

고압력하에서 재료(1), 고압력하의 2원계 상태도

대판대학 공학부 재료물성 공학과
 山根壽己

Materials under high pressure(1) Binary phase diagram under high pressure

Toshimi Yamane

Department of materials science and engineering faculty of engineering, Osaka University.
 2-1 tamada-oka, suite, Osaka 565, Japan

1. 서 론

본 해설은 1991년 11월 15일 한국 재료학회의 강연대회에서 행한 초대강연의 내용으로

서 대판대학 공학부 재료물성 공학과 산근연 구실에서 해왔던 고압력하에서 재료 조직학적 측면의 연구를 중심으로 기술한다. 본 해설의 주요한 구성 내용을 다음과 같이 구분하였다.

Table 1. History of research works at high pressure.

Year			
1600	1662	R. Boyle	Boyle law ($PV = \text{const}$)
1700	1762	J. Canton	Compression test of water
	1769	J. Watt	Steam engine
	1787	J. A. C. Charles	
1800			$PV = RT$
	1802	L. J. Gay-Lussac	
	1859	J. P. Joule	Adiabatic reaction
1900	1861	T. Andrew	Discovery of critical point
	1913	J. Johnston et al.	First report on diffusion in solid Synthesis of amonia
	1944	F. J. Radavich et al.	Diffusion in Al-Cu at high pressure(0.7GPa)
	1946	P. W. Bridgman	Nobel prize. Research on high pressure
	1952	N. H. Nachtrieb et al.	Self-diffusion in Na
	1955	G. E.	Synthesis of diamond
	1960		Homogenous pressure forming
1962		Hydrostatic metal extrusion	
Recent year			Sintering by hydro-isostatic pressure(HIP) Diffusion bonding Ceramic-metal bonding at high pressure Self-propagating high temperature Synthesis(SHS) at high pressure Explosion forming

(1) 고압력하에서의 2원계 평형상태도에 관한 연구

(2) 고압력하에서의 고체중 확산에 관한 연구

먼저 초고압분위기에서의 재료연구가 왜 중요한가 하는 것을 논술한다. 고압력에 관한 연구 역사를 정리하면 Table 1과 같다. Table 1에 나타난 바와 같이 고압하에서의 재료연구에 두가지의 큰 연구성과가 있었다. 첫째는 1946년 Bridgman교수가 고압력하의 물질연구로 노벨상을 수상하였다.

Bridgman의 고압력하에서의 물질 연구에 관한 광범위한 연구 성과는 “The physics of high pressure”¹⁾에 기술되어 있다. 둘째는 1955년의 General Electric Co.가 고압하에서 diamond의 합성²⁾에 성공한 것이다. diamond 합성을 기회로 많은 연구자들이 고압하에서의 재료연구에 참여하였다. 그 결과 Hydro-Isostatic Press(HIP), Cold-Isostatic Press(CIP), 확산접합, 자기연소반응(S.H.S), 폭발성형, 폭발접합 등 고압의 공업적인 응용 및 이용이 많아짐에 따라서 고압력의 중요성은 날로 증가하고 있다. 그럼에도 불구하고 고압력하에서의 재료에 관한 기초적 연구는 거의 진행되지 않았다. 상태도는 재료연구의 지표로서 중요한 역할을 함은 말할 필요도 없다. 고압력하에서 1성분계에 관한 연구는 많이 수행되었고 연구 결과는 상태도집³⁻⁵⁾에 발표되어 있다. 그렇지만 실용상 중요한 고압하의 2원계 상태도에 관한 연구는⁶⁾ 정량적이라기 보다는 정성적 연구가 많고 또한 연구 건수도 매우 적다.

저자의 연구팀은 과거 10년 동안 실용상 중요하다고 생각되는 26종의 2원계 평형상태도에 관하여 고압력과 대기압력하에서 실험에 의한 실험 상태도와 이론치에 의한 계산 상태도의 일치여부를 검토 또는 정립하였고, 이를 기초로 하여 실험이 불가능한 영역(예: 평형상태가 되기 어려운 고압력하의 저온 영역)까지도 실험이 가능하도록 하였다.

고압하의 연구에 있어서 먼저 고압의 단위에 관한 지식이 필요하므로 Table 2에 압력의 단위를 기술하였다. Table 2에 나타난 바와 같이 $1\text{GPa}=1\text{만기압}$ 이라고 생각하면 이해하기 쉬우리라 생각된다.

Table 2. Units of Pressure.

$$\begin{aligned} 1\text{bar} &= 10^5\text{N/m}^2(\text{Pa}) \\ &= 1.0197\text{kg/cm}^2 \\ &= 0.9869\text{atm} \\ 10,000\text{bar} &= 10^9\text{Pa} \\ &= 1\text{GPa} \end{aligned}$$

2. 고압력하에서 2원계 평형상태도의 연구방법

고압력을 시편에 가하는 방법에는 여러가지 방식이 있으나 가장 보편적으로 널리 사용되어지고 있는것은 단축 cylinder법과 belt법⁷⁾이다. 저자의 연구팀은 압력 분포가 균일하고 더불어 2000°C 까지 가열이 가능한 입방체 WC anvil형의 초고압 발생장치((주)신호제강제작)를 사용하였다. 이 장치는 12MN ton 압축능력의 press기를 기본으로 하며 Fig.1에 나타난 바와 같이 입방체의 고압 cell을 상, 하, 좌, 우, 전, 후의 여섯 방향에서 동시에 Co로써 액체 소결한 WC제의 anvil로 cell에 가압을 한다. Fig.2는 입방체의 고압 cell에 전후와 좌우의 anvil에 의해 가압하기 전의 상황을 나타내고 있는데 내부를 보이기 위해 위의 anvil을 뒤로 움직여 놓은 상태이다. 입방체 고압 cell은 Fig.1에 나타난 바와 같이 $20(\text{h})\times 20(\text{w})\times 20(1)\text{mm}^3$ 의 입방체 Pyrophyllite($\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$)에 $8\text{mm}\phi$ 로 관통시킨 뒤 이 관통구에 외경 $8\text{mm}\phi\times$ 내경 $6\text{mm}\phi\times 16\text{mm}$ 의 흑연관을 넣는다. 이 흑연관에 전기를 통하게 하면 흑연체는 발열하여 시편에 열을 전달하게 된다. 시편은 $5\text{mm}(\text{높이})\times 4\text{mm}\phi$ 의 원주형이다. 예로서 Fe-Cr계의 반응확산에 관한 실험을 하기 위하여서는 $2.5\text{mm}(\text{높이})\times 4\text{mm}\phi$ 의 Cr과 Fe를 각각 준비하여 실험시편으로 사용한다. 시편은 원통형 질화보론(h-BN) capsule에 넣는데 BN은 열적으로 안정하며 압축 중에는 윤활제 역할을 한다. 또 Pyrophyllite는 시편에 압력 전달의 역할과 anvil 사이의 틈으로 압력의 방출을 방지함과 동시에, 입방체 고압 cell의 물질이 감소되지 않도록 gasket 역할을 한다. 목표의 온도를 얻기 위하여 상하의 anvil을 통하여 cell 내부의 흑연관에 전기를 통하게 한다. 온도는 cell의 thermocouple과 접한 좌우의 anvil을 통한 열기전력을 기준으로 측정한다. 고압하에서의 열

