

液體金屬이 凝固할때

固體와 液體사이의 ENTROPY의 差

金 壽 善

建國大學校 物理學科

ENTROPY difference between Solids and Liquids in freezing of Liquid metals

Soo Sun Kim

Department of physics, Konkuk University.

Normally the more close-packed planes would be expected to have the lowest value of α and hence these would be the planes most likely to develop as interfaces, On the basis of this discussion we may state an important difference between solids and liquids in the following manner: the volume of the interfacial tension between a solid phase and liquid phase is dependient on the indices of the planes of the solids forming the interface. then, consider the problem interm of interfacial tension, there is boundary between the α and β phase with a surface tension $\gamma_{\alpha\beta}$, This tension is acting in such a way as to reduce the length of the boundary between the α and β phase and this consideration comes from the fact that λ is afunction of crystallographic orientation of the boundary in the case of solids. As a result there will exist the forces previousl discussed trying to shorten to boundaries; in addition there may be angluar forces attempting to cause the boundary to turn into a crystallographic orientation having lower energy, and then, I was solve entropy difference between solids and Liquids in freezing of liquid metals.

1. 서 론

金屬物理學에 있어서 흥미 있는 相의 變化는 液體金屬의 凝固일 것이다. 液體의 凝固는 液體로부터 原子들이 固體表面위에 結合하는 freezing의 過程이 일어나고⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾, 어떤 작은 영역에서 새로운 相의 nuclei가 形成되고, 系가 처음의 狀態로부터 마지막 狀態로 變하는 동안 nucleus 生成의 總遊離 energy는 degree of undercooling이 零일때 無限大로되며 nucleation은 일어날 수 있고, degree of undercooling이 작을때는 總遊離 energy의 數値는 크며 nucleation은 서서히 일어난다. degree of undercooling이 增加해 감에 따라 nucleation의 速度도 또한 增加해 간다. 그러나 undercooling이 充分히 크게 되면 thermal fluctuation의 intensity가 감소하고 原子의 移種이 둔하게 되어 가기 때문에 nucleation은 또 다시 늦게 일어나고, 그리고 격렬하게 undercooling된 droplet주에 한번 nucleation이 일어나기만 하면 freezing의 速度는 大端히 빠르게 일어난다. 그러므로, nucleus와 parent phase 사이의 interface의 單位面積當의 表面遊離 energy는 溫度에 따라 비교적 조금밖에 變하지 않기 때문

에 表面遊離 energy를 一定하다고 했을때,

(ㄱ) 固體와 液體 사이의 entropy의 差는 (2) nucleus와 parent phase 사이의 interface의 單位面積當의 表面遊離 energy 3승에 比例하고 nucleus 生成의 總遊離 energy와 degree of undercooling의 서로 곱에 反比例하여 일어났었다.

그러나, 실제의 作業條件下에서는 金屬을 casting 할 때, heterogeneous nucleation은 熱力學的 凝固點附近의 溫度에서 일어나며 固相의 成長速度는 더욱더 작아진다. 그러므로

(ㄴ) homogenous nucleation의 이론으로부터 heterogeneous nucleation의 이론은⁽³⁾⁽⁴⁾ 다른 物質로 된 particle과 液體, 또 particle과 固體사이의 interface energy와 關係 및 液相으로부터 折出한 固相의 interfacial energy를 고려할때 homogeneous nucleation 보다먼저 heterogeneous nucleation이 일어나고, 평탄한 particle 위에 nucleation이 일어날때는 interface energy 사이의 여러 關係에 따라 結遊離 energy는 液體와 固體와의 contact angle를 포함하는 函數의 項을 가지게 되고

