

Chapter 10. Phase Diagrams (상평형도)

Microstructure \leftrightarrow Mechanical properties

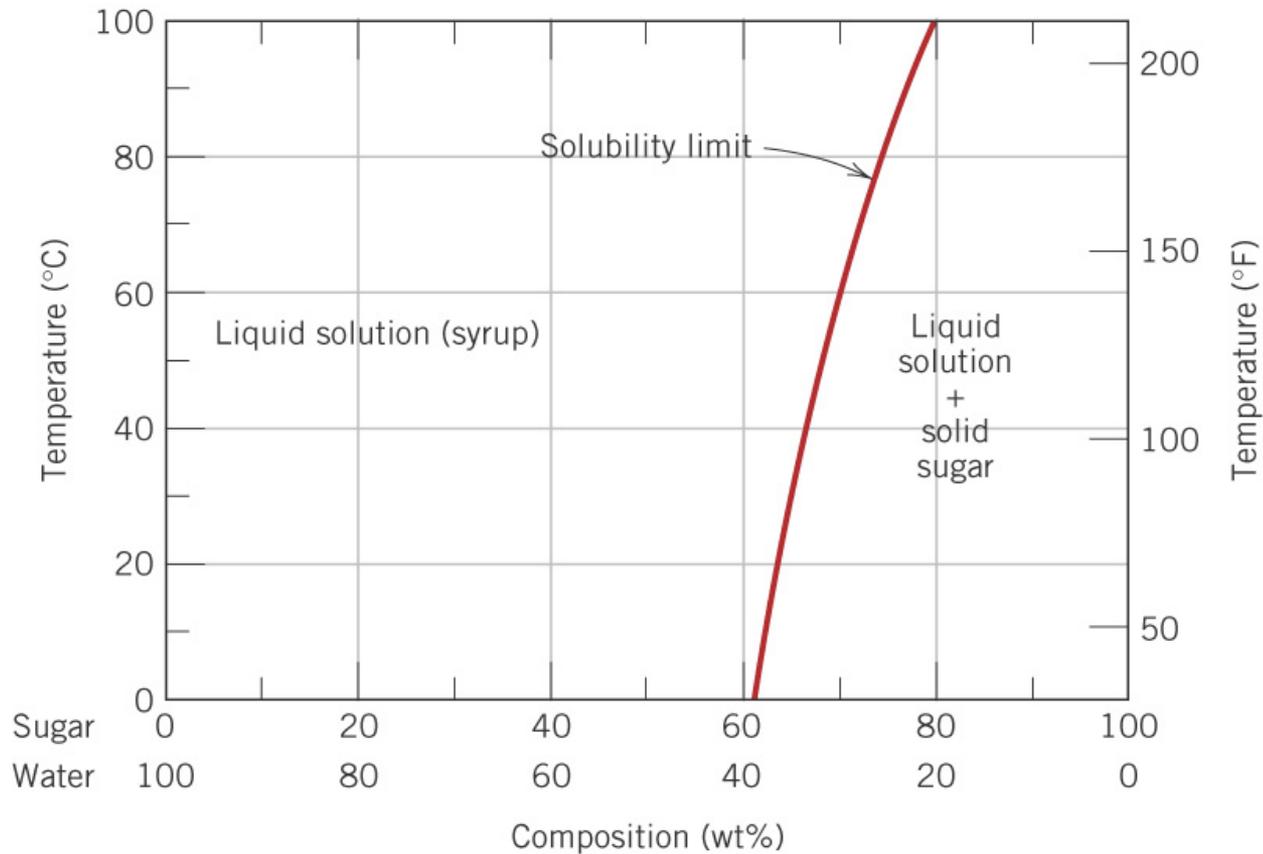
melting(용융), casting(주형), crystallization(결정화) 등에 정보 제공

Solution – solid, liquid, or gas solutions (single phase)

Mixture – more than one phase

Solubility Limit (용해한도 or 포화용해도)

~ maximum concentration of solute atoms dissolving in the solvent
(용매에 용해되는 용질 원자의 최대 농도)



용해도 ↑
← T ↑

Fig. 10.1 설탕-물 시럽에서의 설탕($C_{12}H_{22}O_{11}$)의 용해도.

Phases (상)

Phase – 물리적, 화학적 특성이 균일한 (homogeneous) 부분

물 + 설탕 용액 → 1 상 (고체 설탕을 액체에 녹인 균질 용액)

물 + 얼음 → 2 상

BCC + FCC → 2 상

Boundary – 상을 분리하는 경계

Single phase system – homogeneous system (균질계)

Two or more phase system – mixture (혼합물) or

heterogeneous system (불균질계)

Microstructure (미세 구조)

→ 물리적 특성, 기계적 거동은 미세구조에 따라 다름

미세구조는 상의 수(no. of phases), 상의 비율(proportions), 상의 분포 or 배열(distribution, arrangement) 등에 의해 특징이 나타남

Alloy의 미세구조에 영향을 미치는 3 요소:

합금 원소의 종류(element)

합금 원소의 농도(concentration)

합금의 열처리(heat treatment)

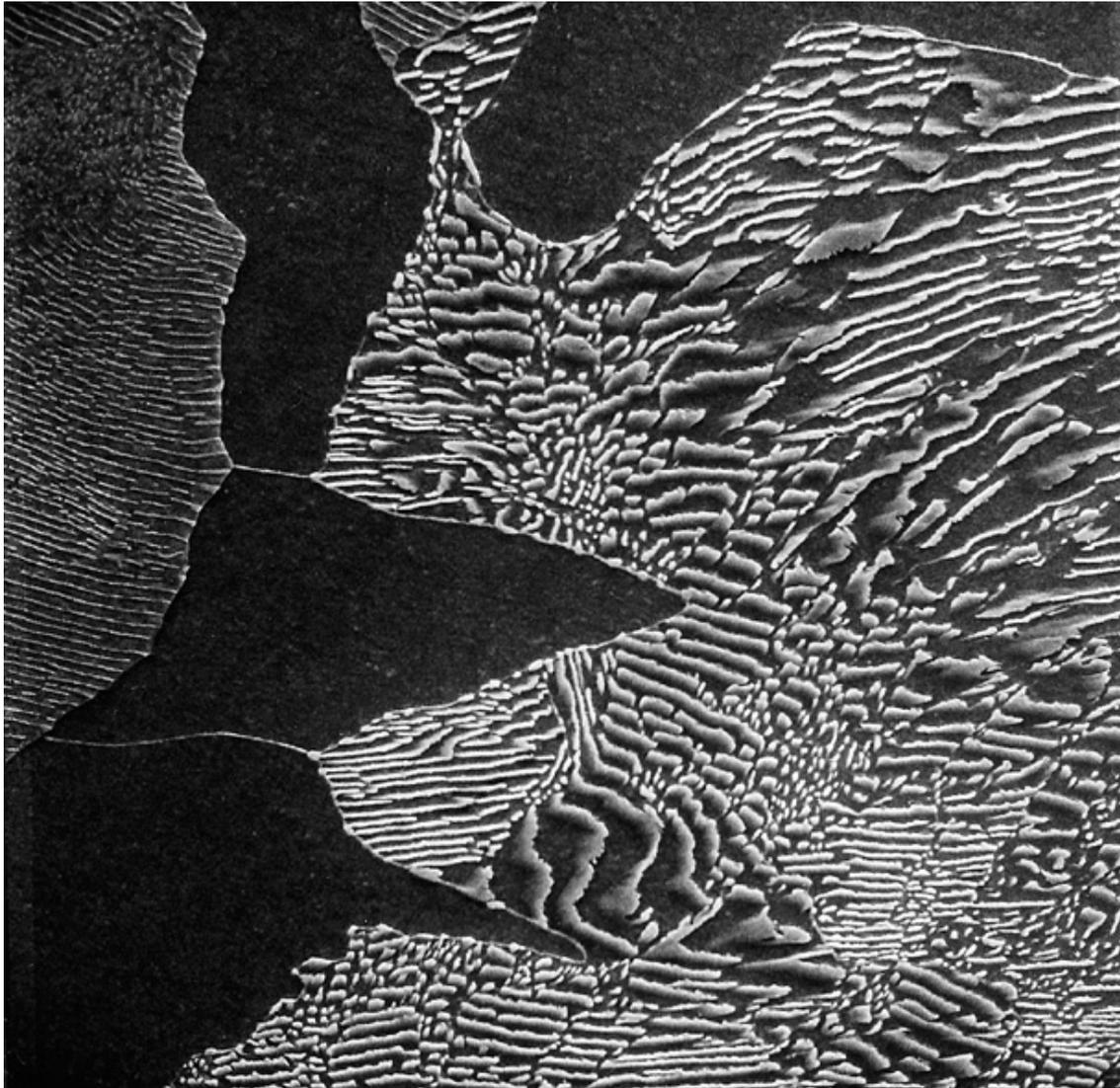


Fig. (참고)

0.04% C를 함유한 탄소강의 미세조직: 어두운 부분은 ferrite이고 밝은 부분은 pearlite이며 pearlite는 cementite (밝은 층)와 ferrite (어두운 층)로 이루어짐.

← 표면 에칭하여 관찰
(ferrite 부분을 녹임)

Phase Equilibria (상 평형)

: 하나 이상의 상이 존재하는 계의 평형

평형(equilibrium): Free energy (자유에너지)가 최소인 stable state



내부 에너지와 엔트로피의 함수

$$(\Delta G = \Delta H - T\Delta S)$$

무한 시간에서의 상태

cf.) Nonequilibrium (비평형) or Metastable (준안정) state

→ 열역학적으로 평형상태 아님

변화속도가 매우 느려 미세구조 유지 가능

(some steels & Al alloys)

One-component (or Unary) Phase Diagrams (일성분 상평형도)