기전력은 상압하의 열기전력과 다르기 때문에 압력에 따른 열기전력의 보정⁸⁾을 한다. 압력의 보정은 여러 방법이 있으나 일반적으로 물질의 변태를 이용한다. 저자의 연구팀은 실온에서 Bi I \Rightarrow II 변태(2.55GPa)와 Bi II \Rightarrow III 변태(2.70GPa)를 이용하였다. 고압력 고온에서 반응확산, 상호확산 등 실험을 실시한 시편을 입방체 cell로 부터 추출하여 산화 등의 영향 부위를 절단, 0.05 μ m alumina powder로 연마하였다. diffusion couple 중의 농도분포는 파장분산형 X선 Microanalyzer-(EPMA, Electron Probe Microanalyzer)를 이용하여 분석하였다. 이때의 특성 X선 강도는 Z.A.F. 등의 방법을 이용하여 확산원소의 농도로 변환하였다.

평형 상태도의 작성에는 2가지 방법이 있다. 첫째로 조성을 일정하게 한뒤 온도를 상승, 하강하여 열량, 전기저항 등과 같은 성질의 변화를 측정하거나, 일정한 온도에 장시간 유지하여 조직 중에 형성된 상의 결정구조나 상의 조성 등을 측정하는 방법이다. 두번째로 일정한 고온 고압하에서 2종류의 순물질(2성분계로서 농도가 다른 조성의 diffusion couple도 가능)을 접합하여 반응확산 시킨 뒤 그 diffusion couple의 상경계 농도를 측정하여 상태도를 작성하는 방법이다. 첫번째 방법으로 하기

위해서는 합금 조성이 다른 시편이 다수 필요하므로 두번째의 반응확산법을 상태도 결정에 이용하고 보조실험으로서 첫번째 방법을 이용하였다. Fig.3은 Cr과 Fe를 diffusion couple로 하여 Fe의 A₃점과 A₄점 사이의 온도에서 반응확산시킨 뒤 diffusion couple내의 Cr 농도분포와 상태도를 비교 검토한 결과이다. diffusion couple내에는 Fe의 γ 상과 Cr의 α 상이 존재하고 $\alpha+\gamma$ 2상 영역은 존재하지 않는다. 이 γ 상과 α 상의 경계에서 γ 상중의 Cr과 α 상의 Cr 농도는 각각 $r/a+r$ 와 $a/a+r$ 상 경계의 농도이다.

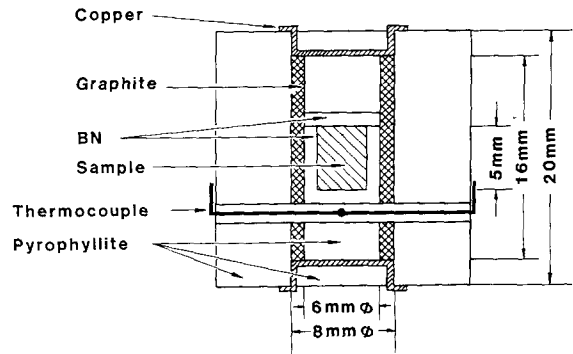


Fig.1. High pressure cell.

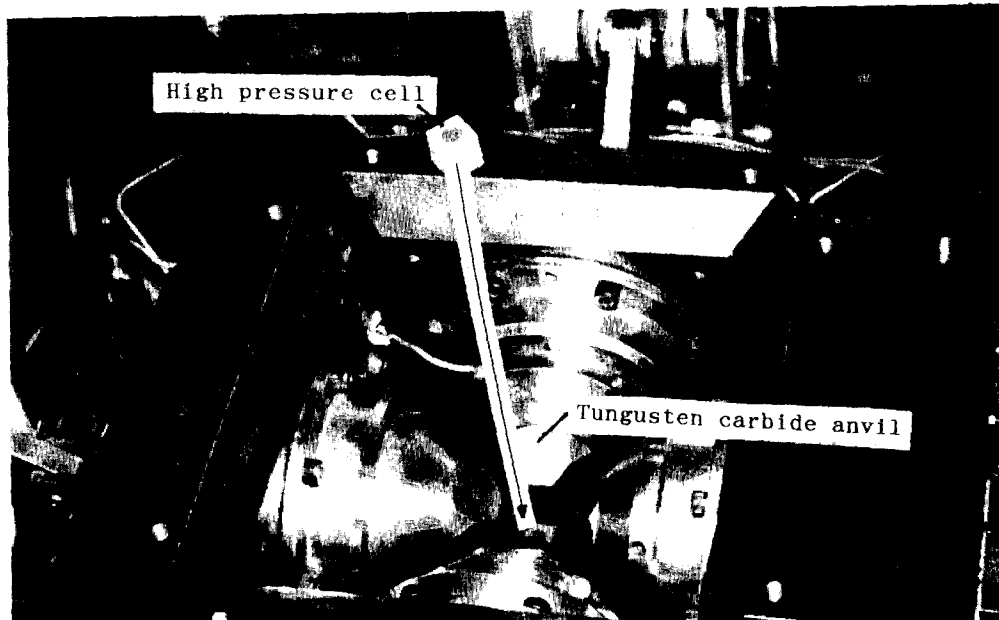


Fig.2. High pressure apparatus.

