

불연속 석출에 미치는 Coherency Strain 의 효과  
Coherency Strain Effect on Discontinuous Precipitation

한국과학기술원 이 광 령  
한국과학기술원 은 덕 용

The recent results showing the effect of coherency strain energy on the discontinuous precipitation are summarized. In order to test the diffusional coherency strain energy as the driving force for the discontinuous precipitation, Fe has been added at varying concentrations to the liquid phase sintered Mo-Ni specimens before the heat-treatment at 1300°C. The discontinuous precipitation does not occur at all where the coherency strain energy is estimated to be close to 0. Based on this result, it becomes possible to predict ternary element addition effect and to explain the effect of Co addition on the discontinuous precipitation behaviour of Cu-Ag alloy.

1. 서 론

불연속 석출이란 입계의 이동과 함께 석출이 일어나는 현상을 말하며, 여기서 불연속이란 용어는 이 현상이 일어날때, 반응산단인 입계를 경계로 격자상의 방향성과 조성이 불연속적으로 변하는 특성을 나타내는 것이다. 거의 대부분의 합금계에서 일어나는 것으로 알려져 있는 이 현상은 주로 판상이나 봉상의 조대한 석출물과 평형조성에 가까운 격자상으로 이루어진 cell 을 형성하며, 어떤 경우에는 discrete particle 형태의 석출물을 형성하기도 한다. 이 현상은 입계에서 핵생성된 석출물이 이동하는 입계를 통한 확산에 의해 용질원자를 공급받으면서 과포화 격자상으로 성장해 가므로, 입계 확산이 체적 확산에 비해 지배적인 낮은 온도 영역에서 서로 할 때 주로 관찰된다.

적 성질에 주로 나쁜 영향을 미치는 것으로 알려져 있다.[1,2]. 그 한 예가 불연속 석출이 일어나면, 낮은 온도에서의 서로 취해도 조대한 석출물이 빨리 형성되기 때문에 석출물의 분포와 크기에 밀접한 관계가 있는 서로강과 특성이 망상 소멸되어 버리고 만다는 점이다. 또한, 이 현상은 초전도성 [3] 이나 내식성 [4] 등에도 나쁜 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 한편, 이 현상을 이용하여 복합재료나 미세한 입도를 갖는 합금의 개발 가능성도 제시된 바 있다[5].

대부분의 불연속 석출에 관한 기존의 이론에서는 그 구동력이 화학적 자유 에너지(chemical free energy) 에 기인하는 것으로 생각하였다[6-9] 이러한 이유로 이 현상에 관해서는 많은 연구가 진행되어 왔음에도 불구하고, 왜 입계의 이동이 없이 체적 확산에 의해 석출이 일어나지 않고 입계의 이동을 수반하는 불연속 석출이 일어나는 것을 설명할 수 없었다. 따라서 어떤 합금계

불연속 석출은 많은 실용합금의 기계적, 물리

에서 불연속 석출이 일어나는 것을 예측하는 것이 아직도 불가능한 상태이며, 이 현상의 제어방법으로 주목을 받아 온 제삼원소의 첨가의 영향에 관해서도 첨가할 원소의 종류나 양의 결정은 경험적인 방법에 의존하고 있는 상황이다. 상변태의 연구에서 어떤 현상이 왜 일어나며, 그 mechanism 이 무엇인가를 밝히는 것이 중요하다 [10]는 관점에서 볼 때, 불연속 석출의 구동력을 규명하는 것은 이 현상이 왜 일어나는가를 설명해 줄 수 있는 중요한 문제인 것이다.