: 조성은 일정하고 온도(T)와 압력(P)만이 변수인 상평형도

ex.) H_2O

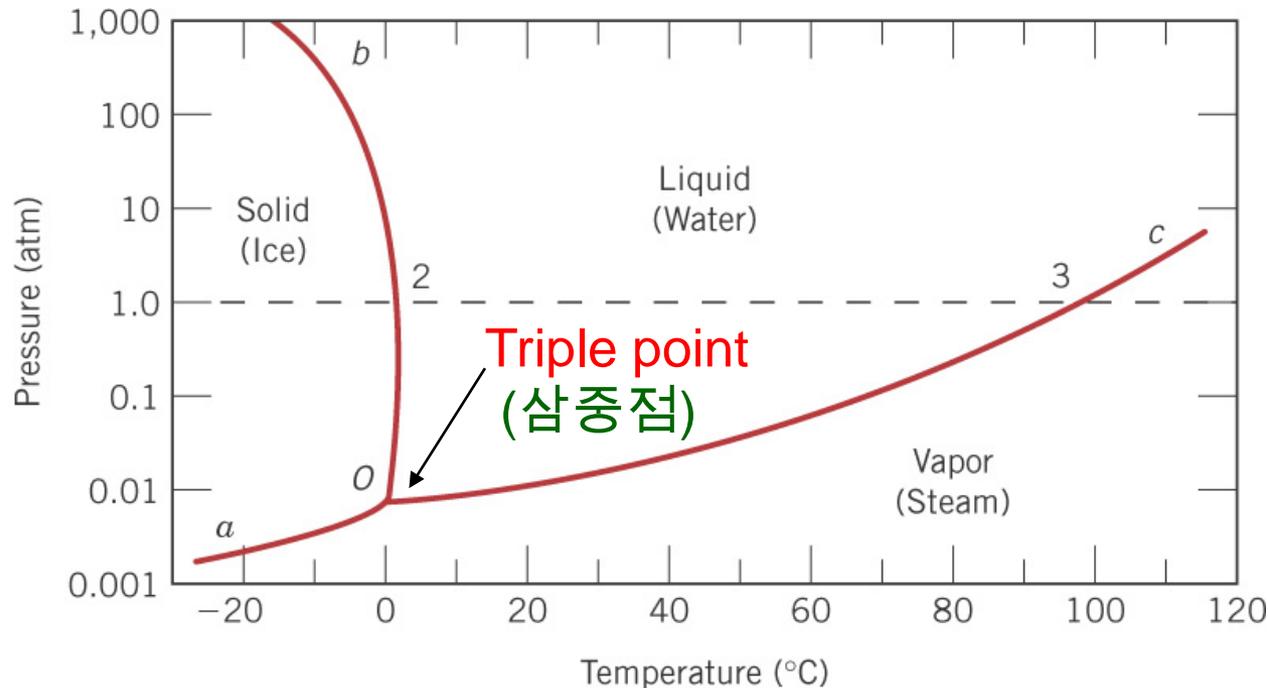
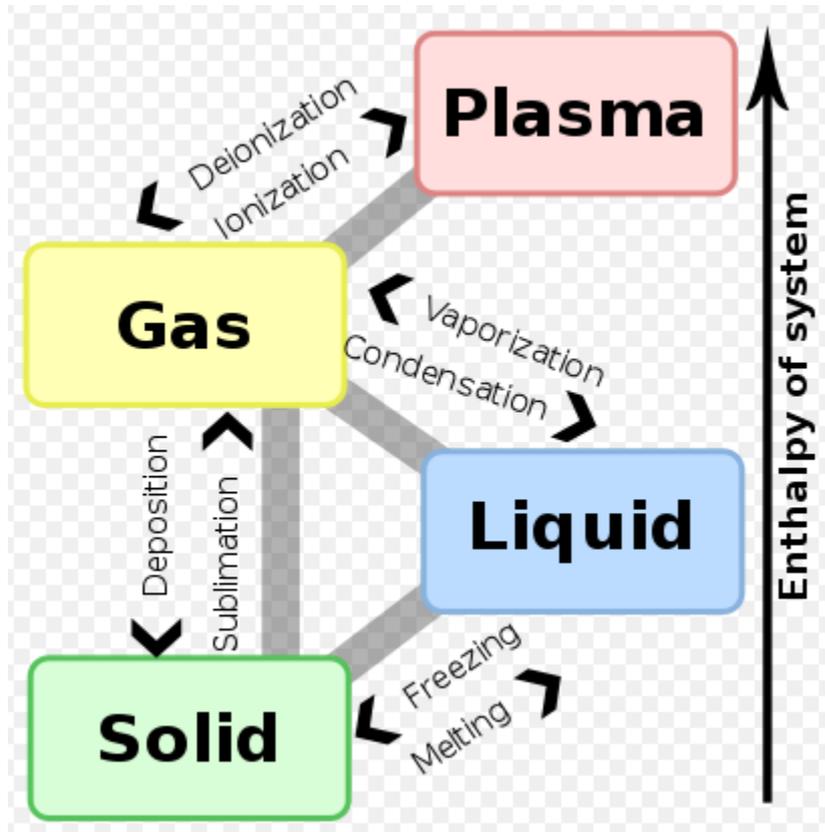


Fig. 10.2 H_2O 의 P-T 상평형도.

Phase Transformation (상변환 or 상변태)



Vaporization (기화)
 Condensation (응축)
 Freezing (응고)
 Melting (용융)
 Sublimation (승화)
 Deposition (증착)

(출처) http://en.wikipedia.org/wiki/Phase_transition

Binary Phase Diagrams (이성분 상평형도)

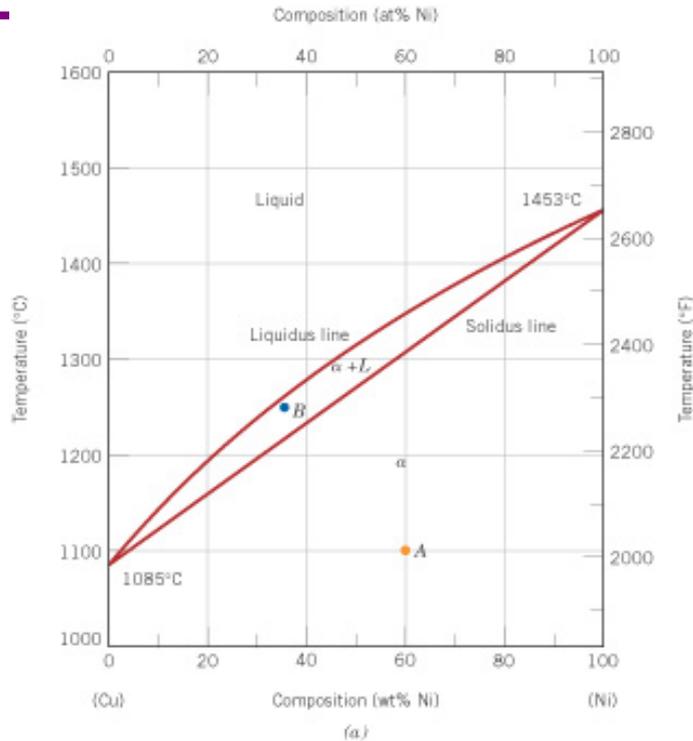
→ 두 가지 성분으로 구성된 상평형도
(일반적으로 1 atm 하에서 온도와 조성이 변수인 2성분 상평형도)

Binary Isomorphous Systems (이성분 동형계 or 이성분 전율고용체계)

: 두 가지 성분이 액상과 고상에서 모든 조성에서
완전한 용해도를 보이는 계

ex.) Cu-Ni alloy

← Complete solubility occurs because both Cu and Ni have the same crystal structure (FCC), near the same radii, electronegativities and valences.



Liquidus line (액상선)
 Solidus line (고상선)
 Tie line (연결선 or 대응선 or 공액선)

고용체 (solid solution)의 경우 α, β 등 그리스체 소문자로 표시

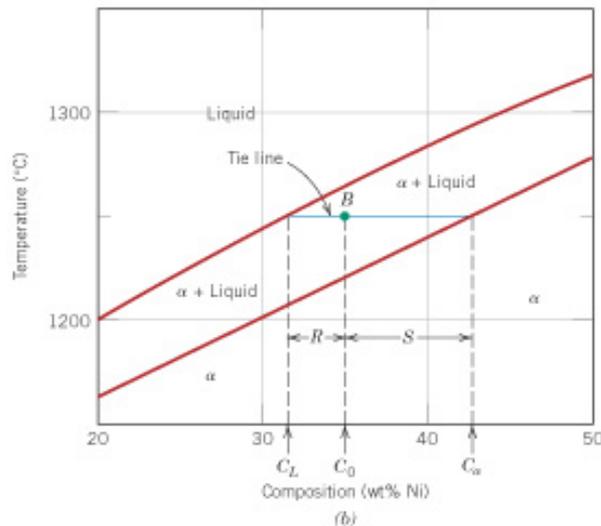


Fig. 10.3 (a) Cu-Ni alloy에 대한 상평형도, (b) B 점에서의 조성 and 상의 양을 결정하는 방법을 설명.

Interpretation of Phase Diagrams (상평형도의 이해)

→ 이성분 상평형도에서 얻을 수 있는 정보:

- 1) Phases that are present (상의 종류)
- 2) Composition of these phases (상의 조성)
- 3) % or fractions of the phases (상의 분율)

Phases present

Point A ~ 1100 °C , 60 wt% Ni – 40 wt% Cu alloy → α phase

Point B ~ 1250 °C , 35 wt% Ni – 65 wt% Cu alloy
→ α phase & liquid phase 공존

Phase compositions

Point B ~ α 상과 liquid 상 공존 \therefore α 상 & L 상의 조성

C_L (31.5 wt% Ni – 68.5 wt% Cu),

C_α (42.5 wt% Ni – 57.5 wt% Cu)

Phase amounts

Point A ~ 단일상이므로 100% α or wt fraction of $\alpha = 1$

Point B ~ Lever rule (지렛대 원리) 이용

액상의 weight fraction:

$$W_L = \frac{C_\alpha - C_0}{C_\alpha - C_L} = \frac{42.5 - 35}{42.5 - 31.5} = 0.68$$

α 상의 weight fraction:

$$W_\alpha = \frac{C_0 - C_L}{C_\alpha - C_L} = \frac{35 - 31.5}{42.5 - 31.5} = 0.32$$

Ex. 10.1) Lever rule의 유도

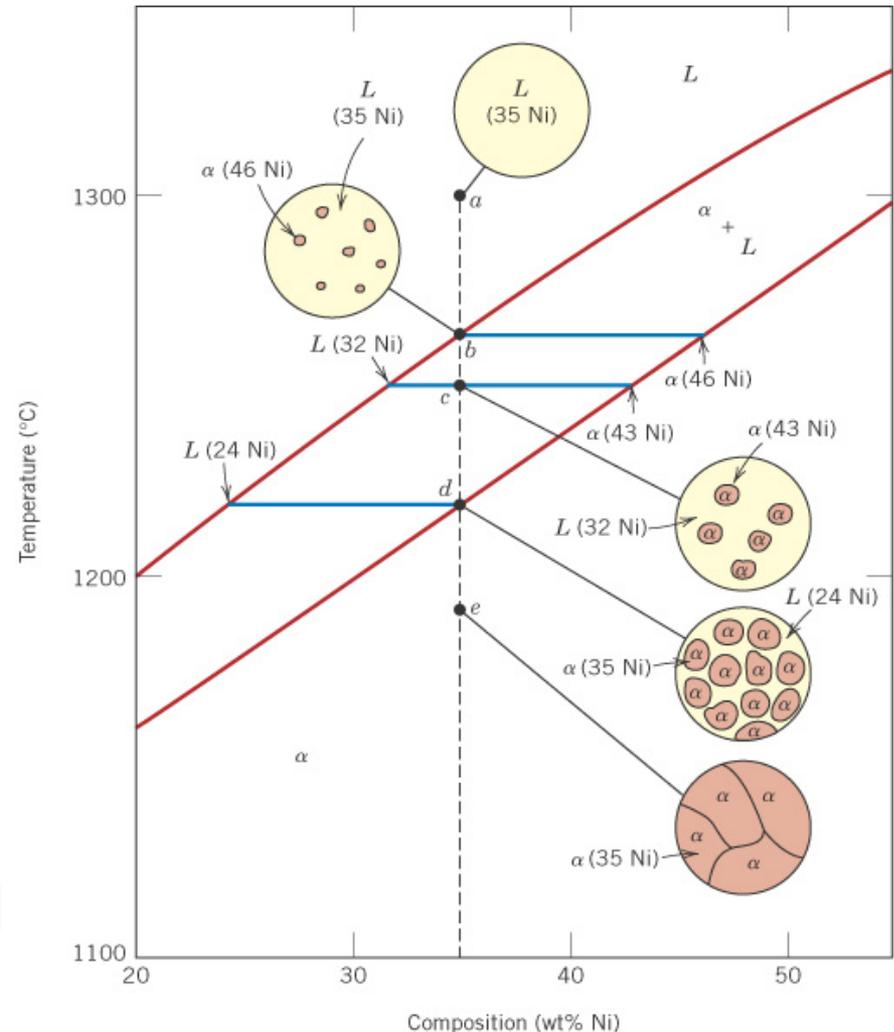
Development of Microstructure in Isomorphous Alloys (동형 합금의 미세구조 변화)

* **Equilibrium cooling** (평형냉각)
in Cu-Ni system
(Fig. 10.3(a)의 확대도)

35 wt% Ni – 65 wt% Cu
alloy를 1300 °C에서부터
cooling.

