

제 13 장

상변태 고체열역학

- 열역학을 기초로 한 미세조직의 제어에 의해서 재료에 원하는 전기적 또는 기계적 특성을 부여하는데 필요한 전자구조나 미세조직을 갖도록 할 수 있다.
- 응고, 강의 열처리, 반도체 재료의 대정련(zone refining)과 같은 여러 가지 재료가공 공정은 상의 변화 및 상변태(phase transformation)에 관한 열역학을 알아야 한다.
- 상의 크기와 형태, 그리고 생성률은 상변태의 고체열역학에 의해 영향을 받는다.
- T_E 온도(융점) 이상에서 안정상 α (액체)와 T_E 온도 이하에서 안정상 β (고체)의 경우, $T = T_E$ 에서 두 상의 자유에너지는 같아져 $G_\alpha = G_\beta$ 가 되고 $\alpha \rightarrow \beta$ 변태에 따른 자유에너지 변화는 다음과 같다.

$$\Delta G_V = G_\beta - G_\alpha = 0$$

- ΔG 에 첨자 V는 부피자유에너지를 고려한 것으로, ΔG_V 는 변태되는 재료의 단위부피당의 자유에너지변화이다.

$$\Delta G_V = \Delta E_V - T\Delta S_V$$

- 평형온도 T_E 에서는 $\Delta G_V = 0$ 이므로

$$\Delta S_V = \Delta E_V / T_E$$

- ΔS_V 와 ΔE_V 는 온도에 민감하지 않으므로 $T = T_E$ 온도에서 변태가 일어날 때 자유에너지 변화는

$$\Delta G_V = \Delta E_V - T \left(\frac{\Delta E_V}{T_E} \right) = \Delta E_V \left(\frac{T_E - T}{T_E} \right)$$

$$\therefore \Delta G_V = \frac{\Delta E_V \cdot \Delta T}{T_E} \quad (\text{상변태의 자유에너지변화})$$

$\Delta T = T_E - T$ 는 평형온도 이하에서의 과냉도

- $\alpha \rightarrow \beta$ 변태중에 열이 방출되면 $\Delta E_V < 0$ 이고, $T < T_E$ 인 온도에서는 $\Delta G < 0$ 이다. 그 결과 T_E 이하에서 반응의 구동력(driving force)은 온도가 내려갈수록 증가한다.
- $\beta \rightarrow \alpha$ 의 변태는 열을 흡수하여 $\Delta E_V > 0$ 이고, $T > T_E$ 인 온도에서는 $\Delta G < 0$ 이다.

- 온도가 $T < T_E$ 로부터 β 상이 α 상으로부터 석출되는 온도 $T < T_E$ 로 급강해도 β 상이 순간적으로 나타나지 않는다. β 상이 형성되려면 원자가 β 격자내의 정상 위치로 배열되어야 하므로 국부적인 원자배열이 있어야 한다.
- 변태가 α 상의 전체 부피에서 순간적으로 일어날 수 없는 2가지 이유:
 - ① 모든 원자들이 β 구조로 동시에 정렬할 확률은 매우 희박하다. T_E 이하의 온도에서도 작은 β 입자가 형성되는 데는 자유에너지의 장벽이 있다.
 - ② 원자의 재배열은 확산에 의해 지배되므로 이것은 β 상의 형성이 시간에 의존하는 열적 활성화된 과정이다.
- $\alpha \rightarrow \beta$ 변태를 2단계로 나눌 수 있다.
 - ① 1단계: α 상내에 작은 β 핵이 형성되는 핵생성(nucleation)과정
 - ② 2단계: 핵성장(growth) 과정
- 변태의 전체 속도를 완전히 분석하려면 핵생성과 핵성장을 열역학적인 측면에서 고려해야 한다. 또한 이 두 과정은 모두 열적으로 활성화되어 있는 상태로 온도에 크게 의존한다