이 반응확산 중에 Cr과 Fe 원자가 위치교환을 하고 이들 상의 경계농도를 평형 상태도에 사용하는 점에 의문을 가지는 것은 당연하다. Fig. 4는 순Cr과 순Fe를 접합시킨 뒤 diffusion couple을 사용하여 90KPa의 압력 하에서 1273K의 온도로 반응확산시킨 뒤 Cr의 농도 분포를 나타내고 있다. 그림 중의 x축은 확산 거리, X를 확산시간, $t^{1/2}$ 로 나눈 Boltzman변수 ($X/t^{1/2}$)로 나타내었다. 이렇게 하면 확산의 시간 의존성이 없어지고 시간이 서로 다른 농도-확산거리곡선이 동일 곡선 상에 나열된다. 이 사실은 반응확산 중에는 국부 평형상태로 있으나 상계 농도를 평형 상태도 상에 사용할 수 있음을 나타낸다. 이러한 경험법은 모든 2원계의 반응확산에 적용할 수 있다고는 할 수 없기 때문에 연구를 시작하려고 하는 시점에서 반드시 적용의 타당성을 검토하여야 한다.

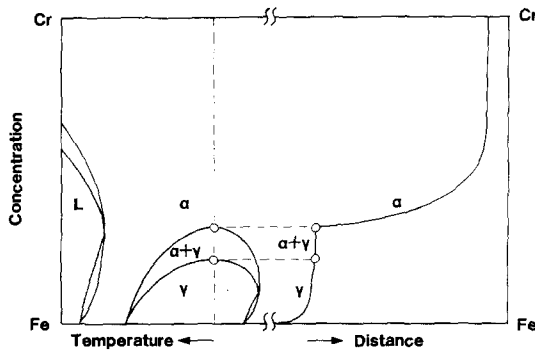


Fig.3. Relation between concentration profile and phase diagram.

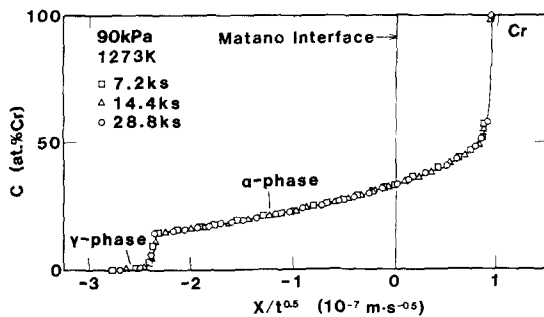
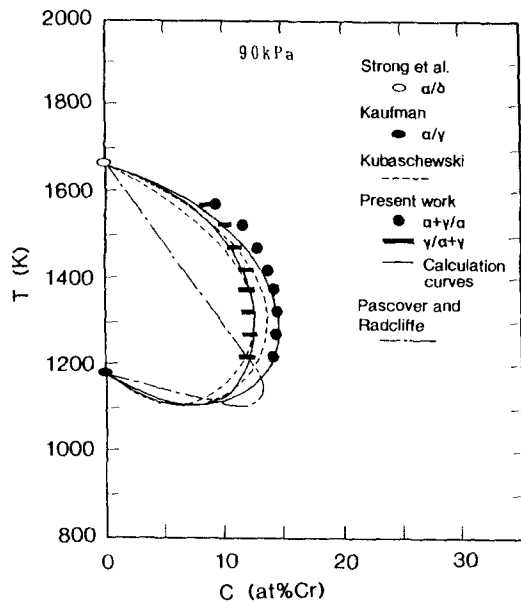


Fig.4. Concentration profiles in diffusion couples annealed at 1273K under 900kPa for various times.

3. 고압력하에서의 2원계 실험상태도의 예

3-1. Fe계 2원계 상태도

Fig.5는 1기압에서 3.1GPa(약 31000기압)까지 Fe-Cr 상태도중 γ loop를 나타내고 있다. 이 상태도는 반응확산법을 이용하여 결정한 것이다.⁹⁾ 1기압(90KPa)의 상태도는 종래 보고된 상태도와 일치한다. 고압력하에서의 상태도는 1기압하에 비해 γ 상 영역이 확대되고 있는데 이것은 원자 충전밀도가 높은 γ (FCC구조)이 α 상(BCC구조)에 비해 고압에서 안정하기 때문이다. 고압하에서 Fe의 A_3 점과 A_4 점은 Clausius-Clapeyron식, $dT/dP = T\Delta V/Q$ 에서 $\alpha \Rightarrow \gamma$ 변태시에 mole 체적이 감소하기 때문에 A_3 점은 저온쪽으로, $\gamma \Rightarrow \alpha$ 변태 시에는 mole체적이 증가 하기 때문에 A_4 점은 고온쪽으로 이동한다. 여기서 Q는 변태열, T는 온도, P는 압력을 나타낸다. Fig.6과 7은 Fe-Mo⁽¹⁰⁾계와 Fe-W⁽¹¹⁾계의 반응확산법과 합금법을 병용한 고압 상태도이다. 그림에 나타난 바와 같이 γ 영역은 압력과 함께 확대되어 중간상과의 반응이 일어난다. 따라서 고압력하에서 Fe-Mo계와 Fe-W계는 고압력하에서 $\alpha \Rightarrow \gamma + \mu$ 의 공석반응을 가지며,



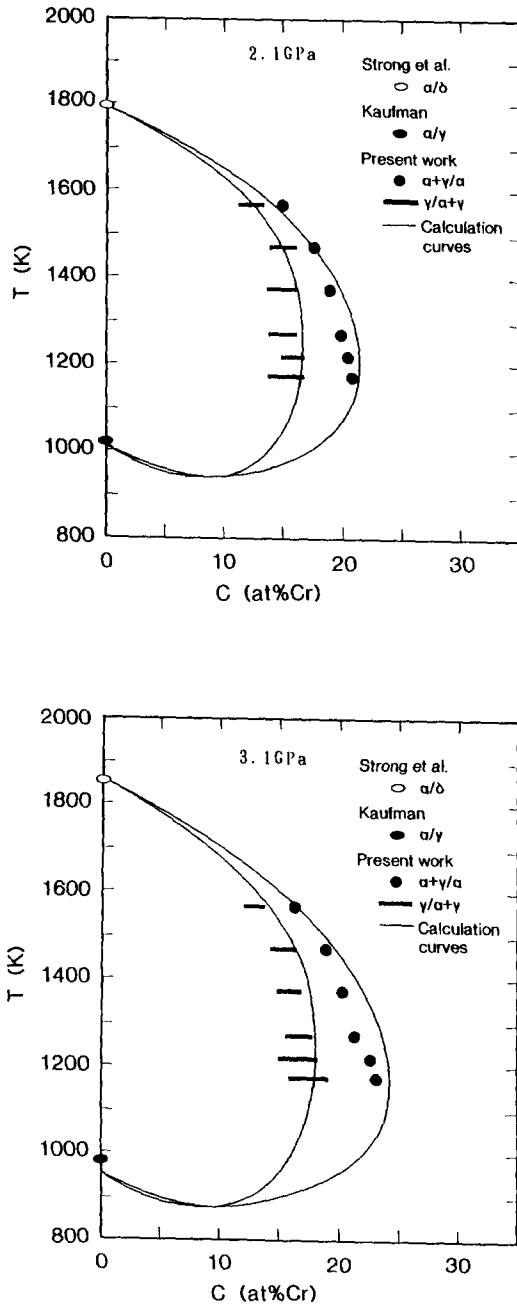


Fig.5. Phase diagrams of Fe-Cr system at 90kPa, 2.1GPa and 3.1GPa.

