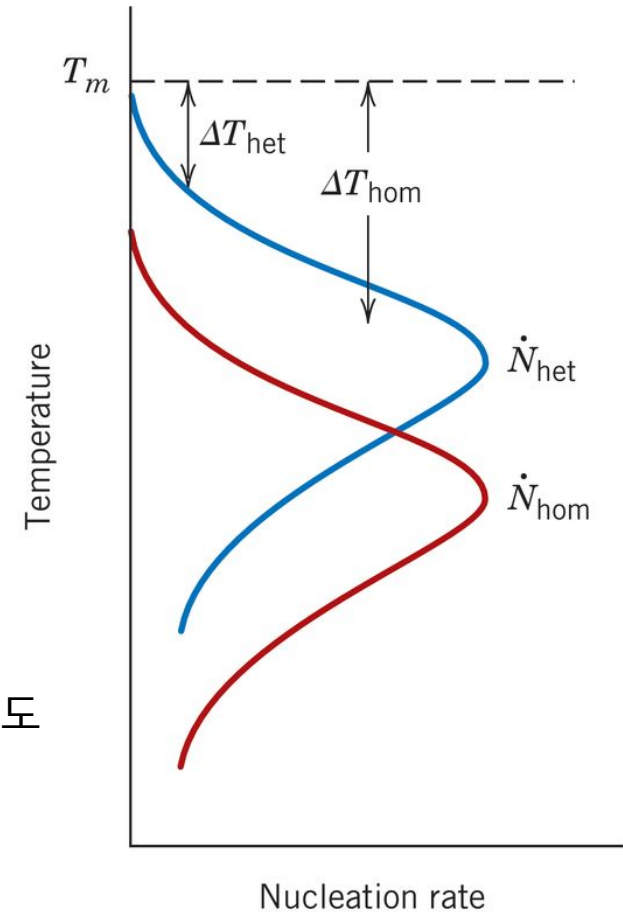
매우 heterogeneous nucleation이 선호됨

Wetting angle θ 값의
 변화에 따른
 nucleation 거동 변화

→ Wetting angle 감소; 불균일 핵생성 경향 증가

균일/불균일 핵생성 비교

Q. 냄비의 바닥, 혹은 벽면에서 먼저 수증기 방울이 생겨난다. 그 이유는?



Q. 균일 핵생성과 불균일 핵생성에 대한 온도에 따른 핵생성 속도 차이, 과냉각(ΔT)의 차이를 설명할 수 있겠는가?

상변태 과정 Recap

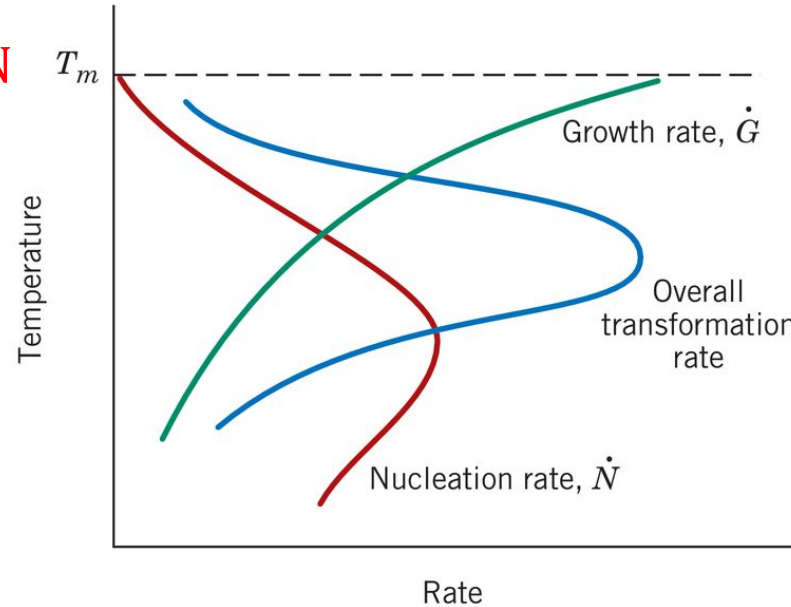
- 상변태의 과정은 크게 두가지 단계로 나타난다.
 - 1. 핵생성 (nucleation)
 - 새로운 환경에 맞는 평형상태의 상이 매우 작은 알갱이 형태로 나타나는 단계 (~ 수백개의 원자들로 이루어진 작은 알갱이; 또는 핵nuclei; 혹은 seeds 라고 부름)
 - 2. (새로운 상의) 성장 (growth)
 - 그러한 핵들이 더 큰 덩이로 자라는 단계.
 - 3. 종결 조건? 평형상태에서 나타나는 상의 평형 분율이 이루어지면 종결 (평형 상태도에서 알 수 있다).