1960년대 Sulonen 은 불연속 석출이 일어날 때, 이동하는 입계 선단의 곡률화된 모상에 계곡확산에 의해 많은 확산층이 형성될 수 있음을 제안하였다 [11-13]. 그는 만약 이 확산층이 모상 grain 에 coherent 하게 붙어 있게 된다면 이 확산층에 생기는 strain 이 입계이동의 구동력으로 작용하게 된다는 model 을 제시하였으며, 이 model 은 나중에 Hillert 에 의해 정량화 되었다 [14]. Sulonen 은 시편을 시효 처리 하면서 외부에 일축응력 (uniaxial stress) 을 가해주면 coherency strain 이 외부 응력에 의해 증폭된 방향으로의 성장 속도가 커진다는 실험 결과를 보여 주으로써 이 현상의 구동력이 coherency strain energy 임을 밝히고 하였다. [12, 13]. 한편, Bshn 은 Cu base binary alloy 에서 용질 원자와 용매 원자의 원자크의 차이가 11% 이상인 경우에만 불연속 석출이 일어난다고 보고하였다 [15]. 이러한 결과들은 이 현상의 구동력이 coherency strain energy 임을 암시하고 있으나, 용매 원자와 용질 원자의 크기가 거의 같은 Cu-Co [16] 나 Al-Zn [17] 에서도 불연속 석출이 관찰된다는 점으로 인해 믿을 만한 결과로 받아들여 지지 못하고 있다.

최근, 입계를 통해 용질원자의 확산이 일어날 때, 새로운 조성의 압금층을 형성하면서 입계가 이동하는 현상이 관찰되었다. [18-20] Chemically induced interface migration (CIIM) 이라고 불리워지는 이 현상은 불연속

석출의 경우처럼 용질 원자의 source 나 sink 가 석출물이 아니라는 점이 다른 큰 입계를 경계로 불연속적인 초상차이를 갖고 입계의 이동이 일어난다는 점에서 불연속 석출에서의 입계 이동과 같은 현상이다. 그림. 1. 은 불연속 석출의 입계 이동과 CIIM 의 유사성을 모식적으로 보여주고 있다. 실제로 Hillert 와 Purdy 는 불연속 석출에서 입계 자체가 이동할 수 있는 것을 확인하기 위해 CIIM 현상을 연구하게 되었다 [20].

CIIM 에서 가장 중요하게 생각되어 왔던 그 구동력에 관해서는 최근, 계면확산은 일어남에도 불구하고 계면선단에 생기는 확산층의 coherency strain 을 없애 주면 계면의 이동이 일어나지 않는다는 것을 보여주므로써, 불연속 석출에서 Sulonen 과 Hillert 가 제안한 대로 coherency strain energy 가 그 구동력임을 보여주는 증거들이 제시되었다 [24-27] 또한, 이동방향의 역전 [26] 이나 초생달현상 (crescent moon) [23] 그리고 고온에서 CIIM 이 발견되지 않는 문제 [27] 등과 같은 특이한 현상들도 coherency strain model 에 의해 잘 설명될 수 있었다. 이러한 결과들은 CIIM 이 불연속 석출과 매우 유사하다는 점을 고려해 볼 때, 불연속 석출의 구동력 역시 coherency strain energy 일 것이라는 점을 암시하고 있다.

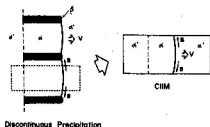


Fig.1. The analogy between discontinuous precipitation and CIIM.

한편, CIIM 에 비해 불연속 석출에서는 입계의 이동이 석출물의 성장과 더불어 일어나고, 낮은 온도 영역에서 빠른 속도로 일어난다는 점 때문에 다소 복잡해질 가능성이 있다. 그러나 불연속 석출에서 cell 이 판상이나 봉상의 석출물을 가지고 하나의 모상 grain 으로만 성장해 간다는 점은 입계의 이동이 전체반응에 긴요한 과정임을 보여주고 있다. 만약, 입계 자체가 이동하려는 경향을 갖고 있지 않아서 석출물에 의해 끌려 간다면, 석출물은 판상이나 봉상으로 작아려는 경향을 갖고 있어야만 한다. 그러나, 석출물 자체가 판상이나 봉상으로 작아려는 것은 너무 큰 계면 에너지의 증가를 가져오므로 물리적으로 불가능할 것이다. 실제로 Mo-Ni [25] 이나 Al-Cu [28] 에서 석출물 사이의 입계가 성장 방향으로 볼록해 진다는 관찰은 입계 자체가 이동의 구동력을 갖고 있음을 보여주고 있다. 이와 같이 입계의 이동은 불연속 석출의 필수적인 요건이 되므로, 불연속 석출에서 입계 이동의 구동력이 전체반응의 구동력이라고 할 수 있을 것이다. 최근에 불연속 석출의 구동력이 Sulonen 이 제안한 대로 coherency strain energy 임을 밝히려는 연구가 진행되었으며, 제삼원소 첨가의 효과를 coherency strain model 로 설명하고 더 나아가 그 효과를 예측하려는 시도가 있었다. [29-31]. 본 논문에서는 불연속 석출에 미치는 coherency strain 의 영향에 관한 최근의 연구 결과들을 정리하였으며, 앞으로의 연구방향을 제시하였다.