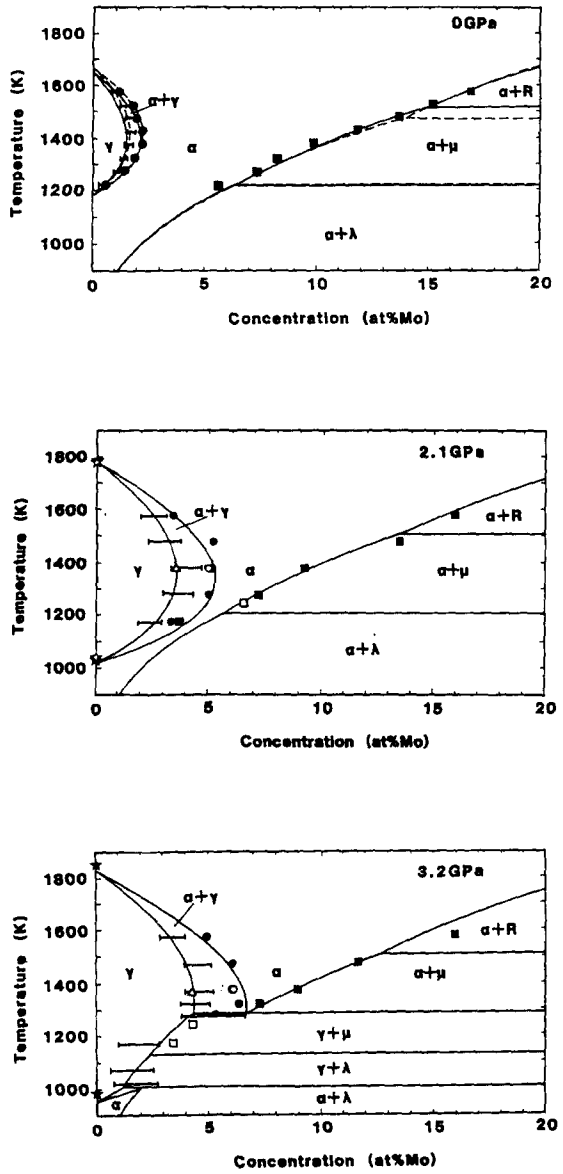


Fig.6. Phase diagrams of Fe-Mo system at 0, 2.1 and 3.2GPa

Fe-Mo계에서는 $\gamma + \lambda \Rightarrow \alpha$, Fe-W계에서는 $\gamma + \mu \Rightarrow \alpha$ 의 포석반응이 각각 일어난다.

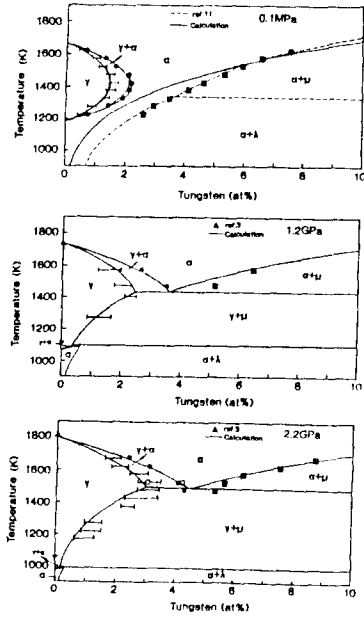


Fig. 7. Phase diagrams of Fe-W system at 0.1MPa, 1.2GPa and 2.2GPa.

ref.3 : E. Yu. Tonkov, Fazovye Diagrammy Elementov Pri Bysokom Davlenii, Nauka, Moskva, 115(1979)

ref.11 : O. Kubaschewski, Iron-Binary Phase Diagrams, Springer Verlag, Berlin, 164(1982)

3-2 Al계 2원계 상태도

고압하에서 중간상이 소멸된다는 합금계가 보고된 연구결과는 거의 없다. 그런데 Al-Mg 계에서는 특이한 현상이 나타난다. Fig.8¹²⁾에 나타난 것과 같이 고압력하에서는 중간상 β 가 저온에서만 존재하고, $\alpha + \gamma \Rightarrow \beta$ 의 포석반응이 일어난다. Al-Si(Fig.9)¹³⁾계와 Al-Ge(Fig.10)¹⁴⁾계의 상태도는 유사한 거동을 나타내는데 1기압하에서 공정반응이 일어난다. 고압력하에서는 Al의 α 상의 고용한계가 증가하고 공정의 조성은 Si, Ge쪽으로 이동하며 공정온도도 높아진다. 순Si와 순Ge의 용점은 고압력하에서는 저하하는데 이러한 현상은 Clausius-Clapeyron 식에서 나타난 바와 같이 고체에서 액상으로 용해될 때 mole 체적이 감소하기 때문이다. Al의 2원계 합금 중 고압력하에서 Al α 상의 고용한계가 감소하는 대표적인 합금계는 Al-Ag계이며 그 예는 Fig.11¹⁵⁾에 표시한다. 중간상, ζ 는 고압력하에서도 고용한계의 위치는 변화하지 않는다. 2원계에서 α 상의 고용한계, X의 압력에 따른 조성의 변화는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