(점 a에서 점 e로 감에 따른
미세구조 변화 관찰)

Fig. 10.4 Cu-Ni alloy의 평형냉각에
따른 미세구조.



Point *a* : 35 wt% Ni – 65 wt% Cu 조성의 liquid alloy

Point *b* : Liquidus line에 도달, α 상 및 *L* 상으로 상분리 시작
Tie line (연결선)에 만나는 solidus line 위의 조성
고상 α (46 wt% Ni)가 형성되기 시작

Point *c* : *L* 상 (32 wt% Ni)과 α 상 (43 wt% Ni)의 2 상

Point *d* : 잔여 *L* 상 (24 wt% Ni)과 α 상 (35 wt% Ni)로 응고 종료 직전

Point *e* : 35 wt% Ni – 65 wt% Cu 조성의 α 상 solid solution

Point *e* 이후의 냉각: 조성 변화 없음 (즉, Point *e*의 조성과 동일)

* Nonequilibrium cooling (비평형냉각) in Cu-Ni system

35 wt% Ni – 65 wt% Cu alloy (점 a' → 점 f' 로 감에 따른 미세구조)

고상은 확산이 느려 비평형상태로 상이 결정

결정립 내 원소 농도가 불균일함 → Cored structure (유핵 구조) → 기계적 성질을 떨어뜨림

(붉은 점선은 고상의 평균농도)

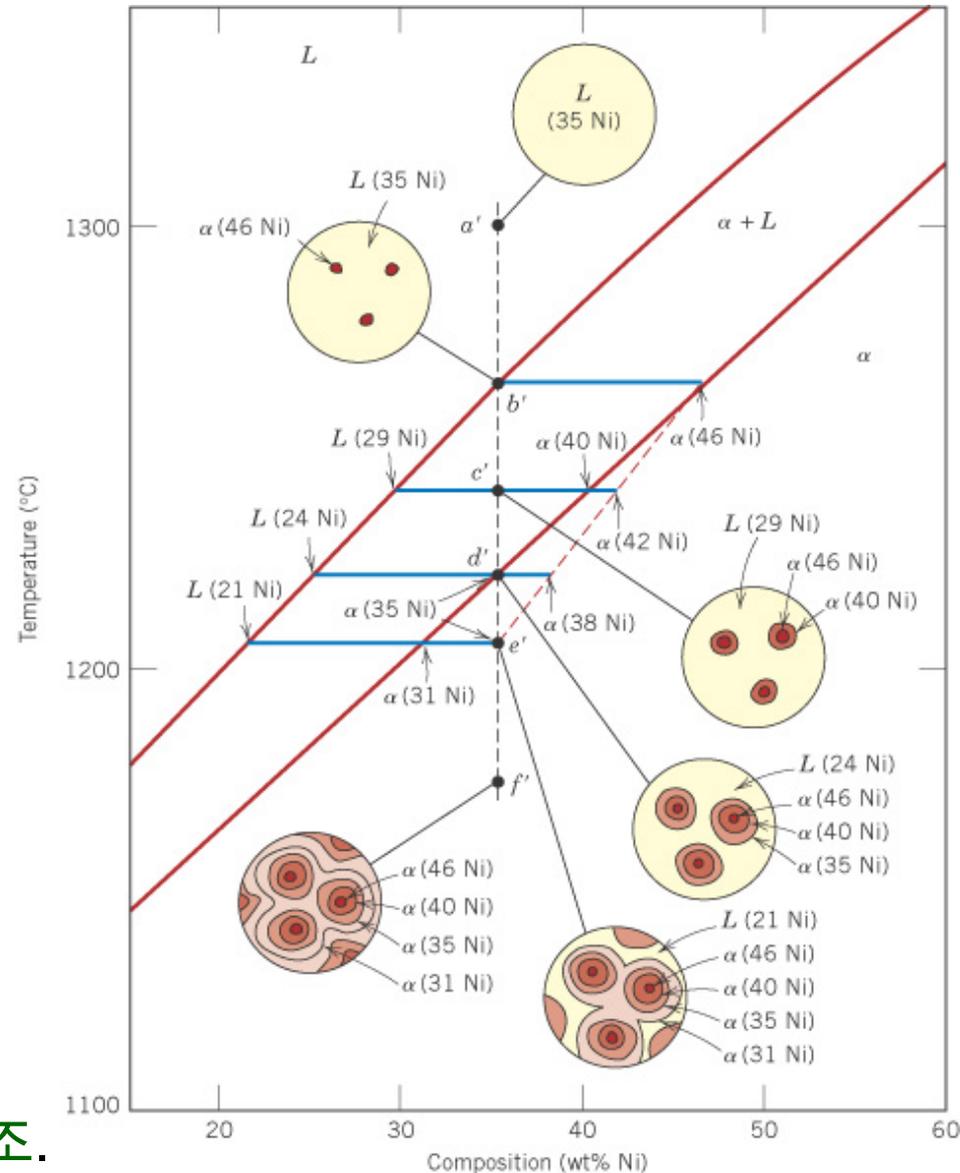
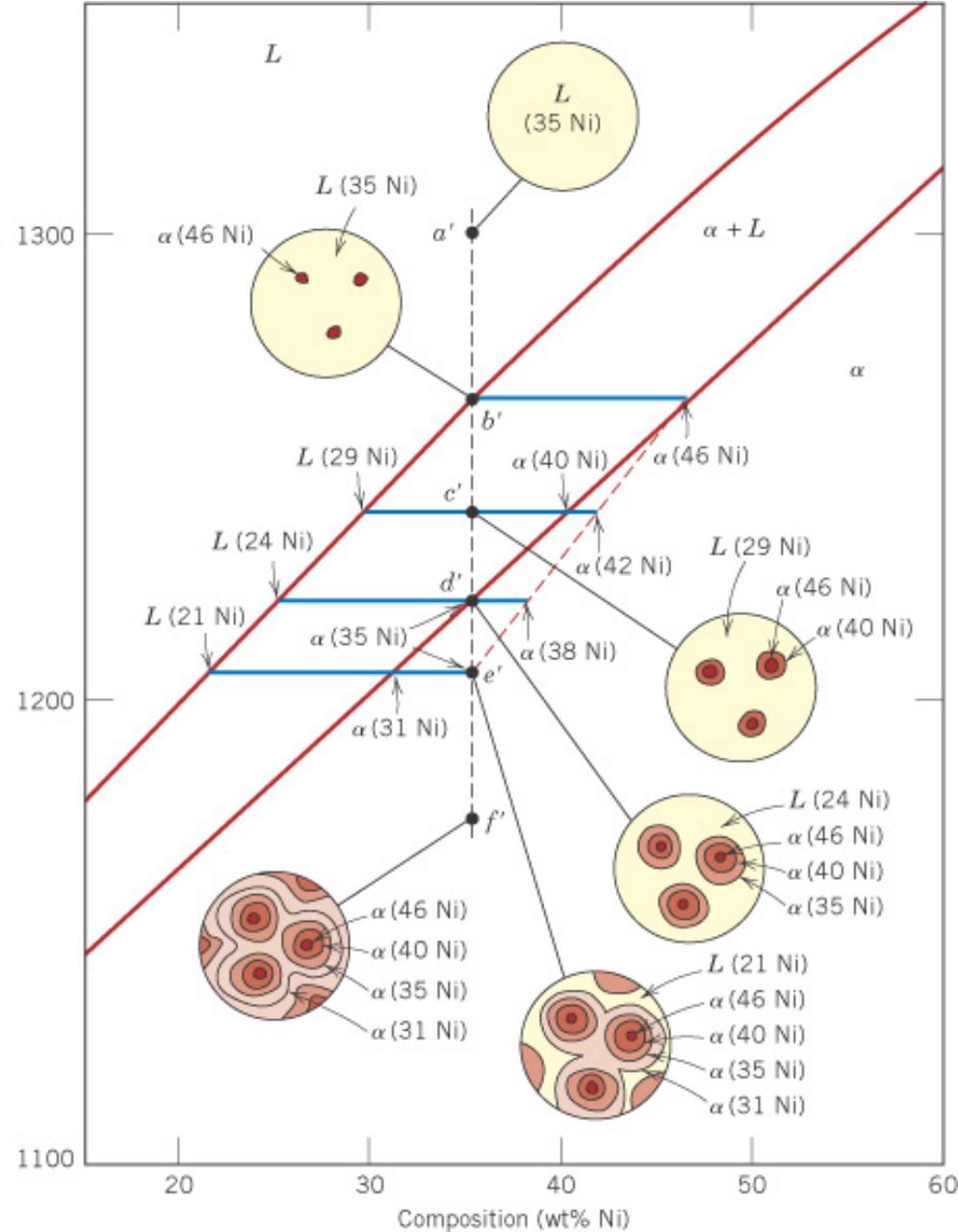
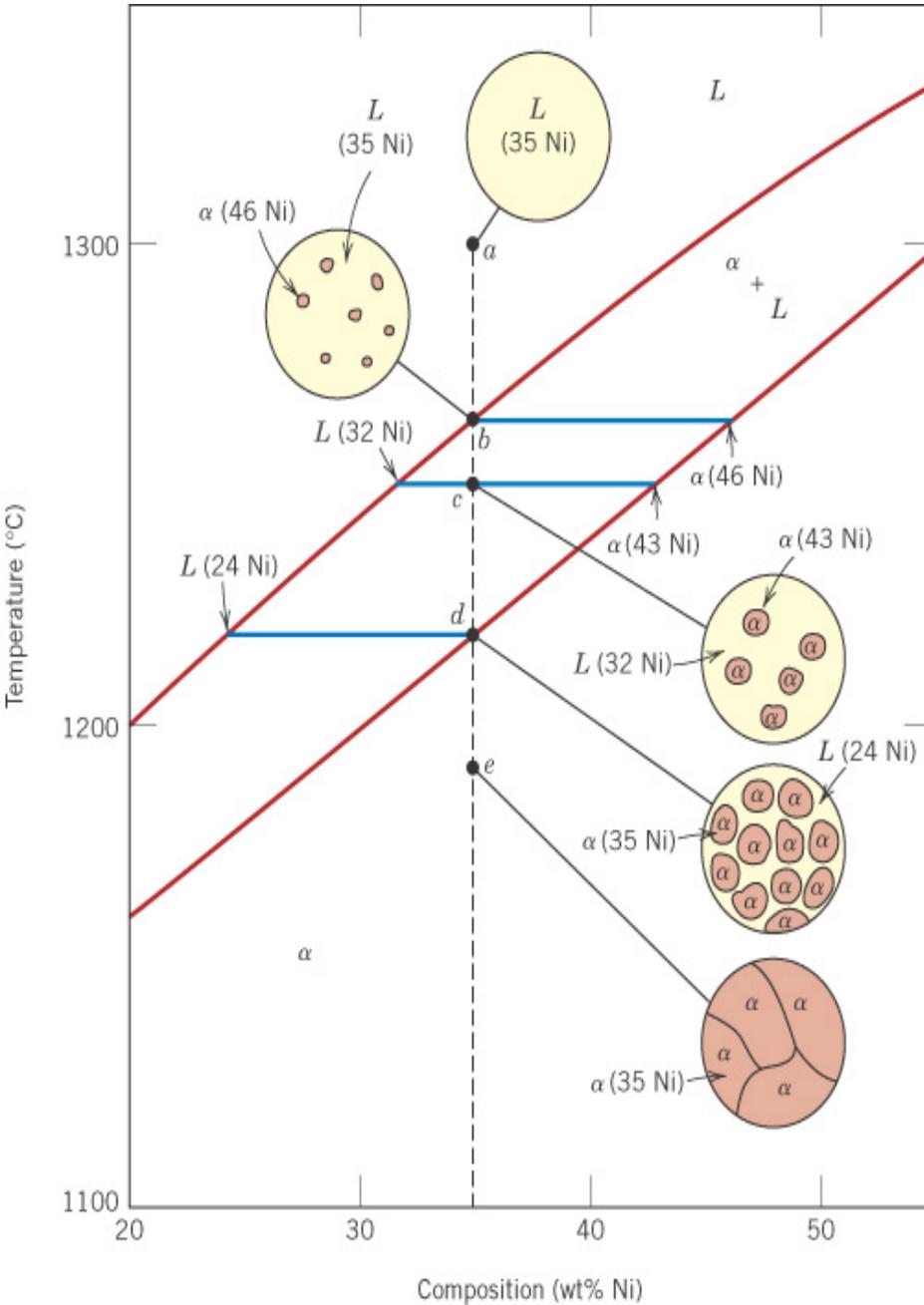