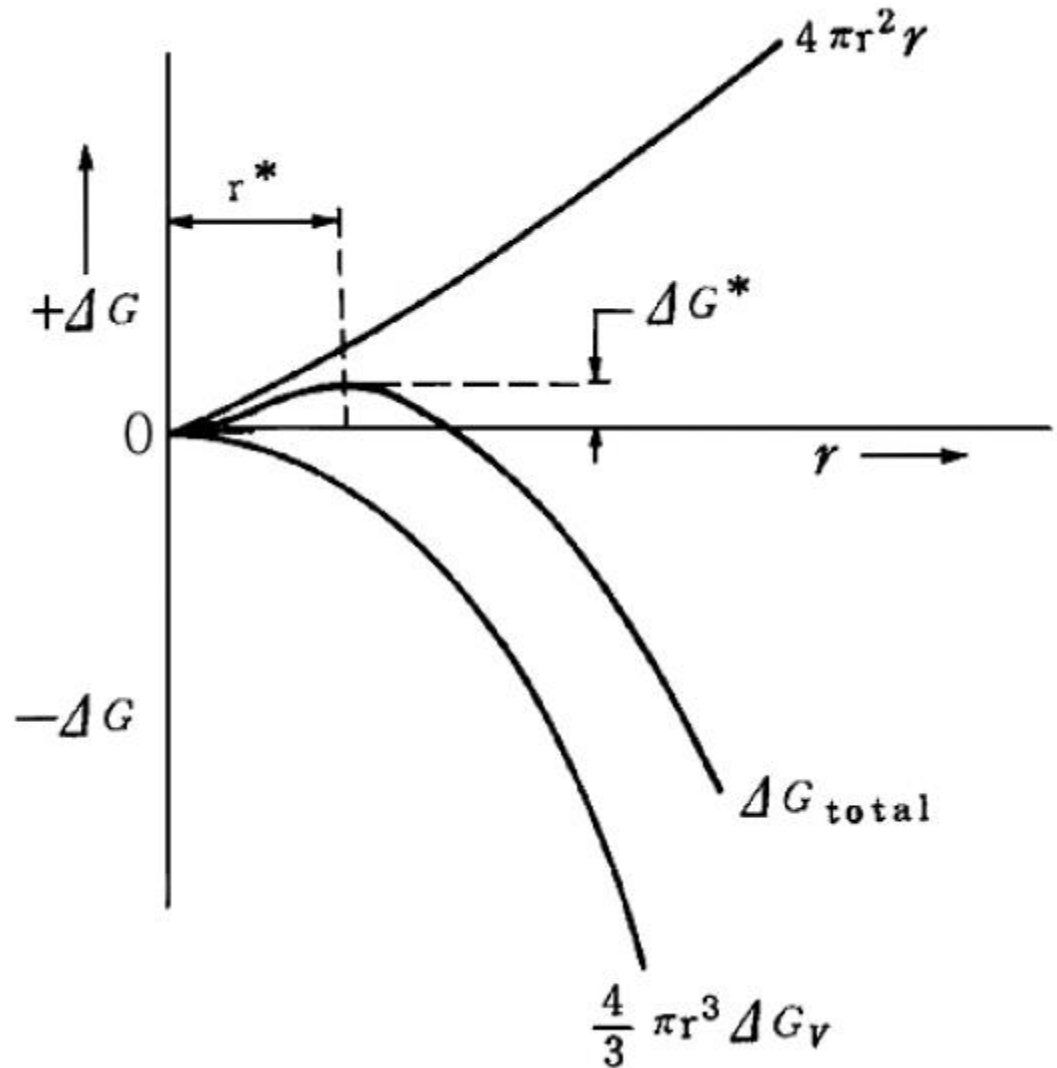
13.1 핵생성에 관한 열역학

- 상변태에서 고체열역학을 고찰하는 첫단계로 계내의 핵의 수를 계산하는 방법은 우선 핵생성에 관련된 전체 자유에너지변화를 계산한다. 이 계산은 응고과정을 고찰함으로써 구할 수 있다.
- α 를 액상, β 를 고상, T_E 를 융점이라 하고 α 기지내에 작은 구형의 β 핵의 생성을 고려할 때 α 상내에 β 핵이 형성되면 α 상과 β 상 간에 계면이 생긴다.
- γ 를 핵과 기지 사이 계면의 단위면적당 표면자유에너지라 하면 반지름 r 인 β 상의 구형의 핵이 생성될 때 전체 자유에너지변화는

$$\Delta G_{tot} = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \gamma$$

- 첫째 항은 핵생성과 관련된 **체적자유에너지변화**이며, $T < T_E$ 인 온도에서 (-)이다.
- 둘째 항은 **표면자유에너지변화**이며 항상 (+)이다. 그 이유는 계면이 생생될 때 에너지는 항상 소멸되기 때문이다.

- 반지름 r 이 임계 반지름 r^* 보다 작으면 표면자유에너지 항이 지배적이어서 ΔG_{tot} 는 r 이 증가함에 따라 증가하며, $r > r^*$ 인 경우는 체적자유에너지 항이 지배적이어서 r 이 증가함에 따라 ΔG_{tot} 는 감소한다.
- β 핵이 생성되는데 에너지장벽이 있다. β 핵은 임계크기보다 커야만 자유에너지의 감소에 따라 계속 성장을 할 수 있다. $r < r^*$ 인 핵은 T_E 이하의 온도에서도 α 기 지 내에 재용해된다. 따라서 안정한 β 입자를 형성하기 위해서 계에 열에너지를 공급해야 한다.