## 2. 불연속 석출에서의 coherency strain energy

서로다른 크기의 원자들이 합금 고상을 형성하는 경우, 고상합금의 격자상수는 조성의 함수로 나타나게 된다. 따라서, 고상내의 조성이 불균일하면 고상의 평형 격자상수는 불균일한 값을 갖게 된다. 이러한 불균일한 평형격자상수에도 불구하고 격자의 모양을 원래대로

coherent 하게 유지하는 경우에 발생하는 strain 을 coherency strain 이라고 하고 이 strain 에 의한 energy 를 coherency strain energy 라고 한다. 고상 단결정의 평평한 표면에 얇은 확산층이 존재할 때 생기는 coherency strain energy 는 Hilliard [32] 에 의해 유도되었다. 그는 확산층의 두께에 비해 훨씬 큰 크기의 모상을 고려하는 1차원적인 model 에서의 coherency strain 을 분석하였다. 조성이 C(평형 격자상수는  $a_0$ ) 인 모상에 조성이 C(평형 격자 상수는  $a$ ) 이고 모상 크기에 비해 매우 얇은 확산층이 coherent 하게 붙어 있을 때 생기는 coherency strain energy 는 아래와 같이 표현된다.

$$\Delta G_c = Y\delta^2 \quad (1)$$

여기서, Y 는 모상의 elastic constant (모상과 확산층의 elastic constant 는 같다고 가정한다) 그리고  $\delta$  는 coherent 한 확산층의 elastic strain 이다. 고상합금의 격자상수가 조성변화에 대해 Vegard's law 를 만족한다면, strain  $\delta$  는

$$\delta = \eta(C-Co) \quad (2)$$

로 표시할 수 있다. 여기서  $\eta$  는 lattice misfit parameter 로서  $\frac{\partial \ln a}{\partial C}$  이다. 따라서 식(1) 의 coherency strain energy 는  $\Delta G_c = Y\eta^2(C-Co)^2 \quad (3)$

가 된다. Coherency strain energy 는 식 (3) 에서 보는 바와 같이 초기모상이 Vegard's law 를 만족하는 경우 모상의 조성과 확산층의 조성 차이의 제곱에 비례하게 된다. 그림.2. 는 불연속 석출의 경우에 작용하는 coherency strain 을 도식적으로 보여주고 있다. 과포화된 모상으로 성장해 가는 입계의 선단에 체적 확산에 의해 얇은 확산층이 형성된다면, 확산층의 조성이 성장

하는 cell 내의 평형에 가까운 모상조성과 거의 비슷해지므로 입계를 경계로 하는 화학적 자유 에너지의 대부분은 소멸하게 된다. 그러나, 이 확산층이 모상과 coherent 한 관계를 유지하게 되면, 평형 격자 상수의 차이에 의해 확산층에 elastic strain energy 가 존재하게 되고 불연속 석출은 이를 구동력으로 일어난다는 것이 coherency strain model 이다.