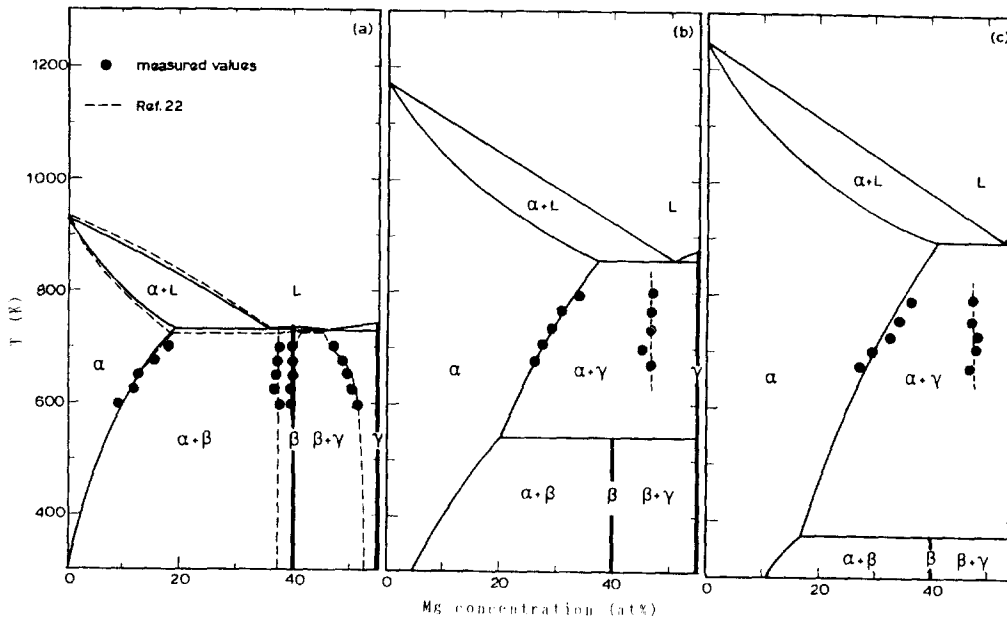


Fig.8. Phase diagrams of Al-Mg system at (a) vacuum, (b) 2.2GPa and (c) 3.3GPa.

Ref.22 : M. Hansen, K. Anderko, Constitution of Binary Alloys, McGraw Hill Book Co. Inc., New York, 105(1958)

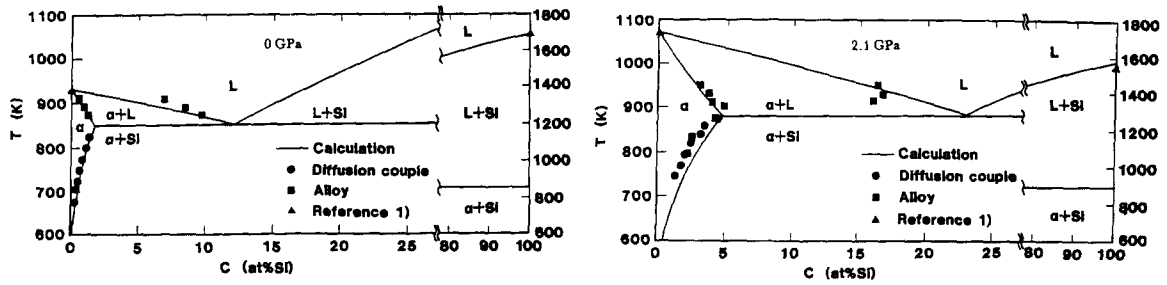


Fig. 9. Phase diagrams of Al-Si system at 0 and 2.1GPa.

Ref.1 : E. Yu. Tonkov, Fazovye Diagrammy Elementov Pri Bysokom Davlenii, Nauka, Moskva, 110 (1979)

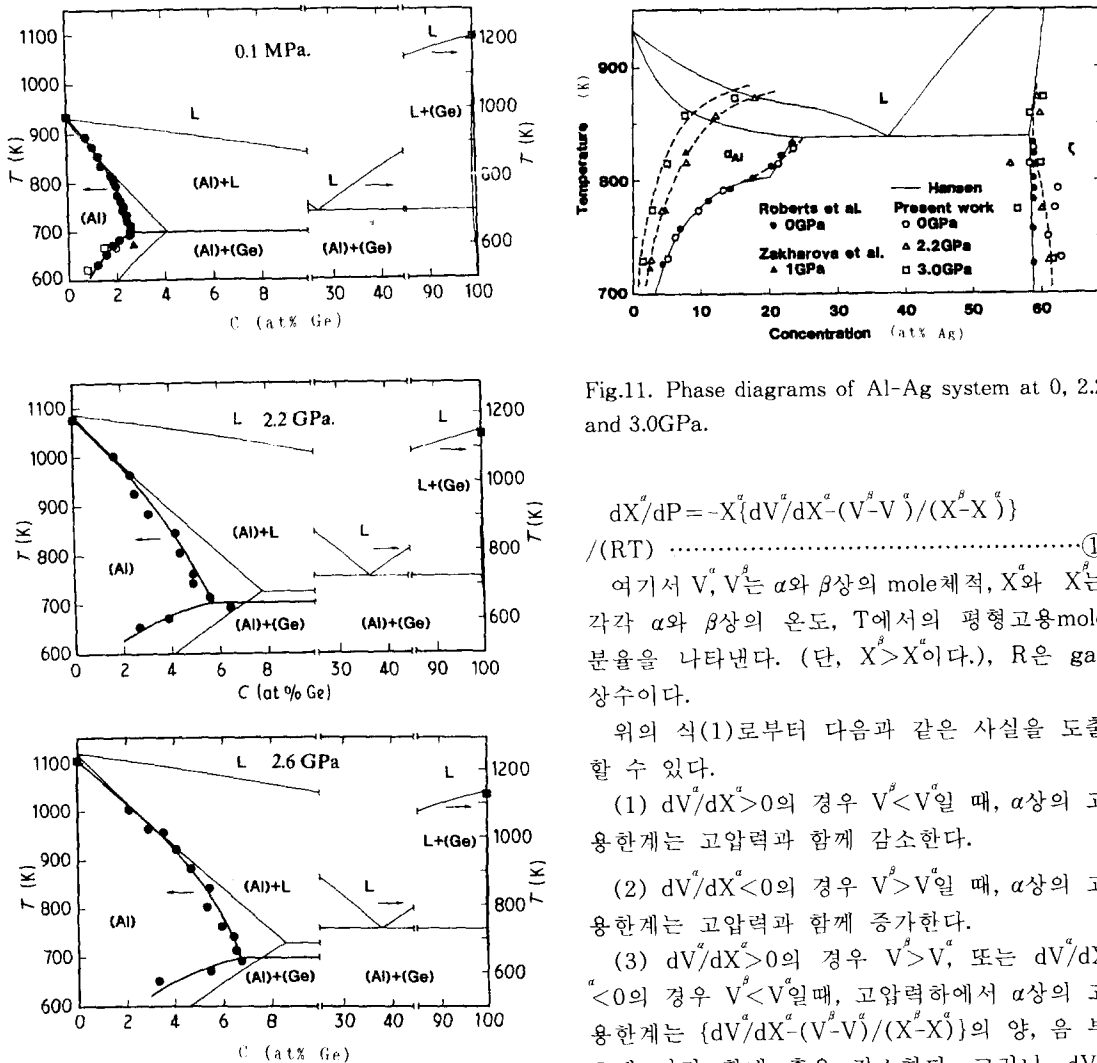


Fig.10. Phase diagrams of Al-Ge system at 0.1MPa, 2.2GPa and 2.6GPa.