- 주어진 온도에서 계에 존재하는 핵의 수는 공공의 밀도를 계산하는 방법으로 계산할 수 있다. 안정한 핵($r > r^*$)을 형성하는데 필요한 임계에너지를 ΔG^* , 핵생성이 일어날 수 있는 자리의 수를 s 라 할 때, 공공의 경우와 같이 어떤 온도에서의 핵의 수는

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

- n^* 를 알려면 ΔG^* 를 먼저 계산하고, ΔG^* 는 r^* 를 이용하여 계산한다. ΔG_{tot}^* 는 $r = r^*$ 일 때 극대값 ΔG^* 를 가지므로 r^* 의 값은 ΔG_{tot} 을 r 로 미분하여 0으로 두고 계산한다.

$$\Delta G_{tot} = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \gamma$$

$$-\frac{d}{dr} \left(\frac{4}{3} \pi r^3 \right) \Delta G_V + \frac{d}{dr} (4\pi r^2) \gamma = 0$$

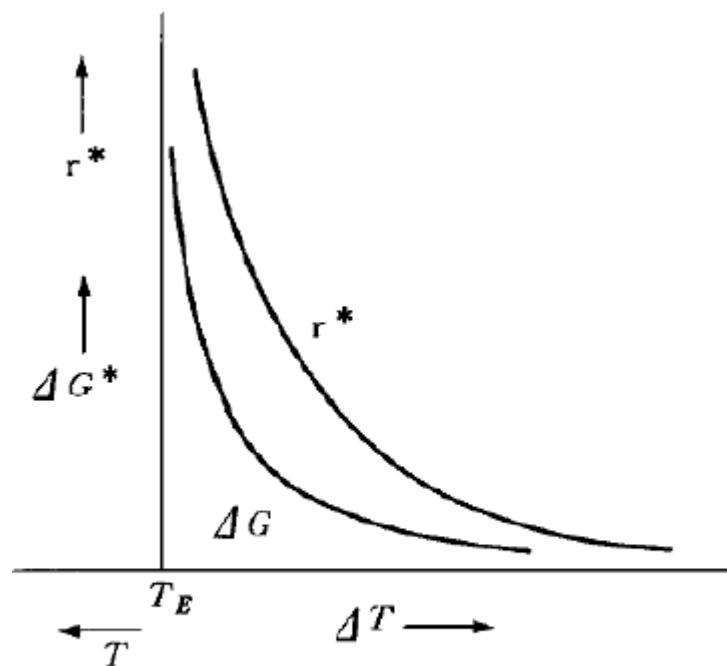
$r = r^*$ 일 때

$$4\pi (r^*)^2 \Delta G_V + 8\pi r^* \gamma = 0$$

$$r^* = \frac{-2\gamma}{\Delta G_V}$$

$$r^* = \frac{-2\gamma}{\Delta G_V} \quad \leftarrow \quad \Delta G_V = \frac{\Delta E_V \cdot \Delta T}{T_E}$$

$$r^* = \frac{-2\gamma T_E}{\Delta E_V \Delta T} \quad \longrightarrow \quad \Delta G_{tot} = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \gamma$$



$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_V)^2} = \frac{16\pi\gamma^3}{3\Delta E_V^2} \cdot \frac{T_E^2}{\Delta T^2}$$

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

핵생성 매개변수 r^* 와 ΔG 에 대한 과냉도의 효과

예제 1

순은의 고체, 액체간의 계면에너지는 126 erg/cm^2 이고, 용융잠열은 25 cal/g 이며, 융점은 961°C 이다. 은의 밀도는 고체나 액체나 약 10.5 g/cm^3 이다. 700°C 에서의 r^* 의 값을 구하여라.

◆ 풀 이 $\Delta E_V = -25 \text{ cal/g} = -(25)(10.5) = -262 \text{ cal/cm}^3$
 $1 \text{ cal} = 4.184 \times 10^7 \text{ erg}$ 이므로

$$\Delta E_V = -1.1 \times 10^{10} \text{ erg/cm}^3$$

$$\Delta T = 961 - 700 = 261^\circ\text{C}$$

$$T_E = 961 + 273 = 1234 \text{ K}$$

그러므로

$$r^* = \frac{-2\gamma T_E}{\Delta E_V \Delta T} = \frac{-2(126)(1234)}{(-1.1 \times 10^{10})(261)} = 2.24 \times 10^{-7} \text{ m}$$

예제 2

예제 1에서의 임계크기의 핵에 대한 ΔG^* 의 값을 계산하여라. 만일 핵자리의 밀도가 $10^{20}/\text{cm}^3$ 이라면 700°C 에서 핵 밀도는 얼마인가?