(ㄷ) 固體의 interface⁽⁵⁾⁽⁶⁾⁽⁸⁾⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾는 surface tension에 依하여 特性있게 되며, 總遊離 energy는 溫度, 壓力 및 組成의 函數이니, 따라서 surface tension도 이러한 量들의 函數이다. 그리고 surface tension은 interface의 積分面積과는 無關하고 總遊離 energy와 關係가 있으므로 $(G=\lambda A)$ 가장 close packed된 面이 제일 낮은 surface tension의 數値를 가지고 있으며 따라서 이러한 面이 제일 많이 接觸面으로써 發達해 간다. 이 이론으로 固相과 液相 사이의, 表面張力의 數値는 interface를 形成하고 있는 固體面의 函數이고, 固體를 포함하고 있는 interface에 對한 遊離 energy의 數値는 interface의 surface tension의 數値와 同一하지 않다. 固體에 있어서의 interface에 대해서는 surface tension이 boundary에 있어서의 crystallographic orientation⁽¹⁰⁾의 函數이라는 점이다. 결국 境界를 짧게 할려고 하는 힘들이 존재하는 것이다. 또 여기에서 더 낮은 energy를 가지고 있는 crystallographic orientation으로 interface를 廻轉시킬려고 angularforce⁽³⁾⁽⁷⁾⁽¹²⁾⁽¹³⁾가 있을것이다. 그러므로 (ㄴ)과 (ㄷ)에 依하여 求할 固體와 液體 사이의 entropy의 差는 (ㄱ)의 그것과는 다를 것이다. (ㄴ)과 (ㄷ)에 對하여 固體와 液體 사이의 entropy의 差를 이론적으로 求하기 위하여

- (1) degree of undercooling에 따른 Volume free energy와 總遊離 energy에 依한 固體와 液體 사이의 entropy의 差를 求하고,
 - (2) homogeneous nucleation의 경우와 같은 方法에 따라 heterogeneous nucleation의 경우, 液體와 固體와의 contact angle을 고려한 entropy의 差를 생각하고,
 - (3) Surface tension와 函數關係가 있는 crystallographic orientation 方向으로 interface를 廻轉시킬려는 Angular force를 고려한 Herring의 方法으로 固體와 液體와의 사이의 entropy의 差를 풀이한다음.
 - (4) 求한 式들을 論議하여 結論을 맺는 順으로 問題를 다루어 보겠다. 따라서 이 問題의 解答이 求해지면 金屬의 鑄物 및 熱처리 的 工業의 過程에 있어서 크게 도움을 주리라 믿는다.
2. degree of undercooling에 따른 bulk or Volume free energy와 總遊離 energy. 液體金屬의 freezing이 일어날때 一般的으로 體積 및 形狀의 모든 變化에 조절 되기 때문에 elastic energy의 項은 작으며, 적어도 nucleationstage에서는 無視, 여기서 포함되는 factor⁽¹⁾⁽²⁾들은 固相과 液相間의 chemical freeenergy인 單位體積을 가진 nucleew가 生길때 포함되는 bulk or Volume free energy 項과 Surface energy인 nucleus와 parent phase間의 interface의 單位面積當의 surface free energy 項으로 주어진다. 즉⁽²⁾,

$$\Delta F = a^3(\Delta F_V) + 6a^2\eta \dots \dots \dots (2-1)$$

(2-1)式은 nucleus의 size effect의 문제가 있으므로 Neucleus 生成의 最大總遊離 energy G를 計算하기 위하여

$$\left[\frac{d(\Delta F)}{da} \right]_{a=a_0} = 3a_0^{20}(\Delta F_V) + 12a_0 \eta = 0$$

$a_0 \neq 0$,

$$a_0 = -\frac{4\eta}{\Delta F_V} \dots \dots \dots (2-2)$$

(2-2)를 (2-1)에 代入하면 總遊離 energy G는 立方體의 nucleus에 대해서는

$$G = (\Delta F)_{a=a_0} = -\left(\frac{4\eta}{\Delta F_V}\right)^3 + \Delta F_V + 6\left(\frac{4\eta}{\Delta F_V}\right)^2 \eta = \frac{32\eta^3}{(\Delta F_V)^2} \dots \dots (2-3)$$

一般의式으로 表示하면

$$G = k_0 \frac{\eta^3}{(\Delta F_V)^2} \dots \dots \dots (2-4)$$

ΔF ; 總遊離 energy의 變化

ΔF_V ; bulk or Volume free energy

a ; 一邊의 길이가 a 인 立方體固體의 nucleus

η ; interface의 單位面積의 surface-free energy

k ; 常數.