성장

- 임계 크기 이상의 핵들은 '성장' 단계를 거쳐 안정화된다. 새로운 상 입자의 성장과 동시에 핵생성은 계속되지만, 새로운 상으로 이미 변한 구역에서는 핵생성이 발생하지 않는다. 성장은 새로운 상들이 성장과정에서 만나게 되면 종료된다.
- 성장 단계는 **확산기구(diffusion mechanism)**에 지배받는다. 따라서 확산속도(diffusion rate)가 성장 속도(\dot{G})를 결정한다. 따라서 성장 속도는 다음의 형태로 표현된다:
- $\dot{G} = C \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right)$
- Q: activation energy, C: pre-exponential parameter – 둘 다 온도에 무관한 상수.

전체 변태 속도와 조밀/조대 조직

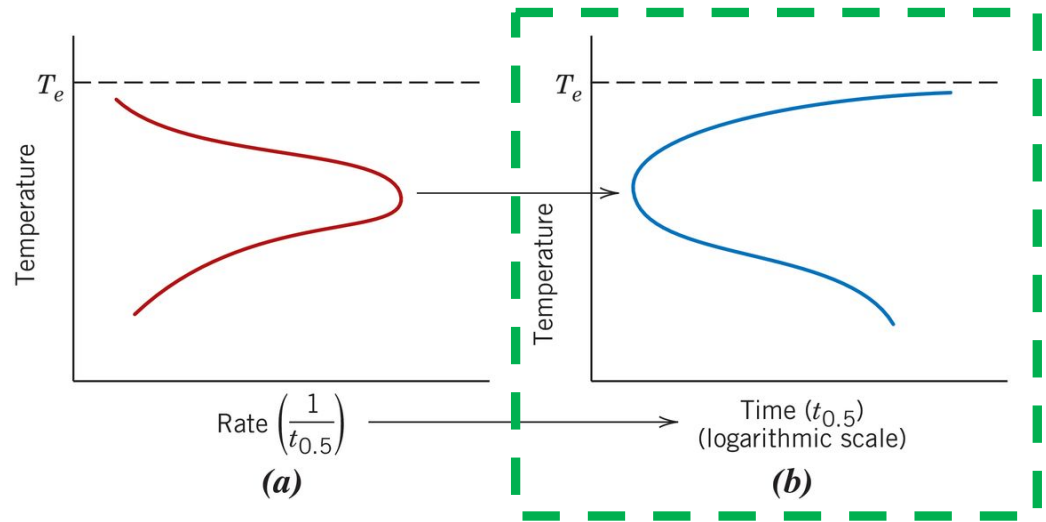
Rate of transformation $\propto \dot{G}\dot{N}$



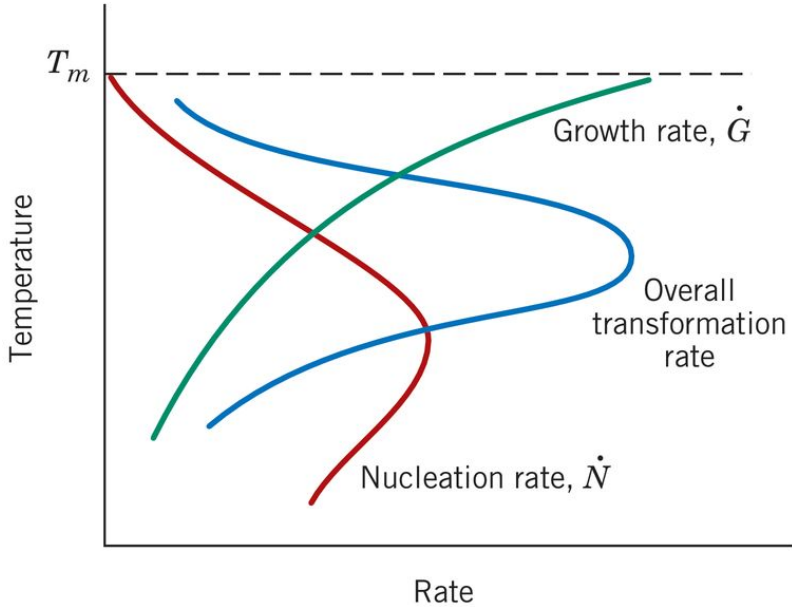
- 결과 상(product phase) 입자의 크기는 변태 온도(T)에 의존한다. T_m 부근에서 더욱 큰 알갱이가 생성된다. T_m 보다 낮은 온도일 수록 growth rate(\dot{G})가 낮아진다. 왜냐면 낮은 온도일 수록 확산이 느려 알갱이의 크기가 자라기 더 어렵기 때문. 하지만 T_m 부근에서는(즉 높은 온도에서는) 그 보다 더 낮은 온도와 비교했을 때 보다 입자 생성속도(\dot{N})가 낮다. 따라서 많은 수의 알갱이가 존재 하지 못한다.