Fig. 10.5 비평형 냉각에 따른 미세구조.



평형, 비평형 냉각에 따른 미세구조 비교

Mechanical Properties of Isomorphous Alloys (기계적 성질)

Solid solution의 경우 strength & hardness \uparrow
ductility \downarrow

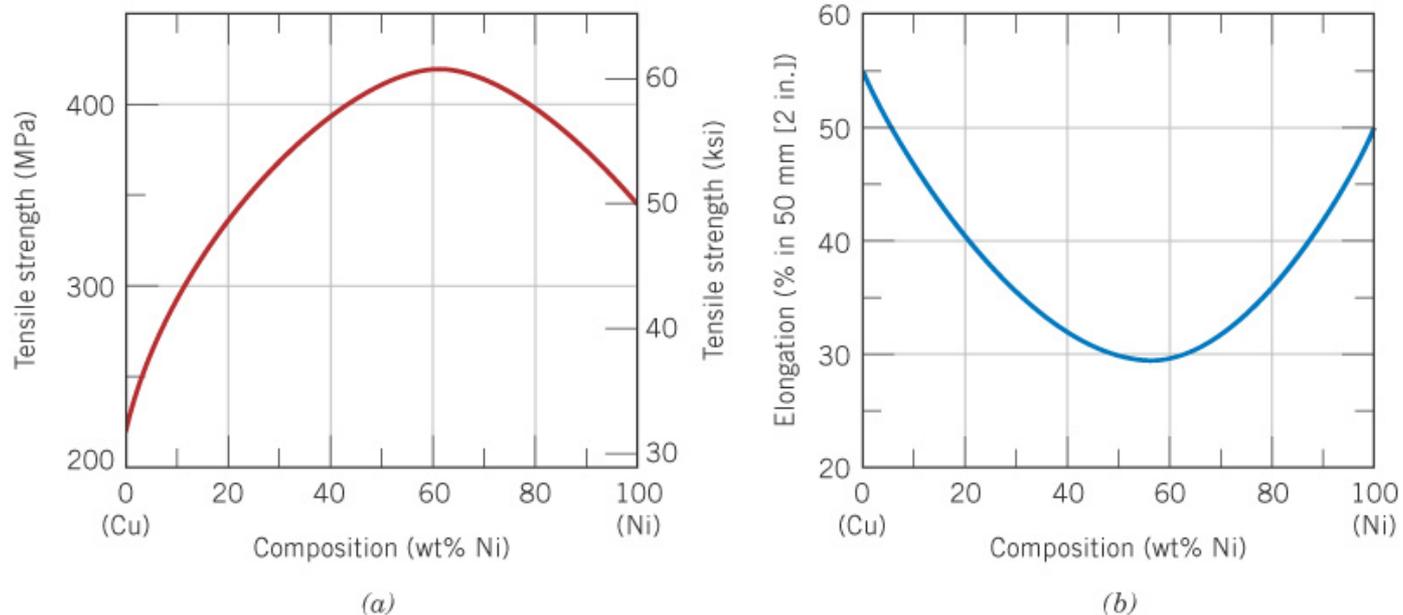
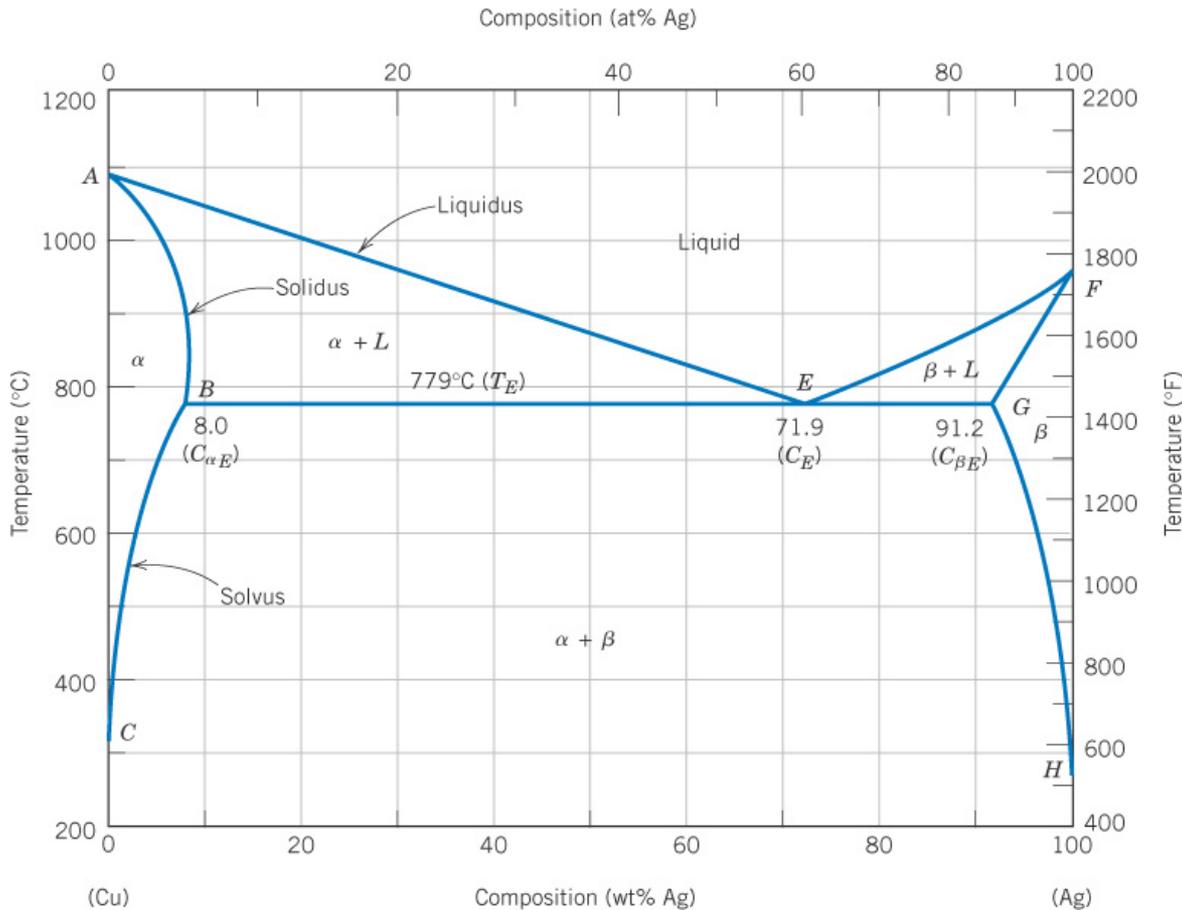


Fig. 10.6 고용체를 이루는 Cu-Ni alloy의 성질: (a) 인장강도, (b) 연성.

Binary Eutectic Systems (이성분 공용계)



α phase: solid solution
rich in Cu (FCC)

β phase: solid solution
rich in Ag (FCC)

α 상과 ($\alpha+L$) 상의 경계
~ solidus line (고상선)

α 상과 ($\alpha+\beta$) 상의 경계
~ solvus line (고용한선)

→ β 상 쪽도 마찬가지

Fig. 10.7 Cu-Ag alloy의 binary phase diagram.

각 상의 조성과 상대적인 양은 lever rule로 결정

Point E : invariant point (불변점), or eutectic point (공용점)

가장 낮은 융점

공용 조성: $C_E = 71.9 \text{ wt\% Ag}$

공용 온도: $T_E = 779 \text{ }^\circ\text{C}$

Line BEG : eutectic isotherm (공용 등온선)

71.9 wt% Ag alloy를 1000 $^\circ\text{C}$ 에서 cooling 하면

779 $^\circ\text{C}$ 까지는 L 상으로 존재

E 점에 도달 \rightarrow 고체 $C_{\alpha E}$ 와 $C_{\beta E}$ 조성의 상으로 분리
각 상의 양은 lever rule로 계산

Ex. 10.2) 40 wt% Sn – 60 wt% Pb alloy at 150 °C

(a) 존재하는 상은? (b) 상의 조성은?