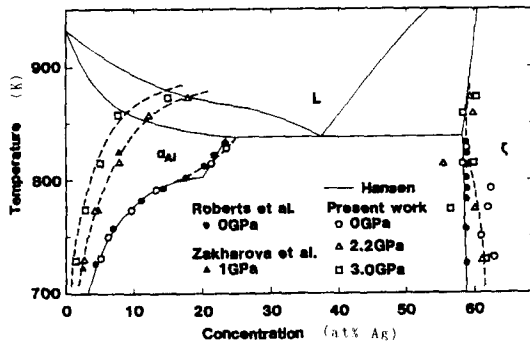


Fig.11. Phase diagrams of Al-Ag system at 0, 2.2 and 3.0GPa.

$$\frac{dX^\beta/dP}{(RT)} = -X^\beta \left\{ \frac{dV^\beta/dX^\beta - (V^\beta - V^\alpha)}{(X^\beta - X^\alpha)} \right\}$$
 여기서 V^α, V^β 는 α 와 β 상의 mole체적, X^α 와 X^β 는 각각 α 와 β 상의 온도, T에서의 평형고용mole 분율을 나타낸다. (단, $X^\beta > X^\alpha$ 이다), R은 gas 상수이다.

위의 식(1)로부터 다음과 같은 사실을 도출할 수 있다.

- (1) $dV^\beta/dX^\beta > 0$ 의 경우 $V^\beta < V^\alpha$ 일 때, α 상의 고용한계는 고압력과 함께 감소한다.
- (2) $dV^\beta/dX^\beta < 0$ 의 경우 $V^\beta > V^\alpha$ 일 때, α 상의 고용한계는 고압력과 함께 증가한다.
- (3) $dV^\beta/dX^\beta > 0$ 의 경우 $V^\beta > V^\alpha$, 또는 $dV^\beta/dX^\beta < 0$ 의 경우 $V^\beta < V^\alpha$ 일때, 고압력하에서 α 상의 고용한계는 $\{dV^\beta/dX^\beta - (V^\beta - V^\alpha)/(X^\beta - X^\alpha)\}$ 의 양, 음 부호에 따라 확대 혹은 감소한다. 그러나, dV^β/dX^β 와 $(V^\beta - V^\alpha)/(V^\beta - V^\alpha)$ 의 차가 크지 않다고 한다면 α 상의 고용한계의 변화는 적다.

Al-Ag계(Fig.11)와 Al-Zn¹⁷⁾계는 상기의 (1)항에 해당되므로, 고압력하에서 α 상의 고용도는 감소한다. Al-Si계(Fig.9)와 Al-Ge계(Fig.10)는 상기의 (2)항의 범주에 속하므로 α 상의 고용도는 압력과 함께 확대된다. Al-Mn계 Al-Ti계의 경우도 α 상의 고용도는 압력과 함께 확대된다.¹⁸⁾ 또 Al-Cu계는 (3)항에 해당되므로 고압력하에서도 상의 고용한계에 변화가 거의 없다.

3-3. Ti 2원합금계의 상태도

Fig.12, 13과 14는 각각 Ti-Co²⁰⁾, Ti-Cu²¹⁾와 Ti-Mn²²⁾계의 상태도를 나타내고 있다. 2.8GPa의 고압력하에서 공석반응은 저온측으로 공정반응은 고온측으로 이동하였다. 이러한 현상은 2원계 공석반응에 편의적으로 적용하는 Clausius-Clapeyron의 식에서 $\beta \Rightarrow \alpha +$ 중간상의 공석반응에서 β 상의 mole 체적이 ($\alpha +$ 중간상)의 mole 체적보다 작은 것에 기인하며 $L \Rightarrow \beta +$ 중간상의 공정반응에서 액상의 mole 체적이 ($\beta +$ 중간상)의 체적보다 큰 것에 기인한다. Ti-Co와 Ti-Cu계에서는 β 상 영역이 약간 확대되고 α 상 영역은 축소된다. α 상은 hcp구조를 가지고 β 상은 bcc구조이기 때문에 원자의 충전 밀도가 강체구 model에서 α 상의 충전 밀도가 크다고 생각할 수 있다. 그러나 Fig.15에서 나타난 것과 같이 순Ti에서 α 상이 존재하지 않는 고온까지 α 상의 mole 체적을 연장시키면 bcc의 β 상보다도 α 상의 mole 체적이 크게 된다. 즉 고온에서 원자충진밀도는 hcp의 α 상이 작으므로 β 상이 고압력하에서 영역을 확장한 것으로 생각된다.

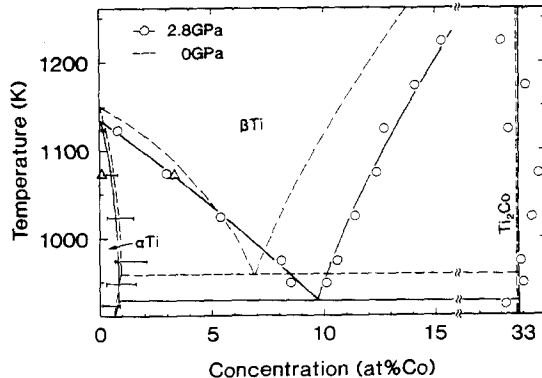


Fig.12. Phase diagram of Ti-Co system at 0, 2.8GPa.

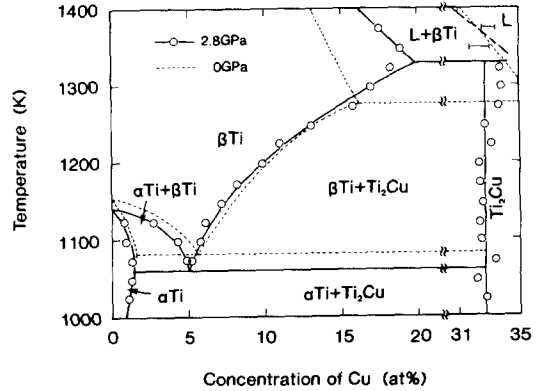


Fig.13. Phase diagram of Ti-Cu System at 0 and 2.8GPa.