변태속도, 변태시간, 비평형상

변태 속도와 어느 정도까지의 변태에 필요한 시간은 서로 역비례한다.
오른쪽 그림에서 $t_{0.5}$: 50% 변태까지 걸린 시간.



차후에 **등온 변태**도의 근간이 되는 모양이다 (nose)



응고 과정중에 평형 온도보다 훨씬 낮은 온도에서는 오히려 변태속도($\propto \dot{G}\dot{N}$)가 낮아지면서 '비평형'상 구조를 얻을 수도 있다. (추후에 더 논의)

고체 상태 변화의 속도론 (kinetics)

- 앞서 “액체→고체” (응고) 상변태에 관한 핵생성, 성장 및 **변태 속도의 온도 의존성**에 중점을 두었다. **변태 속도의 시간 의존성**(변태의 속도론, transformation kinetics)은 앞서 다루었던 열처리공정에서 다양한 공정 변수를 좌우한다. 그리고 우리는 앞으로 “고체_a→고체_b” 타입의 상변태로 제한하여 논의하겠다 (우리의 주 관심 대상 재료는 구조 재료이며, 이는 고체 상태에서 상변태가 많이 발생한다 – 열처리 공정에서도 한 고체에서 또 다른 고체로 상변태 발생 가능)
- 상변태 속도론(transformation kinetics)에서 상변태의 속도를 파악하기 위해서는 온도를 고정시킨 상태에서 상변태의 양(정도)을 시간에 따른 함수로 표현(혹은 측정)한다.
- 상변태의 정도를 시간에 따라 실험을 통해 측정하는 방법으로는:
 - X-ray diffraction (microscopy) – snapshots of various samples (thus requiring many specimens)
 - Real-time (in-situ) monitoring of changes in electrical conductivity (different phases have different electrical conductivity) – only a single specimen is needed.
 - Measuring propagation of sound waves – only a single specimen is needed.