a_0 ; critical size $a = a_0$

지금 nucleus 生成의 總遊離 energy G가 溫度에 따라 變하는데 等壓比熱 C_p 를 가진 結晶이 一定한 壓力 밑에서 加熱되어 微少한 溫度의 增加 dT 가 일어났다고 하자. 이때 흡수되는 熱量 dQ 는

$$dQ = C_p dT$$

熱力學의 基本式 $dE = dQ - PdV$ 에 위의 關係式을 代入하면

$$dE = C_p dT - p dV$$

condensed system의 경우 $C_p dT$ 에 比較해서 熱膨脹에 依하여 系가 周圍에 하게 되는 " $p dv$ "는 無視할 수 있으므로

$$dQ = dE = C_p dT.$$

溫度變化 dT 에 따르는 entropy 증가 ds 는

$$ds = \frac{dQ}{T} = \frac{C_p dT}{T},$$

定義에 依하여 Helmholtz 遊離 energy F는

$$F \equiv E - TS, \text{ 이것을 全微分하면}$$

$$dF = dE - T ds - S dT \dots \dots \dots (2-5)$$

溫度가 T로부터 $T+dT$ 로 올라 갔을때 結晶의 Helmholtz 遊離 energy의 變化 dF 는 (2-5)式에 위의 關係들을 代入하면

$$dF = C_p dT - T \left(\frac{C_p dT}{T} \right) - S dT = -S dT \dots \dots \dots (2-6)$$

溫度 T에 있어서의 Helmholtz 遊離 energy F는

$$F = F_0 - \int_0^T s dT \dots \dots \dots (2-7)$$

F_0 ; O'K에 있어서의 Helmholtz 遊離 energy.

그런데 溫度 T에 있어서의 energy S는

$$S = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT,$$

위 식을 (2-7)식에代入하면 溫度 T에 있어서의 遊離 energy F는

$$(F_0 = E_0 - O, K일 때)$$

$$F = E_0 - \int_0^T \left(\int_0^t \frac{C_p}{T} dT \right) dT \dots\dots\dots (2-8)$$

相의 變化가 일어나는 溫度 T에서는 old phase와 new phase의 遊離 energy는 같을 것이므로

$$\Delta F = \Delta E - T\Delta S = 0$$

$$\Delta S = \frac{\Delta E}{T} - \frac{\Delta Q}{T} \dots\dots\dots (2-9)$$

ΔQ : 單位體積當의 Latent heat

interface의 單位面積當의 surface free energy⁽¹⁰⁾ η 는 溫度에 따라서 거의 變化하지 않고 一定하다고 生覺하고 있으므로 임의의 주어진 溫度에 있어서의 Volume free energy ΔF_V 는 그 溫度에 있어서 두個의 曲線 사이의 수직거리의 遊離 energy로 表示된다. 분명히 過冷却의 程度가 작을 때는 Volume Free energy ΔF_V 는 過冷却에 比例해서 커질 것이다. 이 ΔF_V 의 變化를 알기 위해서는 式 (2-6)을 이용하면 된다. 즉 (2-6)式으로부터

$$\frac{dF}{dT} = -S$$

$$\frac{d(\Delta F_V)}{dT} = \frac{d(F_A - F_B)}{dT} = -(S_A - S_B) = S\Delta \dots\dots\dots (2-10)$$

F_A 및 F_B ; 溫度下에 있어서의 固體(相 A) 및 液體(相 B)의 遊離 energy.

ΔS ; 固體와 液體 사이의 entropy의 差.

간단히 취급하기 위하여 ΔS 가 溫度에 關係가 없고, 또 熔融點 T_m 에서의 數値와 같다고 생각 하겠다. 式 (2-9)로부터

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T_m} \dots\dots\dots (2-11)$$

지금 nucleatcon의 溫度를 T라하고, degree of undercooling Σ 는

$$\Sigma \equiv T_m - T$$

이때 Volume free energy의 變化 ΔF_V 는 式 (2-10) 및 (2-11)에서

$$\Delta F_V = \delta \frac{d(\Delta F_V)}{dT} = \delta (\Delta S) = \delta \frac{\Delta Q}{T_m} = \frac{\delta L_m}{V_0 T_m} \dots\dots\dots (2-12)$$

(2-12)式을 (2-4)식에代入하면 線遊離 energy의 最大值 G는

$$G = k_0 \eta^3 \left(\frac{V_0 T_m}{\delta L_m} \right)^2 \dots\dots\dots (2-13)$$

(2-12)式과 (2-13)式에서 固體와 液體 사이의 entropy의 差 ΔS 는

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T_m} = \frac{L_m}{T_0 V_m} = \left(\sqrt{\frac{k_0 \eta^3}{G}} \right) \frac{1}{\delta} \dots\dots\dots (2-14)$$

T_m ; 熔融點.