이러한 model 은 이동하는 입계의 선단에 확산층이 형성되는 것을 전제로 하고 있기 때문에, 그 확산층의 두께를 나타내는  $D/v$  ( $D$ : 체적확산계수,  $v$ : cell 성장속도 즉, 입계이동속도) 값 [33] 이 원자 반경 크기 이상이 되어야 한다. 그러나, 불연속 석출의 경우에는 낮은 열처리 온도와 빠른 성장 속도로 인해  $D/v$  값이 대부분  $1\text{\AA}$  미만인 것으로 알려져 있다 [34] 따라서,  $D/v$  값이 100 에서  $10000\text{\AA}$  의 값을 갖는 CIIM 의 경우에는 이 model 이 타당하지만 불연속 석출의 경우에는 의심스러운 것으로 받아들여지고 있다 [34]. 한편,  $D/v$  값이 continuum media 를 통한 확산이라는 가정 하에서 유도된 값이므로, 불연속 석출의 경우처럼 결정체내에서 매우 작은 범위의 확산에 의해 생기는 확산층의 두께를 대표할 수 없다는 점도 지적되고 있다 [30]. 이런 경우에 단순한 음착 정도로 coherency strain 이 생긴다고 해도 [35], 그 양이 얼마가 될지는 아직 밝혀져 있지 않으므로,  $D/v$  값이 작은 경우의

X	O	X				O	O	O	X	O
O	X	O	O	O	O	O	O	X	O	X
X	X	O				O	X	X	O	X
O	O	X	O	O	O	O	O	O	X	X
O	X	O	O	O	O	O	O	O	X	O
X	O	X				O	X	X	O	X
O	X	O	O	O	O	O	O	O	X	O

G.B.

Fig.2. The diffusional coherency strain in discontinuous precipitation.

구동력 이론은 정립 되어 있지 않다.

더구나, 불연속 석출의 경우에는 cell 내의 모상 조성이 입계를 따라 일정하지 않다는 것이 이론적 [7] 실험적 [36] 으로 확인된 바 있다.

따라서, 확산층의 조성 역시 입계를 따라 일정하지 않을 것이므로 Hilliard 에 의해 일차원적인 조건에서 유도된 식 (3) 의 coherency strain energy 가 불연속 석출에 적합한 식이 될 수 없다. 이러한 두 가지 이유로 인해 불연속 석출의 경우에서 측정된 cell 성장속도와 coherency strain energy 를 구동력으로 하여 계산한 속도를 직접 비교하는 방법으로 coherency strain model 을 test 하는 것은 불가능한 상태이다.

### 3. 불연속 석출의 구동력 규명

불연속 석출에서 이 model 을 test 하기 위해서 택한 방법은 액상막막 이동이나, 입계 이동의 경우에 사용했던 방법 [22-25] 과 같이 불연속 석출이 일어나는 원인 계 합금을 열처리 하면서 동시에 coherency strain 을 없애 줄 수 있는 원소를 첨가했을 때 불연속 석출의 변화를 관찰하는 것이다 [29].  $1460\text{ }^\circ\text{C}$  에서 액상 소결한 Mo-Ni 합금을 peritectic 온도 이하인  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  에서 열처리 하면, Ni 을 1.67 a/o 함유한 Mo grain 에서

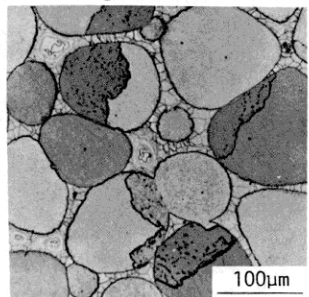


Fig.3. The microstructure of the 90Mo-10Ni sintered at  $1460\text{ }^\circ\text{C}$  for 20h and heat-treated at  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  for 0.5h.

1 a/o Ni 의 모상과 석출물의 2상으로 불연속 석출이 일어난다 [25]. 그림.3. 은 1460 °C 에서 20 시간 액상소결한 Mo-Ni 합금을 1300 °C 에서 30분 동안 열처리 했을 때 일어나는 불연속 석출의 전형적인 미세구조를 보여주고 있다. 석출물들은 discrete particle 이거나 봉상의 형태를 갖고 있는 것으로 나타나며, 열처리 시간이 증가함에 따라 불연속 석출의 양은 계속 증가한다. 특히 초기에는 입계가 존재하는 Mo-Ni grain 사이에서만 불연속 석출이 일어나지만, 긴 시간 열처리한 시편에서는 액상박막이 입계로 서서히 변해가면서 그곳에서도 불연속 석출이 일어나는 것이 관찰된다.