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3 T_E^2}{3\Delta E_V^2 \Delta T^2} = \frac{16(3.14)(126)^3 (1234)^2}{3(-1.1 \times 10^{10})^2 (261)^2}$$

$$= 6.1 \times 10^{-12} \text{ erg}$$

핵의 수를 계산하면

$$n^* = S \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) = 10^{20} \exp\left(-\frac{6.1 \times 10^{-12}}{1.38 \times 10^{-16} (973)}\right)$$

$$= 1.06 \times 10^{18} \text{ 개}/\text{cm}^3$$

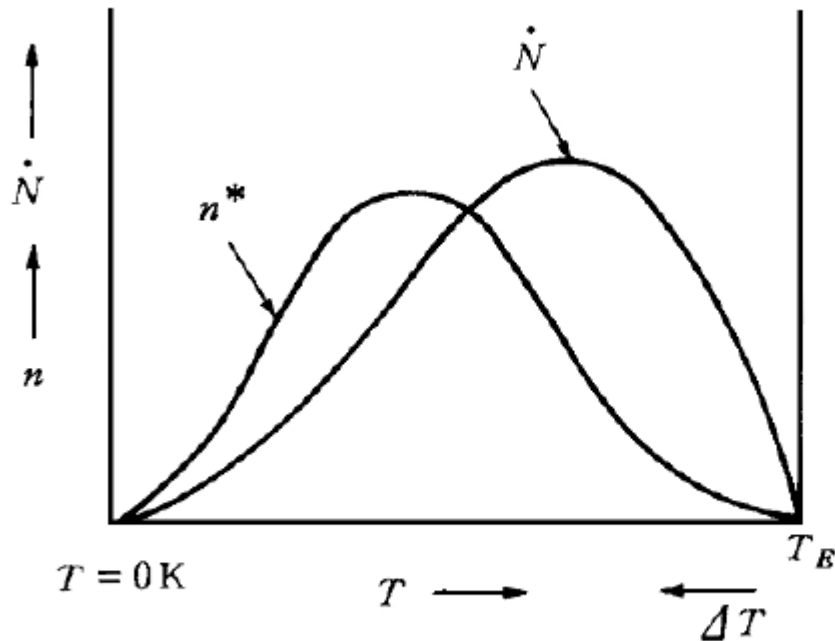
- 핵은 원자의 확산으로 형성되므로 안정한 핵을 형성하는 데는 열적 활성화단계가 있다. 핵생성에 따른 체적 또는 표면자유에너지의 변화로부터 생긴 ΔG^* 에너지장벽을 넘어야 한다.
- 원자들이 핵을 형성하기 위해서는 확산되어 재배열해야 한다. 핵생성률 $\dot{N}$ 은 안정화 되기에 충분한 에너지를 가진 핵의 수와 안정화될 가능성이 있는 핵으로 원자들이 확산해 갈 수 있는지에 의존하게 된다(확산의 활성화에너지 ΔE_D).

$$\dot{N} \propto \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta E_D}{kT}\right)$$

핵생성

확산

- T_E 직하 온도에서는 확산속도는 빠르나 과냉도 ΔT 가 작아 ΔG^* 가 커지고, 임계반지름 r^* 가 되기에 충분한 에너지를 가진 핵은 얼마 되지 않는다.
- 매우 낮은 온도에서는 ΔT 는 크고, ΔG^* 는 작다. 낮은 온도에서는 원자들의 확산속도가 매우 느려서 핵을 형성할 수 없으므로 $\dot{N}$ 은 다시 작아진다.
- 확산속도가 빠르고, ΔG^* 가 별로 크지 않은 중간온도에서 $\dot{N}$ 이 극대가 된다. 극대점은 T_E 온도보다 상당히 낮은 온도에서 생길 수 있다.



$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_V)^2} = \frac{16\pi\gamma^3}{3\Delta E_V^2} \cdot \frac{T_E^2}{\Delta T^2}$$

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

$$\dot{N} \propto \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta E_D}{kT}\right)$$

평형핵농도 n^* 와 핵생성률 $\dot{N}$ 에 온도와 과냉도가 미치는 영향

- 액체-고체의 변태, 고체-고체변태에 적용되며, 고체-고체변태의 핵생성률은 액체-고체의 경우 보다 상당히 느리다. 이것은 다음 4가지 요인 때문이다.
 - ① 고상에서의 확산속도는 액상 때보다 훨씬 느리다. 이것은 원자가 핵을 형성하기 위해 재배열하기가 더 어렵기 때문이다.
 - ② 고상-고상간의 계면에너지는 고상-액상간의 계면에너지보다 훨씬 크다. 이것은 고상에서 새로운 고상의 핵이 생성될 때 에너지장벽 ΔG^* 가 커지기 때문이다.
 - ③ 고상-고상변태에 대한 ΔG_v 는 고상-액상간의 경우보다 작고, ΔG^* 는 증가한다.
 - ④ 고상-고상변태에서는 핵생성에 관련된 체적변화가 일어나므로 α 와 β 상간의 체적비가 다르다.