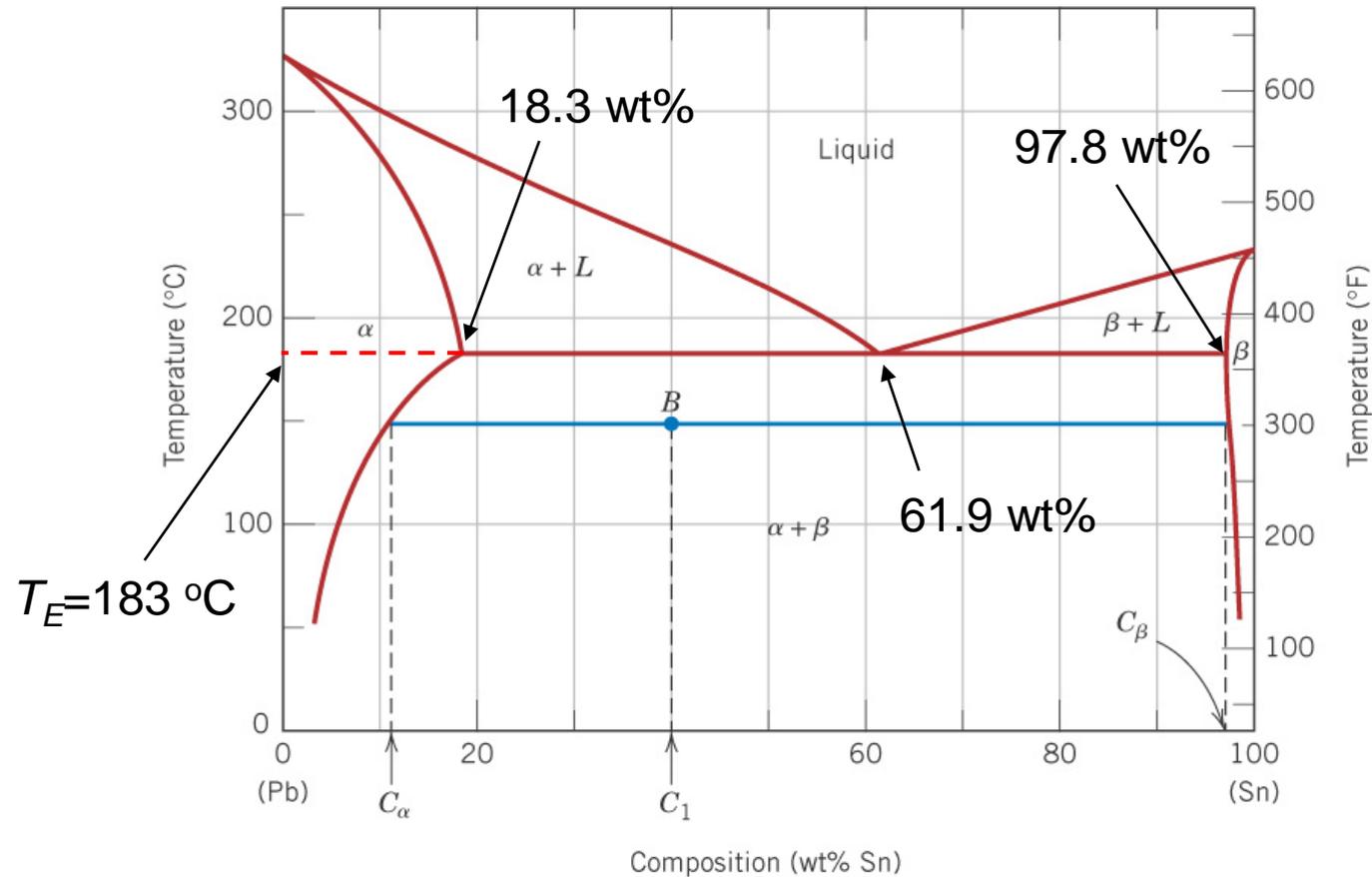


Fig. 10.9 Pb-Sn 계의 상평형도.

공용 조성의 Sn-Pb 합금은 저용점 납땜 재료로 사용됨

공용점(eutectic point) 조성: 61.9 wt% Sn – 38.1 wt% Pb
at 183 °C

(Ans.)

(a) Point B는 α 상과 β 상이 공존하는 고상

(b) Tie line (연결선)을 그어 solvus 선과 만나는 조성

α 상의 조성: 11 wt% Sn – 89 wt% Pb

β 상의 조성: 98 wt% Sn – 2 wt% Pb

Ex. 10.3) (앞 Ex. 10.2의 문제의 연속)
 각 상의 상대적인 양을 다음의 항으로 계산
 (a) mass fraction (b) volume fraction

(Ans.)

(a) Lever rule을 적용하여 계산하면,

$$W_{\alpha} = \frac{C_{\beta} - C_1}{C_{\beta} - C_{\alpha}} = \frac{98 - 40}{98 - 11} = 0.67 \quad W_{\beta} = 0.33$$

(b)

$$V_{\alpha} = \frac{W_{\alpha} / \rho_{\alpha}}{\frac{W_{\alpha}}{\rho_{\alpha}} + \frac{W_{\beta}}{\rho_{\beta}}} \quad \begin{array}{l} \rho_{Pb} = 11.23 \text{ g/cm}^3 \\ \rho_{Sn} = 7.24 \text{ g/cm}^3 \end{array}$$

← (Eq. 5.13)으로부터 ρ_{α} , ρ_{β} 를 계산하면

$$\rho_{\alpha} = \frac{100}{\frac{C_{Sn(\alpha)}}{\rho_{Sn}} + \frac{C_{Pb(\alpha)}}{\rho_{Pb}}}$$

$$\rho_{\alpha} = 10.59 \text{ g/cm}^3, \quad \rho_{\beta} = 7.29 \text{ g/cm}^3$$

$$\therefore V_{\alpha} = \dots\dots\dots = 0.58, \quad V_{\beta} = 0.42$$

Development of Microstructure in Eutectic Alloys

(공용합금계에서의
미세구조의 발달)

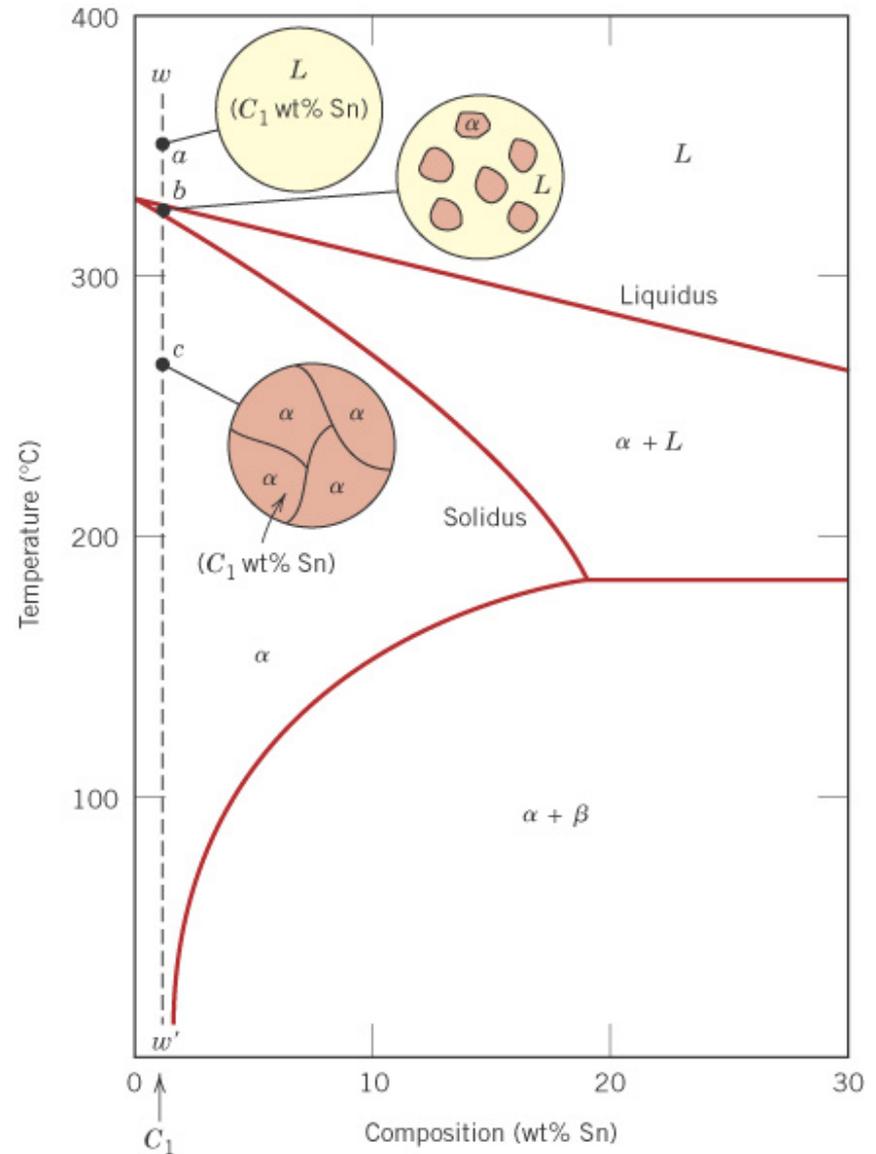
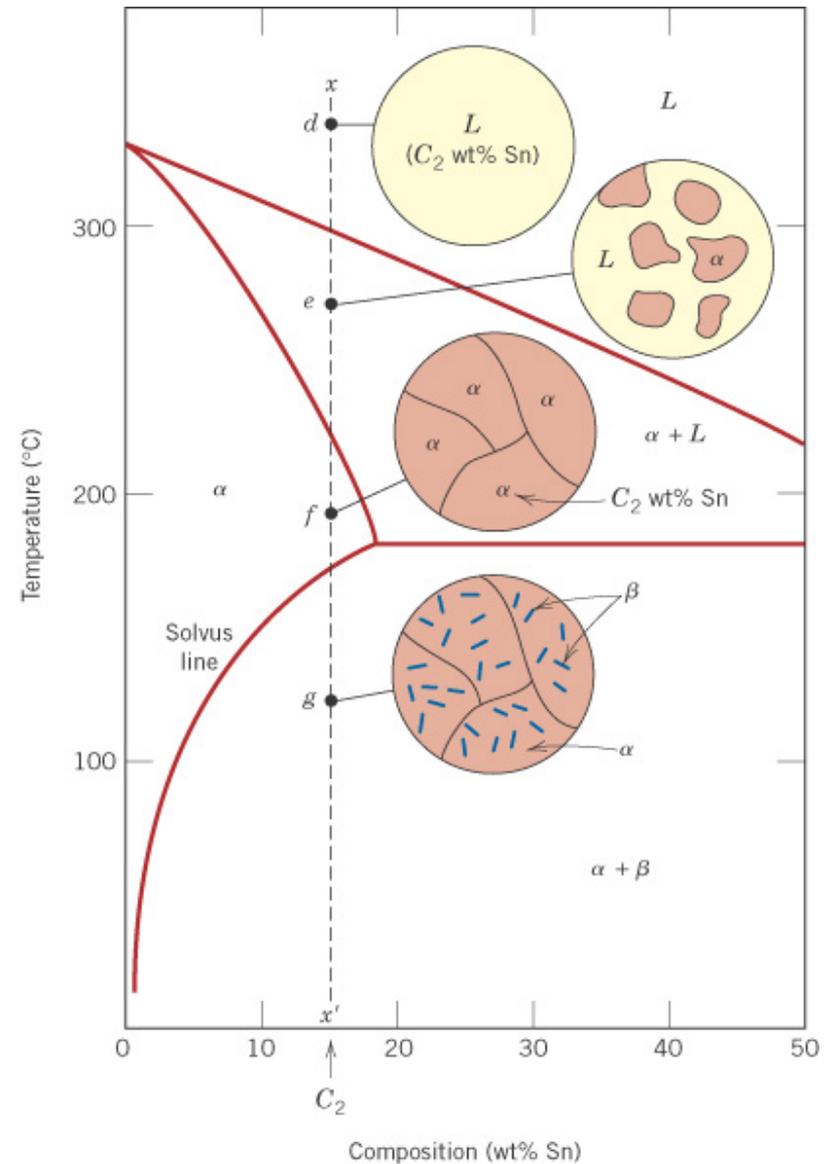


Fig. 10.11 Pb-Sn 계의 C_1 조성에서의 액상에서 냉각($w-w'$ 선)에 따른 미세구조 변화.

Fig. 10.12 Pb-Sn 계의 C_2 조성에서의 액상에서 냉각($x-x'$ 선)에 따른 미세구조 변화.