δ ; degree of undercooling

L_m ; 1gr 分子當의 Latent heat

V_0 ; 1gr 分子의 體積.

3. 固體와 液體 사이의 contractangle을 고려한 heterogeneous nucleation에 경우에 있어서의 固體와 液體 사이의 entropy의 差 ΔS .

heterogeneous nucleation의 理論은 homogeneous nucleation의 理論으로부터 다음과 같이 발전 될 수 있다. 지금 다른 物質로 된 particle과 液體, 또 particle과 固體 사이의 interface energy를 각각 η_{PL} 및 η_{PS} 라고 하고, 液相으로부터 析出한 固相의 interfacial energy를 η 라고 하자, $\eta_{PS} < \eta_{PL}$ 일때는 homogeneous nucleation 보다 먼저 heterogeneous nucleation이 일어난다. 평탄한 particle위에 nucleation이 일어날때는 interfacial energy들 사이의 관계는 다음과 같다. (그림 1 참조)

$$\eta_{PL} = \eta_{PS} + \eta \cos \phi \dots\dots\dots (3-1)$$

ϕ ; 固體와 液體와의 contact angle

homogeneous nucleation의 경우에 使用했던 方法에 따라 heterogeneous nucleation의 경우 critical nucleus size a_0 를 生成하는 最大總遊離 energy G 는 다음과 같이 된다. 즉⁽²⁾⁽⁵⁾,

$$G = k_0 \frac{\eta^3}{(\Delta F_V)^2} \left[\frac{1}{4} (2 + \cos \phi)(1 - \cos \phi)^2 \right] \dots\dots\dots (3-2)$$

(2-12)式과 (3-2式에서 ΔS 는

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T_m} = \left(\sqrt{\frac{kz\eta^3}{G} \left[\frac{1}{4} (2 + \cos \phi)(1 - \cos \phi)^2 \right]} \right) \frac{1}{\delta} \dots\dots\dots (3-3)$$

4. surface tension과 函數關係가 있는 crystallographic or orientation 方向으로 interface를 회전 시킬려는 angular force를 고려한 Herring 方法에 依하여 求한 固體와 液體 사이의 entropy 의 差 ΔS .

液相과 固相의 平面的 境界面을 生覺, 이 interface는 單位 길이 당의 힘으로 表示하는 surface tension λ 로 特性 짓게 된다. interface에 存在하는 原子들의 周圍條件은 그 相의 內部에 있어서와 같이 정상적이 아니므로 atomic scale로 interface는 恒常原子의 교란의 site가 된다. 결국 interface의 面積을 增加시키기 위해서는 系에 依하여 energy가 消費되어야 된다. 이때 한 일은

$$dw = \lambda dA \dots\dots\dots (4-1)$$

熱力學 第1法則으로부터

$$dE = dQ - dW$$

可逆的過程에 있어서는

$$dQ = T ds$$

만약系에 依하여 逐行되는 일이 界面의 面積을 增加하는 것이라고 하면 dw 는 (4-1)式으로 주어진다. 따라서

$$dE = T ds + \lambda dA \dots\dots\dots (4-2)$$

Enthalpy $H \equiv E + PV$ 이므로

$$dH = dE + P dv + V dp$$

일정한 體積 및 壓力 밑에 있어서는 $dv = dp = 0$ 이므로

$dH = dE$. Gibbs 遊離 energy $G = H - TS$ 이니

$$dG = dH - T ds - S dT \dots\dots\dots (4-3)$$

等溫에서 (4-3)式중에 (4-2)式과 $dH = dE$ 式의 關係를 代入($dT = 0$)