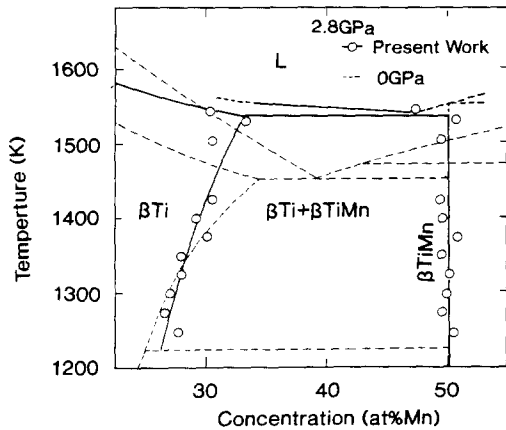


Fig.14. Phase diagram of Ti-Mn system at 0 and 2.8GPa.

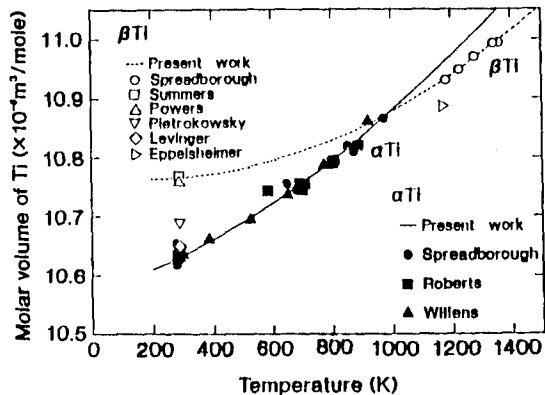


Fig.15. Molar volumes of pure Ti at 1 atmosphere.

3-4. 2원계의 고압하에서의 상태도 계산

여기서는 Al-Ge계의 평형 상태도 계산을 예로서 설명한다. 1기압하에서의 2원계 상태도

계산에는 Gibbs free energy의 압력(P)×체적(V)의 항이 작아서 무시하고 Helmholtz의 free energy를 사용한다. 정상용액 모델의 mole분율, X에서 온도(T), 압력(P)=0에 있어서 α상의 free energy, G(X,T,0)는 다음과 같이 표시된다.

$$G^{\alpha}(X, T, 0) = {}^0G_a^{\alpha}(T)X_a^{\alpha} + G_b^{\alpha}(T)X_b^{\alpha} + RT\{X_a^{\alpha}\ln(X_a^{\alpha}) + X_b^{\alpha}\ln(X_b^{\alpha})\} + {}^{ex}G(X, T) \dots\dots\dots ②$$

여기서 a와 b는 원소의 종류, R은 gas상수이다. ${}^0G_a^{\alpha}(T)$ 와 ${}^0G_b^{\alpha}(T)$ 는 α상 중의 원소 a와 b의 순수 free energy이다. ${}^{ex}G(X, T)$ 는 excess free energy로서 정상용액 모델에 의하면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$${}^{ex}G(X, T) = Q_{ab}^{\alpha}(X, T)X_a^{\alpha}X_b^{\alpha} \dots\dots\dots ③$$

여기의 $Q_{ab}^{\alpha}(X, T)$ 는 α상의 상호작용 계수이다.

1기압하에서 Al-Ge계의 열역학 계산에 이용한 열역학 자료는 발표된 논문에서 얻을 수 있고, 저자가 사용한 열역학 자료는 Table 3¹⁴⁾에 나타내었다. 고압력하에서는 다음 식을 사용하여야 한다.

Table 3. Thermodynamic values used in this work to calculate phase diagrams of Al-Ge system

Phase stability	(J mol ⁻¹)
${}^0G_{Al}^{fcc}(T) - {}^0G_{Al}^L(T)$	-10711.0 + 11.506T
${}^0G_{Al}^D(T) - {}^0G_{Al}^L(T)$	0 + 30.0T
${}^0G_{Ge}^{fcc}(T) - {}^0G_{Ge}^L(T)$	5021.0 + 8.368T
${}^0G_{Ge}^D(T) - {}^0G_{Ge}^L(T)$	-36944.7 + 30.522T
Phases	${}^{ex}H[(J mol^{-1})/X_{Al}X_{Ge}]$
L	-11482-418(1-2X _{Ge}) + 3035(X _{Ge} ² -X _{Ge} +1/6)
fcc	540-11000(1-2X _{Ge})
D	12000
Phases	${}^{ex}S[(J mol^{-1})/X_{Al}X_{Ge}]$
L	4.732 + 0.335(1-2X _{Ge}) + 1.55(X _{Ge} ² -X _{Ge} +1/6)
fcc	0
D	12

$$G^{\alpha}(X, T, P) = G^{\alpha}(X, T, 0) + \int P V^{\alpha}(X, T, P) dP \dots\dots ④$$

여기의 $V^{\alpha}(X, T, P)$ 는 α상의 mole 체적이다. 이 mole 체적은 여러 식으로 표시될 수 있

나 Al-Ge의 경우 조성과 온도(T), 압력(P)의 일차식으로 나타내었고, 실험상태도와 매우 일치함을 보여준다.¹⁴⁾

$$V^{\alpha}(X, T, P) = {}^0V_a^{\alpha}(T, P)X_b^{\alpha} + {}^0V_b^{\alpha}(T, P)X_a^{\alpha} \dots\dots ⑤$$

$${}^0V_i^{\alpha}(T, P) = {}^0V_i^{\alpha}(T_0^{\alpha}, 0) \{1 + {}^TK_i^{\alpha}(T - T_0^{\alpha})\} (1 - {}^PK^{\alpha}P) \dots\dots\dots ⑥$$

여기의 i=a 또는 b이고, ${}^0V_i^{\alpha}$ 는 i원소의 α상의 mole 체적, ${}^TK_i^{\alpha}$ 는 i원소의 α상의 체적열팽창계수, T_0^{α} 는 기준온도, ${}^PK_i^{\alpha}$ 는 i원소의 α상의 체적 압축 계수이다. Al-Ge계의 액상, fcc상, D상(diamond)에 관한 mole체적, ${}^TK_i^{\alpha}$, ${}^PK_i^{\alpha}$, T_0^{α} 의 값은 Table 4¹⁴⁾에 나타내었다. Al의 diamond구조에서의 mole 체적, ${}^0V_{Al}^D$ 와 Ge의 fcc구조에서의 mole 체적 ${}^0V_{Ge}^{fcc}$ 은 1기압하에서는 존재하지 않기 때문에 특수한 방법으로 추정할 필요가 있다. ${}^0V^{fcc}$ 는 fcc Al의 mole 체적을 외삽하여 순Ge의 fcc구조의 mole 체적을 추정하였다. α상과 β상의 평형조성은 (4)식을 X로 미분한 화학 potential μ가 동등한 조건 즉,