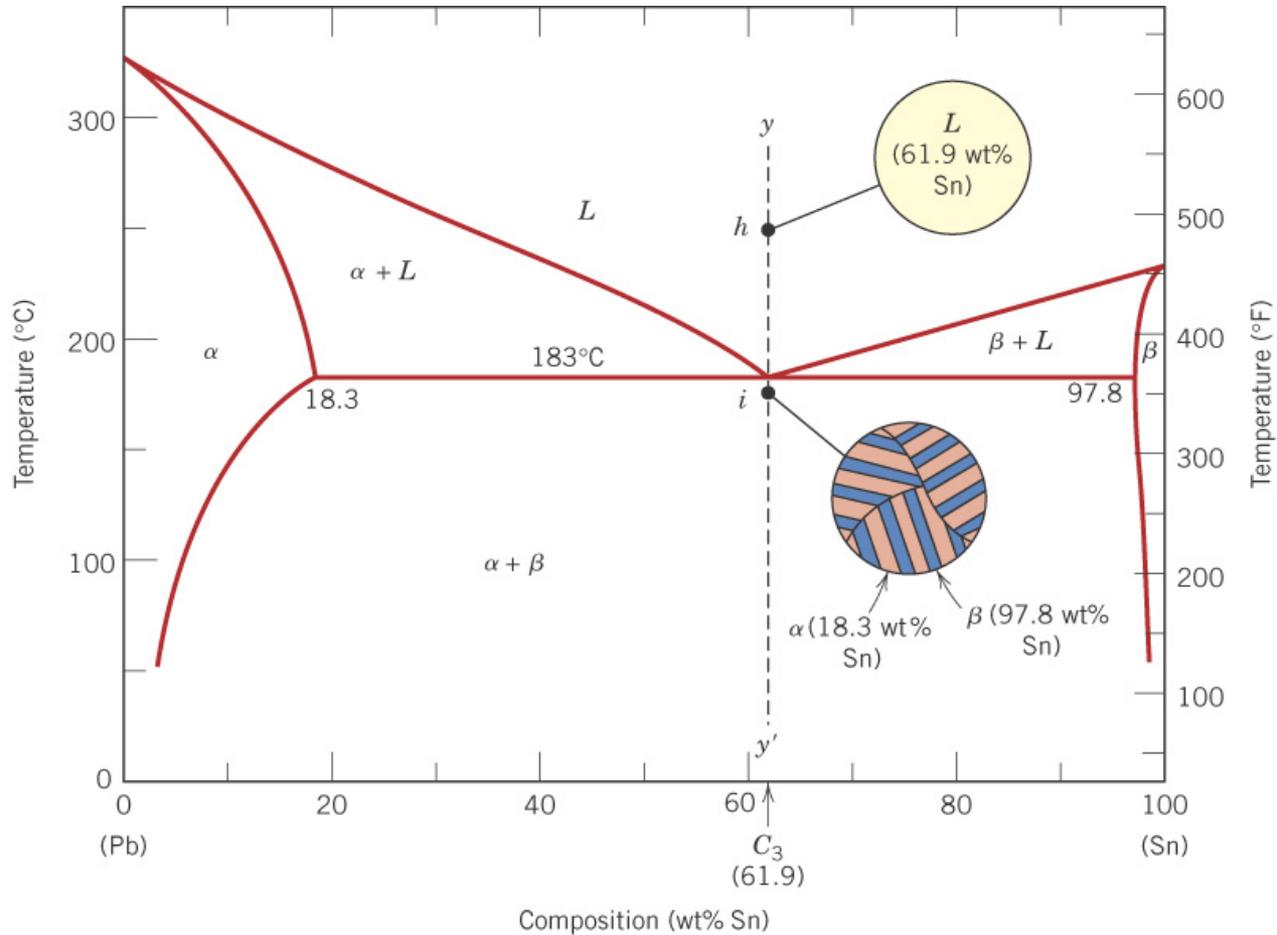


Fig. 10.13 Pb-Sn 계의 C_3 조성 (공용조성)에서의 미세구조 변화.

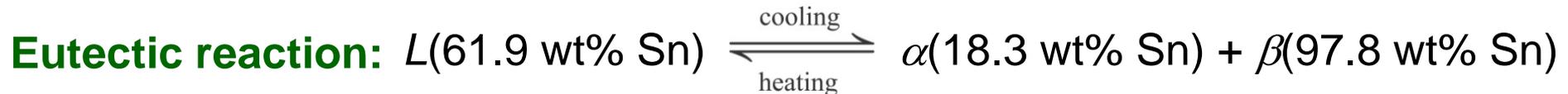




Fig. 10.14 Pb-Sn 계의 공용조성에서의 미세구조 현미경 사진: 밝은 층 (α 상 고용체)과 어두운 층(β 상 고용체)이 교대로 반복되는 구조.

Equilibrium Diagrams Having Intermediate Phases

(중간상을 갖는 평형도)

총 6개의 고용체

2개의 최종고용체:

α, η

4개의 중간고용체:

$\beta, \gamma, \delta, \epsilon$

항동: 70% Cu –
30% Zn인 α 상

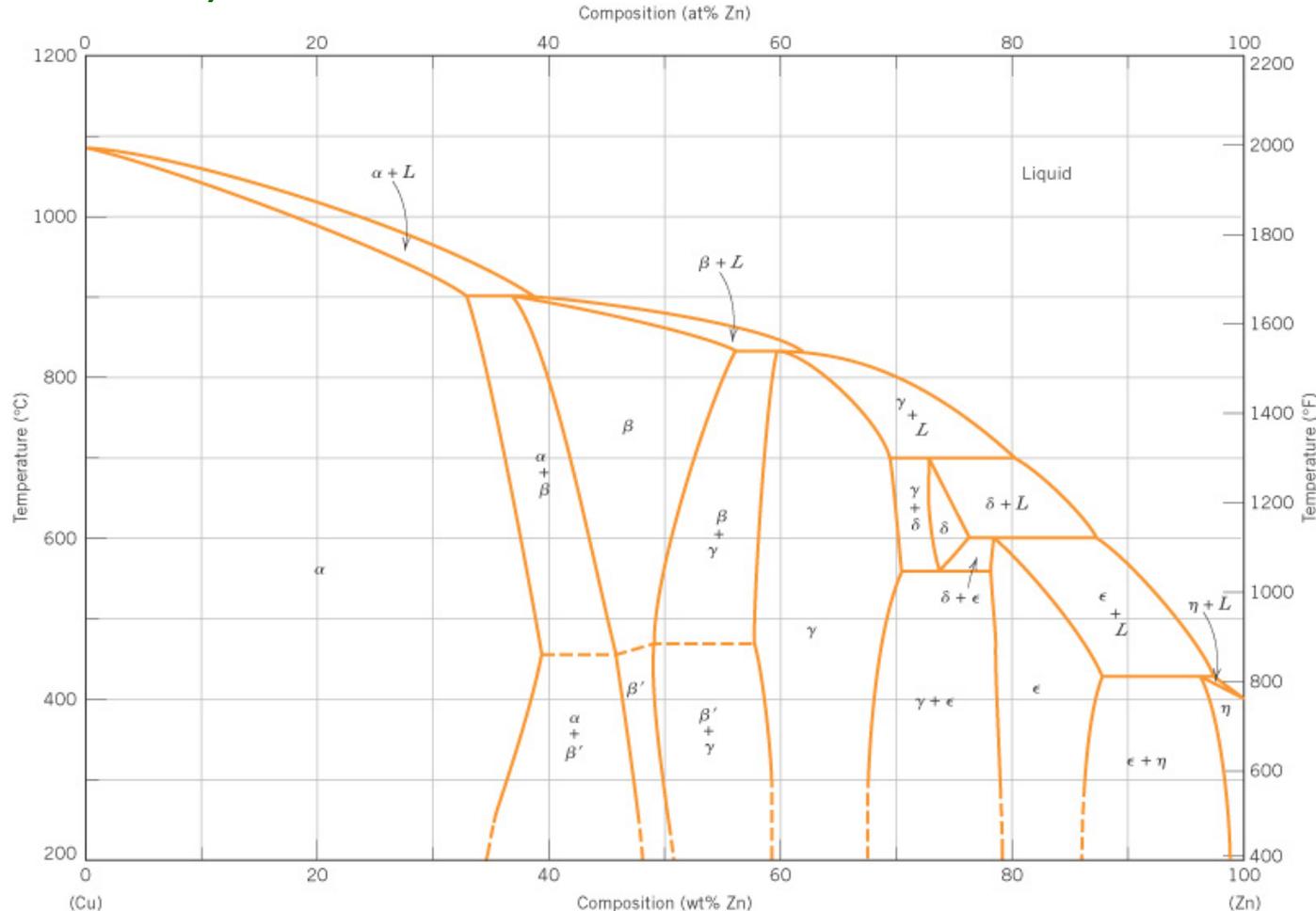
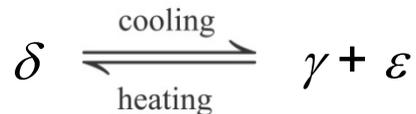


Fig. 10.19 Cu-Zn 계의 상평형도.

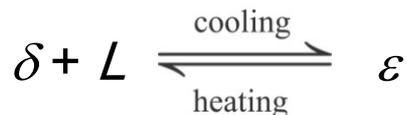
Eutectoid & Peritectic Reactions (공석반응 및 포정반응)

Eutectoid reaction (at Point E):



하나의 고상이 한 온도에서 두개의 다른 고상으로 변환

Peritectic reaction (at Point P):



하나의 고상이 한 온도에서 액상과 다른 고상으로 변환

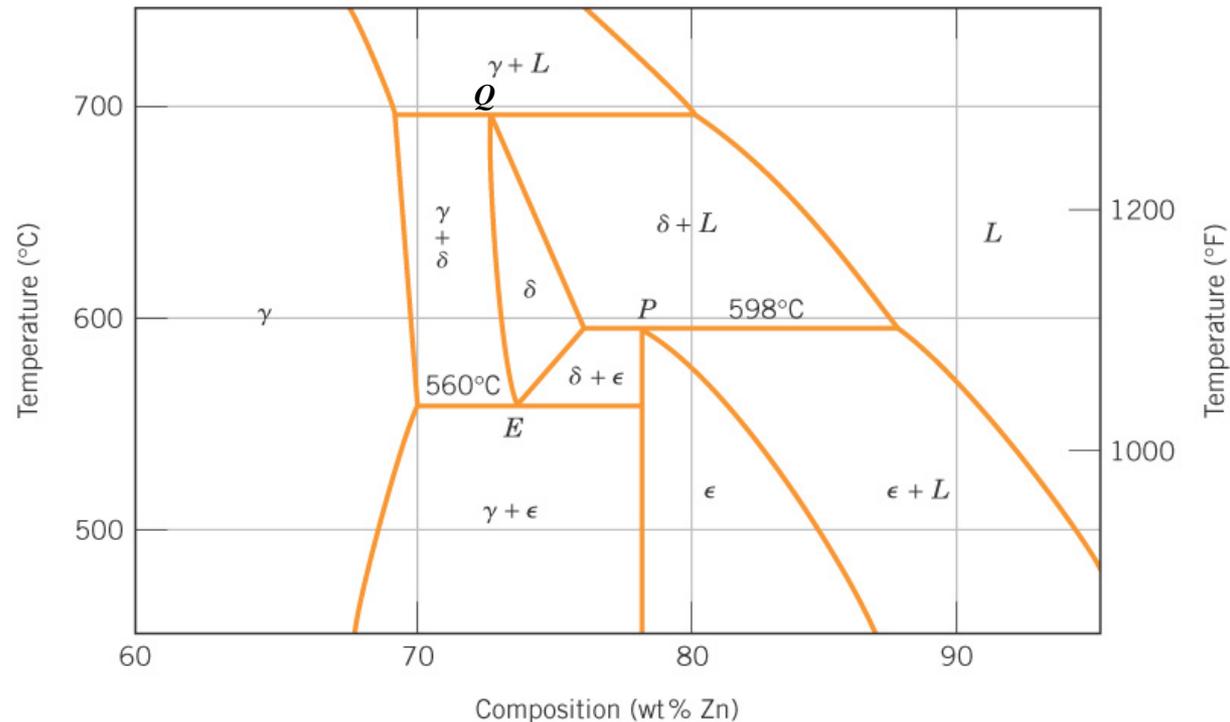


Fig. 10.21 Cu-Zn 계 상평형도의 부분 확대도:
 E 점은 eutectoid point을
 P, Q 점은 peritectic point를 나타냄.