Mo-Ni 계의 etching 조건이 조성에 매우 민감한 점 [25] 으로 볼 때, 입계가 이동한 뒤의 조성은 거의 균일함을 알 수 있다. 이는 열처리 온도가 비교적 높기 때문 액입계의 이동속도에 비해 입계 확산 속도가 크기 때문인 것으로 생각된다. 또한 계산된 D/v 값이 이 경우에는 100Å 정도가 되므로 확산층의 존재도 명확하다고 할 수 있다 [29]. 따라서, 이 경우에는 식(3)의 coherency strain energy 표현이 적용될 수 있는 조건이 되므로 불연속 석출의 거동이 coherency strain 의 제곱에 비례할 것이다. Mo-Ni 계의 불연속 석출에서는 소멸하는 grain 에 Ni 이 적은 확산층의 생길 것이므로 compressive coherency stress 가 걸리게 된다. 이러한 compressive coherency stress를

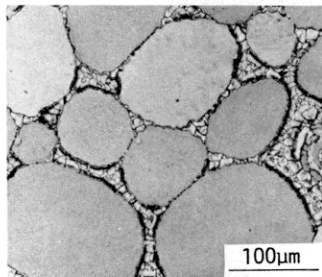


Fig.4. The microstructure of the 90Mo-10Ni sintered at 1460°C for 20h and heat-treated at 1300°C for 0.5h after infiltrating with 15% Fe melt.

없애주기 위해 첨가할 원소로 원자반경이 거의 Ni 과 같은 Fe 를 선택하였다. 액상 소결한 Mo-Ni 합금에서 Ni-Mo 액상을 제거한 뒤, 여러 조성의 Fe 를 함유한 새로운 Mo-Ni-Fe 액상으로 대체하여 열처리 하였다. 액상 소결된 Mo-Ni 합금은 불연속 석출이 일어나는 grain 주위에 첨가원소를 쉽게 공급해 줄 수 있는 액상 matrix 를 갖고 있다는 점도 하나의 장점이 다. Fe 가 첨가된 액상 matrix 는 열처리 온도인 1300 °C 에서는 응고하여 고상의 Fe source 가 된다.

Fe 가 첨가됨에 따라 불연속 석출은 억제되었고, 새로운 액상내의 Fe 조성은 15, 20, 25 w/o 인 경우에는 그림.4. 에서 보는 바와 같이 4시간의 열처리에 의해서도 전혀 불연속 석출이 관찰되지 않았다. 새로운 액상내의 Fe 조성이 더욱 증가하여 35-50 w/o 가 되면, 전형적인 입계이동 현상을 보여주고 있다. 그림.5. 는 50 w/o의 Fe 를 함유한 액상으로 대체한 뒤 4시간 동안 열처리한 시편의 미세조직이다. 이동한 입계 뒤에 형성된 새로운 고상의 조성은 EDAX 분석결과 3 a/o 의 Fe 와 약 0.3 a/o 의 Ni 을 고용하고 있는 Mo 의 삼원계 합금임을 알 수 있었다. 이 경우 Ni 의 석출물이 관찰되지 않는 이유는 액상 matrix 내에 Ni 의 양이 무척 적어서 Ni 에 대한 dilution 효과가 크기 때문이다. 이러한 불연속 석출의 거동을 Fe 첨가에 따른

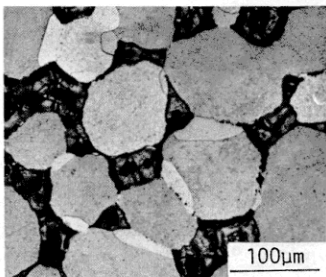


Fig.5. The microstructure of the 90Mo-10Ni sintered at 1460°C for 20h and heat-treated at 1300°C for 4h after infiltrating with 50% Fe melt.

coherency strain 의 변화와 비교하였다.