$G^{\alpha}(X, T, P)$ 및 $G^{\beta}(X, T, P)$ 곡선의 공통접선에서 구할 수 있다.

$$\mu_{\alpha}(X, T, P) = \mu_{\beta}(X, T, P) \dots\dots\dots ⑦$$

$$\mu_{\alpha}(X, T, P) = \mu_{\beta}(X, T, P) \dots\dots\dots ⑧$$

즉, (7)식과 (8)식으로부터 α상과 β상의 평형조성은 Newton-Raphson법으로부터 구한다. Fig.10의 Al-Ge계 상태도는 이렇게 계산된 결과를 0.1MPa, 2.2GPa, 2.6GPa하에서 실선으로 나타낸다.

5. 결 론

이 해설의 내용은 대관대학 공학부 재료물성공학과 산단연구실에서 과거 10년 동안 수행한 2원계 평형 상태도 연구의 일부를 소개한 것이다. 상태도는 재료 연구의 지도이고 또한 가장 기본적이며 중요한 정보를 제공한다.

초고압력하에서의 2원계 상태도의 연구는 저자의 연구팀이 27종의 합금계에 대하여 수행하였지만 초고압력하에서의 재료연구는 시작단계라 할 수 있다.

금후 많은 젊은 연구자가 이 방면에 참가하기를 바란다.

Table 4. Values of molar volumes and constants of thermal expansion and compressibility of phases in Al-Ge system.

Element (i)	Phase (A)	${}^aV_m^A$ ($10^{-6}\text{m}^3\text{mol}^{-1}$)	${}^bK_m^A$ (10^{-5}K^{-1})	${}^cK_m^A$ (10^{-11}Pa^{-1})	T_m^A (K)
Al	L	11.4[19]	10.7[19]	2.14[17]	933
	fcc	9.91[16]	10.7[16]	1.68[18]	300
	D	13.0 ^a	2.25 ^b	1.32 ^b	293
Ge	L	13.2[17]	8.9[17]	1.83[17]	1232
	fcc	11.2 ^c	10.7 ^d	1.68 ^d	300
	D	13.63[16]	2.25[16]	1.32[18]	293

^aValue which D-aluminium is assumed to have.

^bSame values as those for D-germanium.

^cValue evaluated by extrapolation from molar volumes of fcc-aluminium to that of fcc-germanium.

^dSame values as those for fcc-aluminium.

参 考 文 献

- P. W. Bridgman, The Physics of High Pressure, Dover Publications Inc., New York, U.S.A.(1970)
- 福長 修, 極限状態と材料, 日本材料學會篇, pp.152(株) 裳華房 第4章 超高壓下の材料科學, 東京 (1987)
- E. Yu. Tonkov, Fazovye Diagrammy Elementov Pri Bysokom Davlenii, Nauka, Moskva (1979)
- E. Yu. Tonkov, Fazovye Prevrashcheniya Soedinienii Pri Bysokom Davlenii, Metallurgiya, Moskva (1988)
- 金子 武次郎, 三浦成人, 日本金屬學會會報, **8**(7), 473(1969)
- 金子 武次郎, 三浦成人, 日本金屬學會會報, **9**(4), 231(1970)
- 高壓實驗技術とその應用, 日本材料學會, 高壓部門委員會篇, pp.9, 丸善(株) 東京, (1969)
- R. E. Hanneman, H. M. Strong, J. Appl. Phys., **36**(2), 523(1965)
- 南塾 宜俊, 荒木 秀樹, 山根 壽己, 出口 治彦, 平木 明敏, 佐治 重興, 宮本 欽生, 高壓學會誌, **18**(6), 356(1992)
- 南塾 宜俊, 山根 壽己, 荒木 秀樹, 平木 明敏, 宮本 欽生, 鐵と鋼, **74**(4), 733 (1988)
- 康 燕生, 南塾 宜俊, 山根 壽己, 荒木 秀樹, 宮本 欽生, 日本金屬學會講演概要, 1988年 秋期(第103回) 大會, 449(1988)
- Y. Minamino, T. Yamane, T. Miyake, M. Koizumi, Y. Miyamoto, Materials Science and Technology, **2**(8), 777(1988)
- 南塾 宜俊, 山根 壽己, 佐藤 務, 宮本 欽生, 岡本 平, 荒木 秀樹, 輕金屬, **38**(12), 800(1988)
- Yoritoshi Minamino, Toshimi Yamane, Hideki Araki, Tomohiko Adachi, Yan-Sheng Kang, Yoshinari Miyamoto, Taira Okamoto, J. Materials Science, **26**(20), 5623(1991)
- 南塾 宜俊, 山根 壽己, 上塾 修司, 小泉, 光惠, 小川, 紀之, 島田, 昌彦, 日本金屬學會誌, **48**(5), 478(1984)
- L. Kaufman, Solid under High Pressure, pp.30, McGraw-Hill Book Co., New York, U.S.A.(1963)
- H. Araki, Y. Minamino, T. Yamane, K. Azuma, Y. S. Kang, Y. Miyamoto, J. Materials Science Letters, **11**(3), 181(1992)
- Yoritoshi Minamino, Toshimi Yamane, Hideki Araki, Naoya Takeuchi, Yan-Sheng Kang, Yoshinari Miyamoto, Taira Okamoto, Metallurgical Transactions, **22A**

- (3), 783(1991)
19. T. Yamane, Y. Minamino, T. Sato, E. Itaya, Y. Miyamoto, M. Koizumi, Defect and Diffusion Forum, **66-69**, 1269(1989)
20. 荒木 秀樹, 南埜 宜俊, 山根 壽己, 吉田 博明, 宮本, 欽生, 日本金屬學會講演概要, 1991年 秋期(第109回) 大會, 647(1991)
21. 荒木 秀樹, 南埜 宜俊, 山根 壽己, 中島 ●一, 宮本, 欽生, 日本金屬學會講演概要, 1992年 秋期(第110回) 大會, 130(1992)
22. 山根研究室未發表 data