- 열역학적으로 고상-고상변태는 평형에 도달하는 경우가 매우 드물다. 실제로 핵생성은 불균일하게 일어난다.
- 응고변태에서 만약 β 와 계면 사이의 r 이 액체-계면 사이의 r 보다 작다면 β 핵이 계면 위에서 형성될 때 β 핵의 평균계면에너지 γ_A 는 감소한다. 이것은 핵이 구형이 아니어도 성립한다.
- 핵생성의 활성화에너지 ΔG^* 는 γ_A^3 에 비례하므로 주어진 온도에서 γ_A 가 약간 작아져도 핵생성률은 증가한다.
- 불균일핵생성은 균일핵생성과 비교하여 과냉도가 더 작아도 같은 크기의 핵생성률을 가질 수 있다.

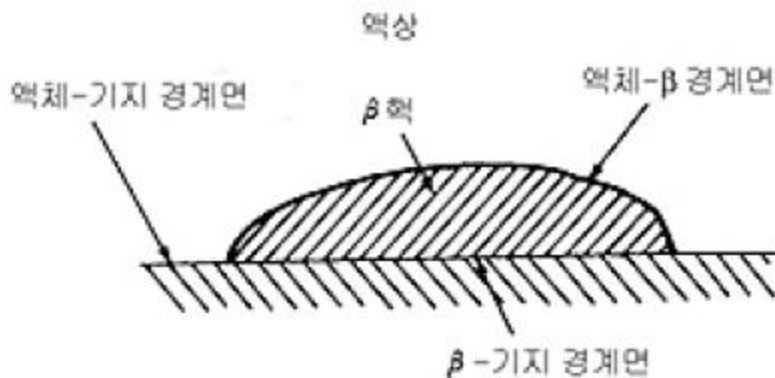


그림 13.5 불균일핵생성

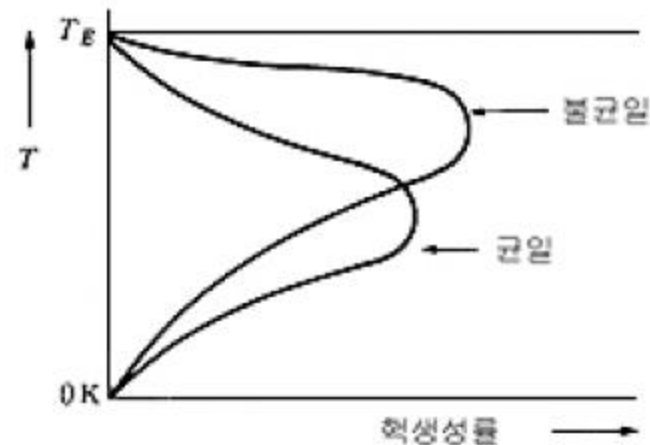


그림 13.6 균일핵생성과 불균일핵생성률에 온도와 과냉도가 미치는 효과

13.1 핵성장에 관한 열역학

- 안정한 핵($r > r^*$)의 성장은 원자가 핵쪽으로 이동하는 속도와 핵에 밀착되는 속도에 따라 결정된다.
- 성장속도는 확산에 의해 지배되며, 원자가 핵으로 확산하는데 영향을 미치는 인자는 과냉도 ΔT 에 비례하는 변태와 관련된 자유에너지 변화와 $\exp(-\Delta E_D/kT)$ 에 비례하는 원자의 확산계수이다.
- T_E 부근의 온도에서는 구동력이 작아서 성장속도 $g \rightarrow 0$ 이고, 아주 낮은 온도에서는 확산계수가 작아서 $g \rightarrow 0$ 이 되며, 적당한 중간온도에서 성장속도가 최대값이 된다.
- 변태속도 P 는 핵생성률 N 과 성장속도 g 에 의존한다. 낮은 온도와 평형온도 직하에서는 핵생성률과 성장률이 모두 낮아 전체 변태속도는 느리고, 이 중간온도에서 변태속도는 증가하여 최대가 된다.