Rate of phase transformation

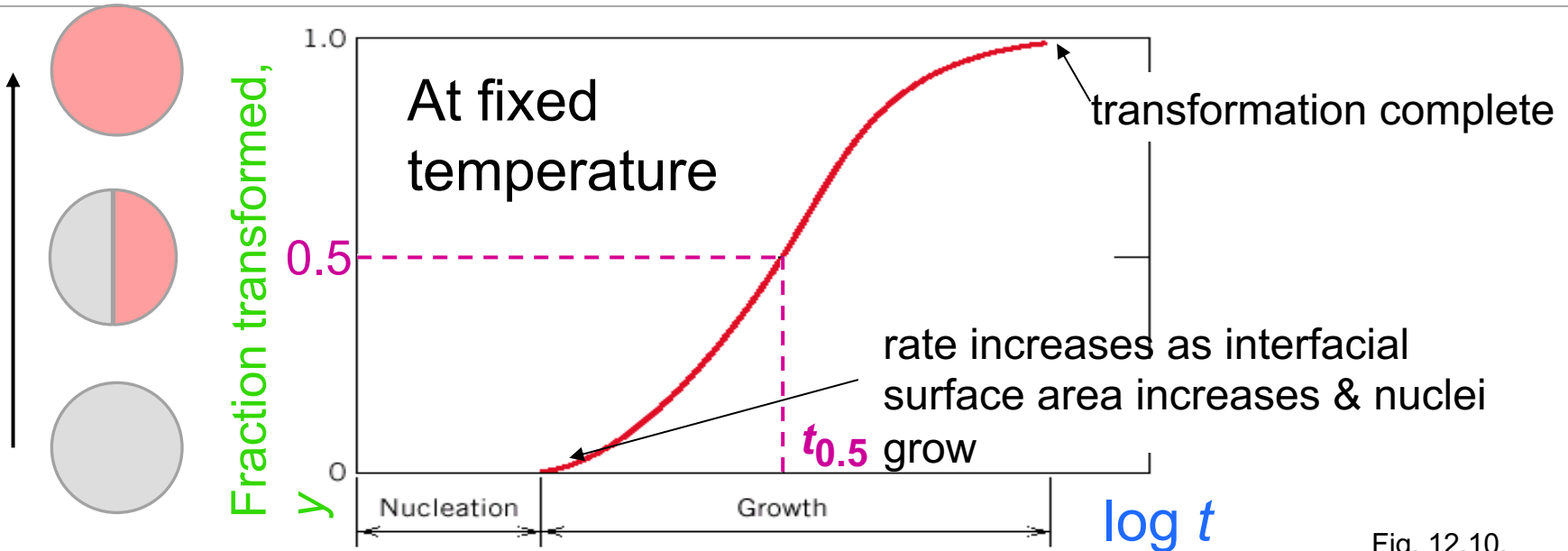


Fig. 12.10, Callister & Rethwisch 9e.

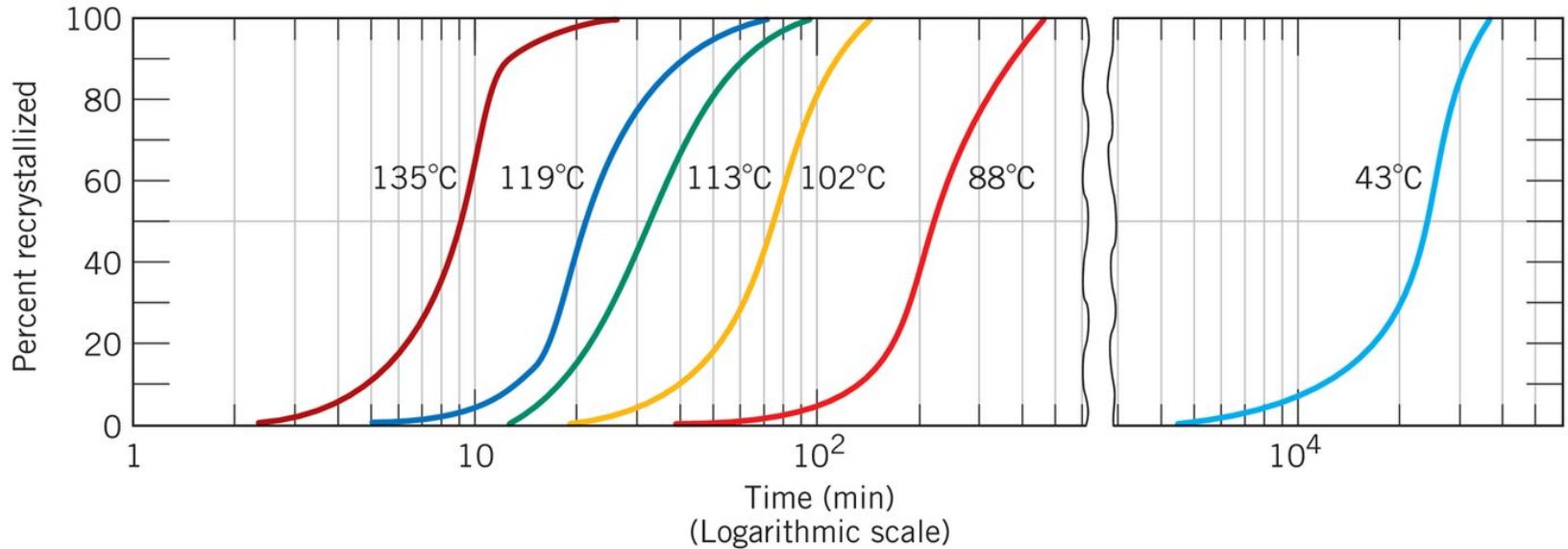
$$\text{Avrami equation} \Rightarrow y = 1 - \exp(-kt^n)$$

fraction transformed time

- k and n : 상변태 관련 상수; 시간에 무관함

관례적으로 *transformation rate* 를 $1 / t_{0.5}$ 로 정의함

Rate of recrystallization (pure Cu)



Reprinted with permission from Metallurgical Transactions, Vol. 188, 1950, a publication of The Metallurgical Society of AIME, Warrendale, PA. Adapted from B. F. Decker and D. Harker, "Recrystallization in Rolled Copper," Trans. AIME, 188, 1950, p. 888.