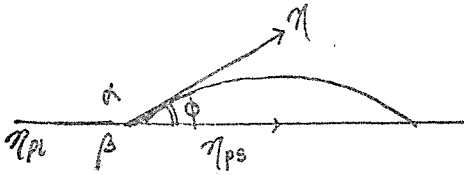
$$dG = \lambda dA \dots\dots\dots (4-4)$$

$$\text{積分하면 } G = \lambda A \dots\dots\dots (4-5)$$

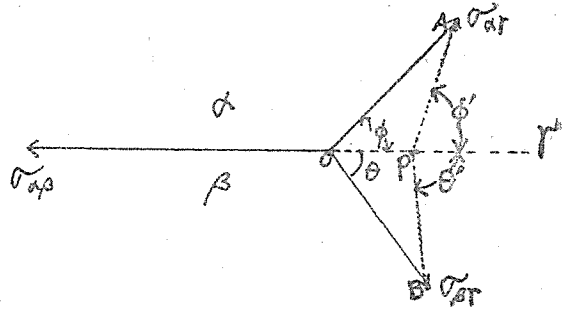
단 表面張力 λ 는 積分面積에는 關係 없다.

共存하고 있는 液相과 固相 사이의 boundary의 斷面을 生覺.

角度 α , β 및 γ 는 가능한 한 최저 energy의 狀態로 되도록 자기 자체를 조절하는 경향이 있다. 이문제를 interface에 있어서의 張力의 項으로 生覺, '表面張力 $\lambda_{\alpha\beta}$ 를 가지고 있는 α 및 β 相 사이의 어떤 boundary가 있다. 이張力은 α 와 β 의 相 사이의 境界의 長이를 감소 시키도록 작용하고 있다. 그러므로 이힘들은 3개의 境界의 原點으로부터 境界를 짧게하는 方向으로 α - β 境界에 따라서 作用하고 있는 Vector로 表示될 수 있다. 이것과 똑같이 각각의 다른 境界를 짧게 되도록 作用하고 있는 張力 $\lambda_{\alpha\gamma}$, $\lambda_{\beta\gamma}$ 를 가진 β - γ 및 β - γ 의 境界가 있다. (그림참조



(그림 1) 다른 物質의 粒子表面 위에 液體로부터 析出한 固體의 nucleation.



(그림 2) 相사이의 境界面의 角度가 變化한 경우의 힘.

角度 α , β 및 γ 는 이러한 힘들사이의 平衡에 相當할 것이다.

平衡에 있는 三角形의 Uector로부터

$$\frac{\lambda_{\alpha\beta}}{\sin\lambda} = \frac{\lambda_{\beta\gamma}}{\sin\beta} = \frac{\lambda_{\beta\gamma}}{\sin\alpha} \dots\dots\dots(4-6)$$

$$\text{혹은 } \lambda_{\alpha\beta} - \lambda_{\alpha\gamma}\cos\phi - \lambda_{\beta\gamma}\cos\theta = 0 \dots\dots\dots(4-7)$$

낮은 energy를 가지고 있는 crystallographic orientation으로 境界面을 廻轉시킬려는 Angular force가 있을 것이다. Herring²⁷⁾의 方法에 依하여, [그림 2]와 같이 變位 \overline{AP} , \overline{BP} 및 \overline{OP} 를 無限小로 擇하고, $\overline{OP} \ll \overline{AP}$, $\overline{OP} \ll \overline{BP}$ 의 條件을 生覺, 遊離 Energy의 變化 (4-4)式에서 $dG = \lambda dA$ 에 依하여 關係를 맺고 surface tension α , 試片은 紙面에 수직 方向으로 치수 L을 가지고 있다고 하자. 따라서 α - β 사이의 boundary는 $\overline{OP} + L = dA$ 의 面積만큼 增加한다 이에 대한 반대方向의 힘은 $\gamma_{\alpha\beta} - \gamma_{\alpha\beta}\cos\phi - \lambda_{\beta\gamma}\cos\theta$, 따라서 이힘의 影響으로 인한 遊離 energy의 變化 dG_1 은

$$dG_1 = (\lambda_{\alpha\beta} - \lambda_{\alpha\gamma}\cos\phi - \lambda_{\beta\gamma}\cos\theta) (\overline{OP} \times L) \dots\dots\dots(4-8)$$

$$dG_2 = \left(\frac{\partial \lambda_{\alpha\gamma}}{\partial \phi} \delta\phi \right) (\overline{AP} \times L) \dots\dots\dots(4-9)$$

$$dG_3 = \left(\frac{\partial \lambda_{\beta\gamma}}{\partial \theta} \delta\theta \right) (\overline{BP} \times L) \dots\dots\dots(4-10)$$