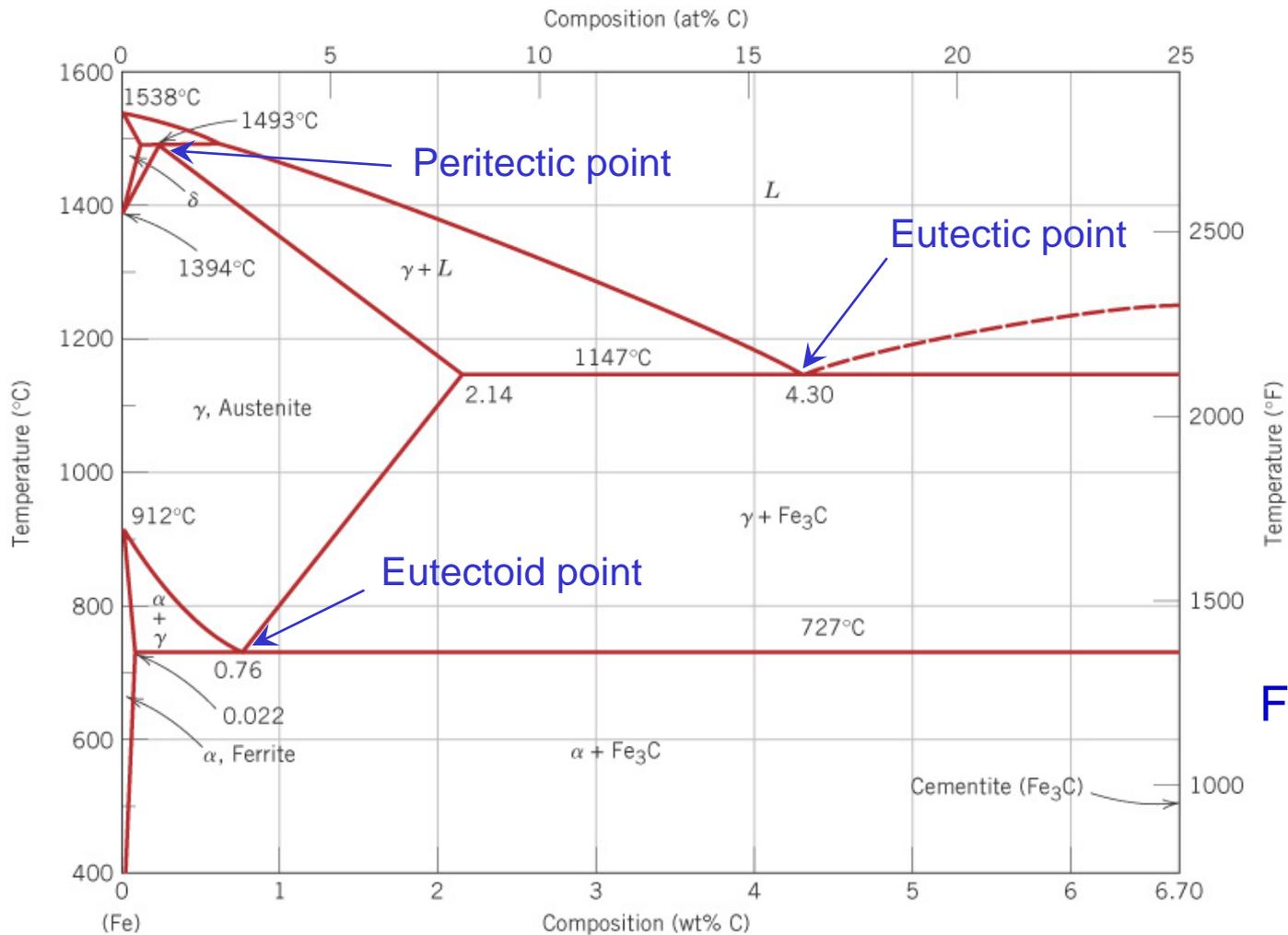
Iron-Iron Carbide (Fe-Fe₃C) Phase Diagram

Fig. 10.28 Fe-Fe₃C
계의 상평형도.

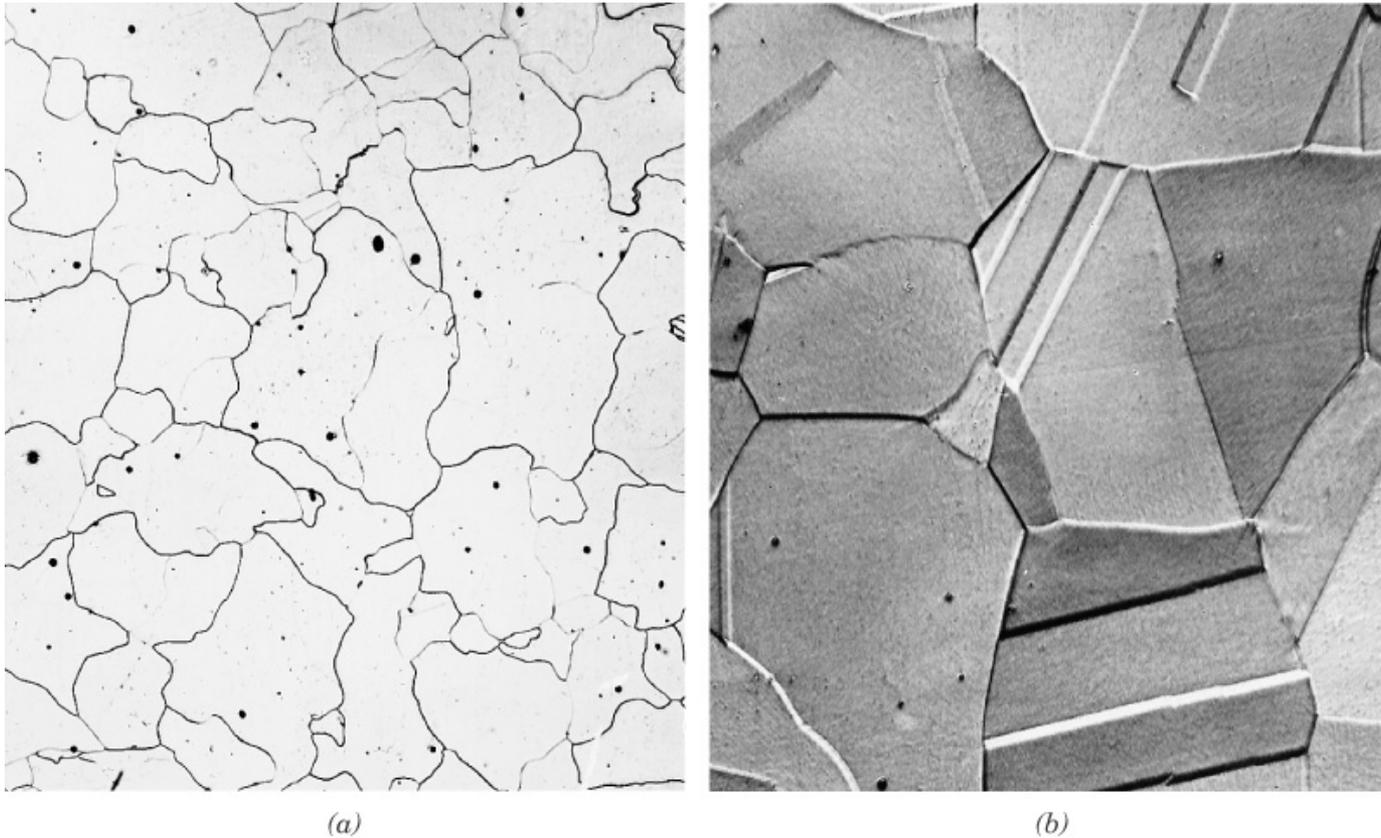


Fig. 10.29 (a) α ferrite, (b) austenite의 현미경 사진.

BCC 구조
0.022 wt% C까지 용해

FCC 구조, 비자성체
2.14 wt% C까지 용해

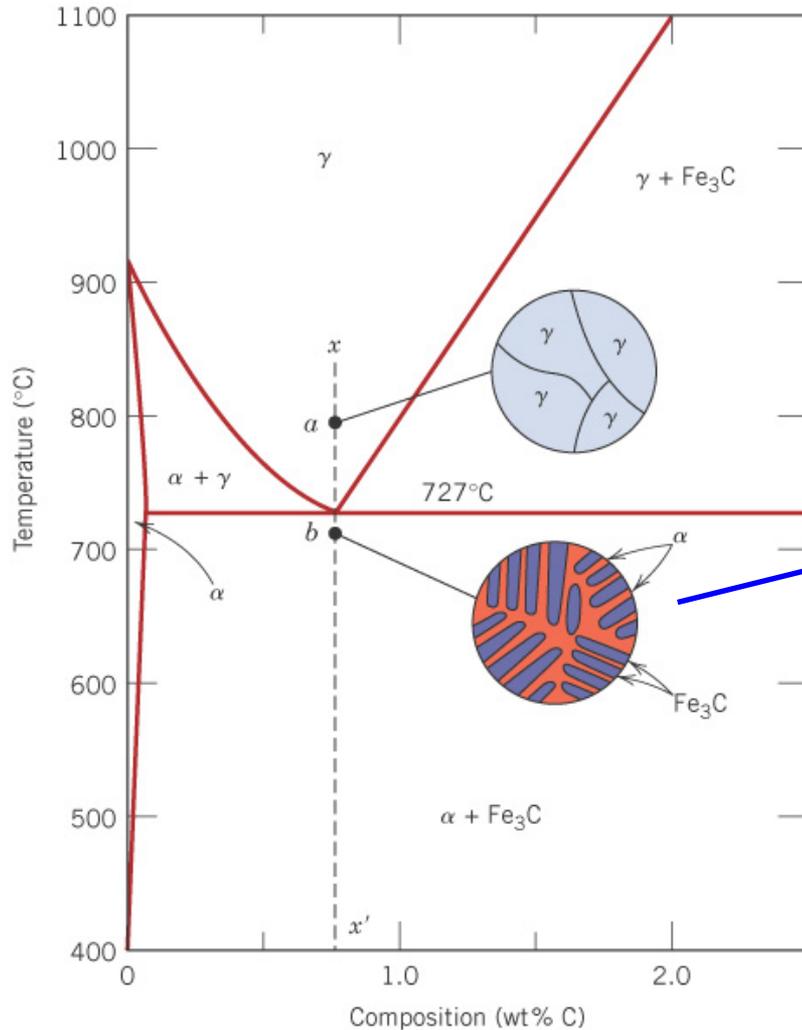


Fig. 10.30 Eutectoid 조성(0.76 wt% C)에서의 미세구조 변화.



Fig. 10.31 Eutectoid steel의 현미경 사진 (Pearlite 미세구조: ferrite 와 cementite 층으로 구성).