변태속도론에 사용되는 Avrami 식은 재결정의 속도론에도 사용가능하다 (위 구리의 경우를 참고). 재결정의 속도 또한 관례적으로 50% 재결정 완료에 걸린 시간으로 정의한다.

예제 12.2 변태 속도 계산

□ Q. Avrami 식 $y = 1 - \exp(-kt^n)$ 로 austenite에서 ferrite로의 상변태 속도가 결정(determine)된다. 이때 n 값이 3.1로 알려져있다. 20분이 경과한 후 새로운 상의 분율이 0.3(즉 30% 상변태 완료)라면, 해당 상변태 속도는 얼마인가?

■ 중요한 정보 하나: 상변태 속도는 관례적으로 50% 변태가 발생할 때까지 걸린 시간의 역수로 표현한다. 우선 Avrami 식을 사용하여 $t_{0.5}$ 를 구하자:

$$0.5 = 1 - \exp(-kt_{0.5}^{3.1}) \rightarrow 0.5 = \exp(-kt_{0.5}^{3.1}) \rightarrow -kt_{0.5}^{3.1} = \ln(0.5)$$

$$\rightarrow t_{0.5} = \left(-\frac{\ln(0.5)}{k} \right)^{1/3.1}$$

■ 또 다른 정보하나: 20분뒤 30% 상변태 완료 즉

$$0.3 = 1 - \exp(-k(20 [\text{min}])^{3.1}) \rightarrow -k (20[\text{min}])^{3.1} = \ln(0.7) \rightarrow k = \frac{-\ln(0.7)}{(20[\text{min}])^{3.1}}$$

■ 위 결과를 결합하면:

$$t_{0.5} = \left(-\frac{\ln 0.5}{\frac{-\ln(0.7)}{(20[\text{min}])^{3.1}}} \right)^{1/3.1} = \left(\frac{\ln 0.5}{\ln 0.7} (20[\text{min}])^{3.1} \right)^{1/3.1} = \left(\frac{\ln 0.5}{\ln 0.7} \right)^{1/3.1} 20[\text{min}] = 24.78 [\text{min}]$$

$$\text{Rate of transformation (by convention)} = \frac{1}{t_{0.5}} = 0.04035 \left[\frac{1}{\text{min}} \right]$$

준안정 상태(metastable state)와 평형상태 (equilibrium state)

- Recall that phase transformation is controlled by Temperature, (chemical) Composition and Pressure. T,C,P 중에서 실제 제조 공정상에서 금속의 상변태를 조절하는데 적절한 변수는 '온도'이다.
- (평형) 상태도(phase diagram)는 온도, 압력, 그리고 화학조성으로 이루어진 환경 조건에서 어떠한 상이 평형 상태인지 알려준다. 우리는 1) 상변태가 온도 조건에 따라 핵생성과 성장의 조건이 달라지는 것, 그리고 2) 온도에 따라 상변태의 속도가 좌우되는 것을 살펴보았다. 적절한 온도에서는 상변태 속도가 매우 느려질 수 있고 따라서 평형 상태의 상으로 변화는데 매우 오랜 시간이 걸릴 수 있다. (slide #32 참고)
- 특히 고체 상태의 경우 상변태에 필요한 확산 현상이 매우 더디게 일어나 평형 상태의 구조가 만들어지는 것이 드물다. 따라서, 고체상간의 상변태 현상에서의 평형 상태는 가열과 냉각이 극한적으로 느리고 비현실적인 속도로 진행될 경우에만 관찰 가능하다.
 - 평형 냉각이 아니라면 supercooling 평형 가열이 아니라면 superheating이 발생.
 - 냉각 속도가 빠를수록 과냉과 과열 현상이 크게 일어난다.
- 공업적으로 중요한 많은 합금은 초기와 평형의 중간 상태로 나타나는 경우가 많다 (때로는 이러한 준안정 상태의 상을 가진 재료의 물성이 필요할 때도 있다).

Summary

- 상태도 리뷰
- 상변태 과정
 - 핵생성 (균일/불균일 모델 비교) – 응고 모형.
 - 성장
 - 조밀/조대 조직이 발생 조건 비교
- 상변태 변태속도론
- 준안정 상태