여기서 $\delta\phi = \phi' - \phi$, $\delta\theta = \theta' - \theta$

이러한 表現들은 \overline{AP} , \overline{BP} 를 \overline{OP} 의 項으로 表示, (그림 2)에서

$$\angle OAP = 180^\circ - \phi, \text{ 또 } \alpha PA \text{에서 } \angle PAD = 180^\circ - [\phi + (180 - \phi')] = \phi' - \phi = \delta\phi$$

그러면

$$\frac{\sin \delta\phi}{\overline{OP}} = \frac{\sin \phi}{\overline{AP}}$$

여기서 $\delta\phi$ 는 無限小이므로 $\sin \delta\phi = \delta\phi$, 그러므로 위式은

$$\delta\phi = \overline{OP} \frac{\sin\phi}{AP} \dots\dots\dots(4-11)$$

$\angle OBP = \delta\theta$

$$\delta\theta = \overline{OP} \frac{\sin\theta}{BP} \dots\dots\dots(4-12)$$

(4-11), (4-12) 式의 關係를 (4-9), (4-10) 式에 각각 代入

$$G_2 = \frac{\partial\lambda_\alpha}{\partial\phi} \left(\overline{OP} \times \frac{\sin\phi}{AP} \right) (\overline{AP} \times L) = \frac{\partial\lambda_\alpha r}{\partial\phi} \sin\phi \cdot \overline{OP} \times L \dots\dots\dots(4-13)$$

$$dG_3 = \frac{\partial\lambda_\beta r}{\partial\theta} \left(\overline{OP} \frac{\sin\theta}{BP} \right) (BP \times L) = \frac{\partial\lambda_\beta r}{\partial\theta} \sin\theta \overline{OP} \times L \dots\dots\dots(4-14)$$

總最大遊離 energy의 變化 dG 는

$$dG = dG_1 + dG_2 + dG_3$$

여기서부터

$$dG = [(\lambda_{\alpha\beta} - \lambda_\alpha r \cos\theta - \partial\lambda_\alpha r \partial\phi \sin\phi) + \frac{\partial\lambda_{\alpha\beta}}{\partial\theta} \sin\theta + \frac{\partial\lambda_\beta}{\partial\theta} \sin\theta] \overline{OP} \times L \dots\dots\dots(4-15)$$

積分하면

最大總遊離 energy $Ga = a^0$. 는 (4-5) 式으로부터

$$G = [(\lambda_{\alpha\beta} - \lambda_\alpha r \cos\phi - \lambda_\beta r \cos\theta) + \frac{\partial\lambda_\alpha r}{\partial\phi} \sin\phi + \frac{\partial\lambda_\beta r}{\partial\theta} \sin\theta] A \dots\dots\dots(4-16)$$

(4-16) 式을 (3-3) 式에 代入하여 정리하면

$$\Delta S = \left\{ \sqrt{\frac{k_0 \eta^3 \left[\frac{1}{4} (2 + \cos\phi) (1 - \cos\phi)^2 \right]}{[(\lambda_{\alpha\beta} - \lambda_\alpha r \cos\phi - \lambda_\beta r \cos\theta) + \frac{\partial\lambda_\alpha r}{\partial\phi} \sin\phi + \frac{\partial\lambda_\beta r}{\partial\theta} \sin\theta] A}} \right\} \frac{1}{\delta} \dots\dots\dots(4-17)$$

(2-14) 式, (3-3) 式 및 (4-17) 式들을 論議해 보면,

5.

(2-14) 式

$$\Delta S = \left\{ \sqrt{\frac{k \cdot \eta^3}{G}} \right\} \frac{1}{\delta} \text{과}$$

(3-3) 式

$$\Delta S = \left\{ \sqrt{\frac{k \cdot \eta^3}{G} \left[\frac{1}{4} (2 \cos\phi) (1 - \cos\phi)^2 \right]} \right\} \frac{1}{\delta} \text{를 비교해 보면}$$

液體金屬이 凝固할때 固體와 液體사이의 entropy의 差는 液體와 固體와의 contact angle ϕ 와의 函數關係에도 기인한다는 사실을 알게 되었고, (3-3) 式과 (4-17) 式을 비교 논의하면, 固相과 液相과의 사이의 entropy의 差는 固相과 液相과의 境界에서 crystallographic Orientation 쪽으로 境界面을 廻轉시킬려고 하는 Angular force와 crystallographic orientation의 函數인 interface의 Surface tension λ 에 關係된다는 중요한 사실을 밝히게 되었다.