Hypoeutectoid Alloys (아공석 합금): 공석 조성보다 C 농도가 작은 합금

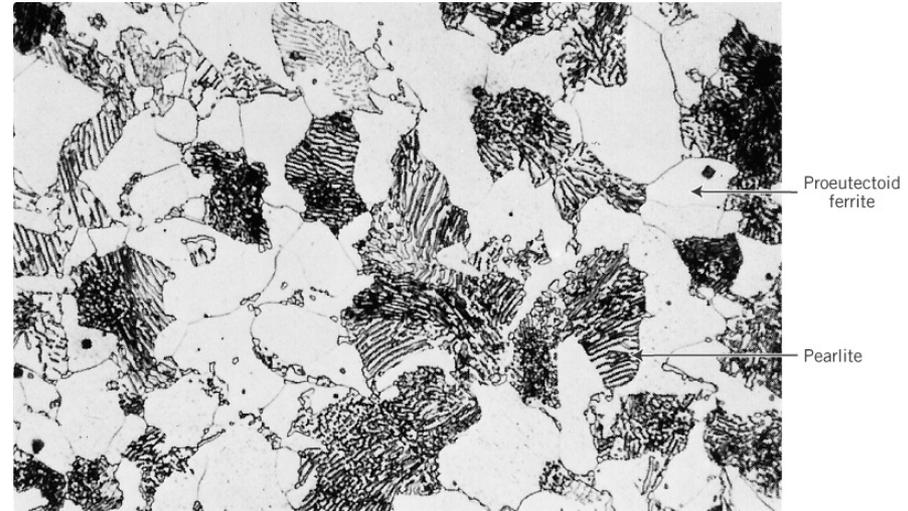
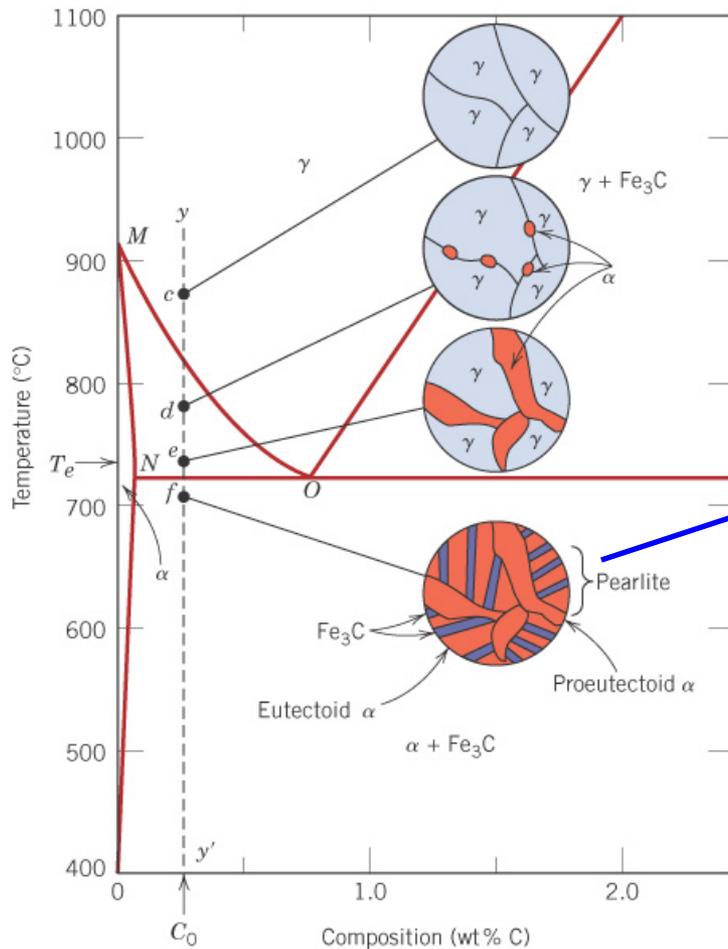


Fig. 10.34 아공석 조성 강(steel)의 현미경 사진: Proeutectoid ferrite (초석 페라이트)와 pearlite로 구성.

Fig. 10.33 아공석 조성에서의 냉각에 따른 미세조직 변화.

Hypereutectoid Alloys (과공석 합금): 공석 조성보다 C 농도가 큰 합금 (0.76 ~ 6.7 wt% C)

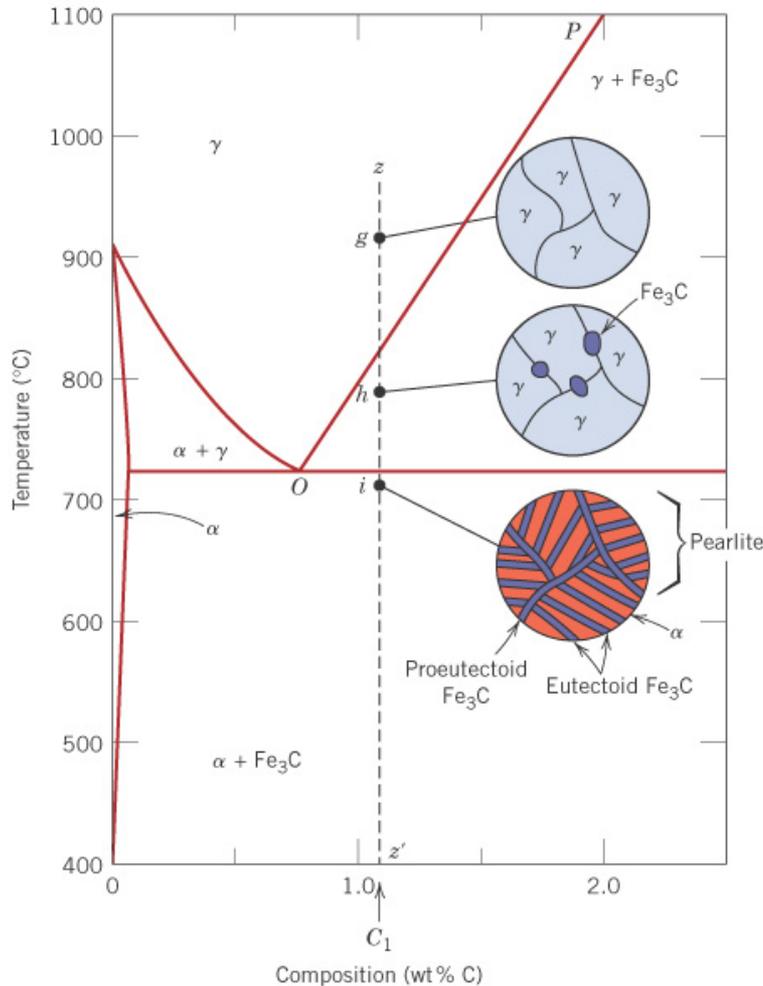


Fig. 10.37 과공석 조성 강의 현미경 사진: Proeutectoid cementite (초석 시멘타이트)와 pearlite로 구성.

Fig. 10.36 과공석 조성에서의 냉각에 따른 미세조직 변화.

Influence of Other Alloying Elements

~ To improve corrosion resistance or to facilitate heat treatment

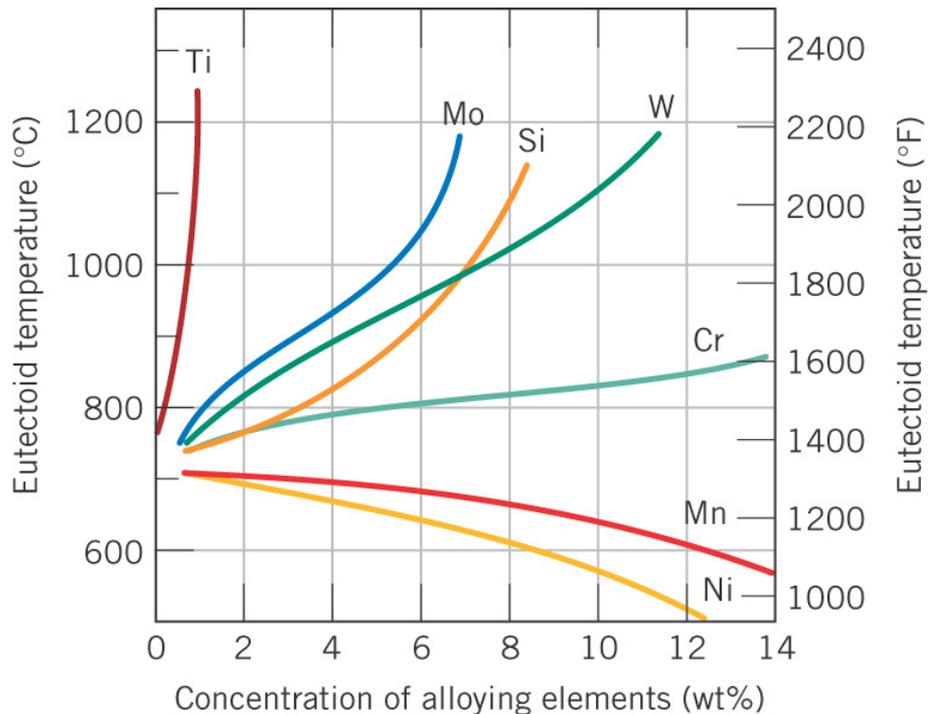


Fig. 10.38 강에 첨가하는 합금원소의 농도에 따른 공식 온도 변화.

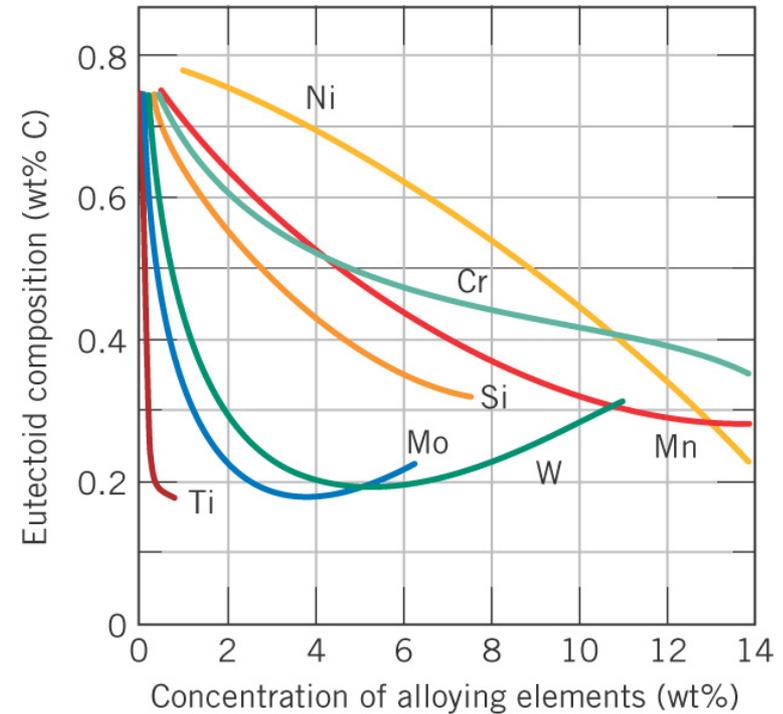


Fig. 10.39 강에 첨가하는 합금원소의 농도에 따른 공식 조성 변화.

(Probs.)

10.1, 10.3, 10.5, 10.12, 10.19, 10.21,
10.22, 10.28, 10.32, 10.51 & 10.59.