그리고 (2-14) 式을 보아서는 격렬하게 過冷된 droplet 중에 한번 nucleation이 일어나기만 하면 freezing의 速度는 대단히 빠르지만, 실제로 그렇지 않다는 사실은 (4-17) 式에 나타난 이유때문에 금속을 Casting할때 heterogeneous nucleation은 熱力學的 凝固點附近的 溫度에서 일어나며 또 그러한 경우에 固相의 成長速度는 더욱 작아진다. 실제와 잘 맞는다.

6. 결 론

(1) 液體의 金屬이 凝固할때 固體와 液體사이의 entropy의 差는 液體와 固體사이의 contact

angle에 比例하고, 固相과 液相間의 interface를 廻轉시킬려는 Angular force와 boundary interface의 surface tension에 反比하여 液體金屬이 freezing해 간다.

(2) 격렬하게 過冷된 droplet 중에 한번 nuclation이 일어나기만 하면 freezing의 速度는 대단히 빠르다고 하였으나 그것은 그렇지 않고 (1)의 이유때문에 固相의 成長速度는 더욱 더 작아지고, 系의 冷却速度는 늦어진다. 이것은 金屬을 실제로 Casting할때와 잘 맞는다.

참 고 문 헌

- ① B. chalmers: Trans, AIME, 200:250(1654)
- ② Jei Y. choi:物理金屬學, 文運堂 137 (1965)
- ③ Jere H. Brophy The Structure and properties, Rober M. Rose of Materials volume 11; JOHNWILEY & Sons, New York, (1964)
- ④ W.A. Anderson and R.F. Mehl; trans AIME, 161, 140 (1965)
- ⑤ 崔在烈, 金屬擴散, 서울國民版Co. 61. (1965)
- ⑥ Paul G. Shewmon, Diffusion in solids, McGraw-Hill Co. New York, 179 (1963)
- ⑦ C.Herring : physics of powder Metallurgy, W.E. Kingston ed. Mc-graw Hill Co. N.Y. (1961)
- ⑧ C.E Reid: principles of chemical Thermodynamics, Reinhold Pvb. Co. N.Y. chap. 10 (1970)
- ⑨ W.W Mullins; in proceeding of ASM-AIME Symposium, Surface' held in N.Y. in October (1962)
- ⑩ 崔在烈, 金屬物理化學, 一潮閣 서울, 123. (1968)
- ⑪ Charies O. Smith, Nuclear Reactor Matarials, AODison-wesley pub. Co. London chap. 4 (1969)
- ⑫ Richard A.Swalin. Thermodynamics of Solids (second Edition). John wiley sons. N.Y. 228, (1972)
- ⑬ RobertR. Lang, Mechanics of solids and Fluids. plenrice-Hall Co. Englewood N.J.)1961)

科學과 技術誌

——投稿案内——

—論文—

가. 學術研究論文=産業發展에 寄與 할 수 있는 國內외의 最新 科學기술
나. 學術情報=새로운 海外의 科學技術 정보 紹介

—固定欄—

가. 科學春秋=生活週邊에서 일어나는 여러가지 事例中 科學技術의 일 側面에서 指導 및 改善이 心要한 內容을 骨字로 한것
나. 내가본 世界第一=筆者가 경험한 가운데 가장 理想的인 施設 및 運營方法 또는 尊重 할만한 人物의 研究態度 및 生活哲學의 紹介

—原稿枚數—

- ① 論文 기타 學術原稿—25枚內外(200字원고지)
- ② 科學春秋—6枚內外(")
- ③ 내가본 世界第一—13枚內外(對象施設 및 人物의 스케치)
- ④ 寫眞—1枚(명합판)

—其他—

外來語表記는 文敎部에서 指定한 표기법을 사용하고 도량형은 政府가 指定한 도량형환산 표로 표기 해야함