소멸하는 과포화 모상의 조성이 ( $C_{Ni}^o, C_{Fe}^o$ ) 라고 하면, 조성이 ( $C_{Ni}^c, C_{Fe}^c$ ) 인 확산층의 coherency strain  $\delta$  는 아래와 같이 쓸수 있다.

$$\delta = \eta_{Ni}(C_{Ni}^c - C_{Ni}^o) + \eta_{Fe}(C_{Fe}^c - C_{Fe}^o) \quad (4)$$

여기서,  $\eta_{Ni}$  과  $\eta_{Fe}$  는 Ni 과 Fe 의 조성 변화에 따른 lattice misfit parameter 들로서 각각  $-0.054$ [37] 와  $-0.045$ [38] 의 값을 갖는다. ( $C_{Ni}^o, C_{Fe}^o$ ) 는 Mo-Ni 을 1460 °C 에서 소결했을 때의 조성이므로, (1.67a/o, 0a/o) 이다. 한편, ( $C_{Ni}^c, C_{Fe}^c$ ) 는 새로이 형성된 모상의 조성과 같다고 가정할 수 있다. [26, 27, 29]. 50 w/o 의 Fe 가 첨가된 시편에서 측정된 조성을 기준으로 하여, Fe 를 포함하는 새로운 액상내에 Fe 가 0 w/o 에서 50 w/o 로 증가함에 따라,  $C_{Fe}^c$  는 0에서 3a/o 로,  $C_{Ni}^c$  는 1에서 0.3a/o 로 직선적으로 변한다고 가정하여 coherency strain 을 계산 하였다.

그림. 6. 은 식(4)에 의해 계산된 액상내의 Fe 조성 변화에 따른  $\delta^2$  의 변화를 보여주고 있다. 그림에서 보는 바와 같이,  $\delta^2$  에 비례하는 coherency strain energy 는 20 w/o 의 Fe 를 포함하는 액상으로 대체한 시편에서 0 이 될 것으로 기대된다. 이러한 계산 결과는 misfit parameter 들과 조성의

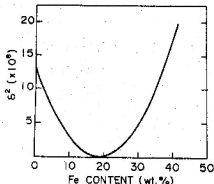


Fig.6. The estimated dependence of the square of the coherency strain on the Fe concentration in the infiltrated matrix.

data 가 불확실함에도 불구하고, 15, 20, 25 w/o 의 Fe 가 액상 matrix 에 첨가된 시편에서 불연속 석출이 전혀 관찰되지 않는 실험 결과와 잘 일치하고 있다. 이 실험조건에서 화학적 자유에너지의 변화는 Fe 첨가에 따라 단조 증가할 것이고, 따라서 불연속 석출이 전혀 일어나지 않은 시편에서도 여전히 유한한 값을 갖고 있게 된다. 그러므로, coherency strain 이 없는 조건에서는 유한한 화학적 자유에너지의 차이가 있음에도 불연속 석출이 전혀 일어나지 않음을 보여주는 이 결과는 불연속 석출의 구동력이 coherency strain energy 라는 증거가 된다.

#### 4. 제삼 원소 첨가의 모과

불연속 석출이 일어나는 이원 합금계에 제삼 원소를 첨가하는 것은 불연속 석출을 조절하는 매우 효과적인 방법으로 생각되어 왔으며, 실제로 많은 연구가 이루어져 있다 [39-43].

제삼원소 첨가모과에 대한 대부분의 기존의 이론들은 첨가원소가 입계에 segregation 되므로서, 입계의 diffusivity 나 mobility 등 kinetic 변수들을 변화시킨다는 관점에서 이 효과를 설명하여 하였다 [39-43]. 그럼에도 불구하고, 불연속 석출의 조절을 위해 첨가할 원소의 종류나 그 양의 결정은 여전히 경험적인 방법에 의존하고 있는 명면이다.

불연속 석출의 구동력이 coherency strain energy 라는 앞 절에서 설명한 실험결과는 제삼원소 첨가가 kinetic 변수들 뿐만 아니라, 구동력 자체를 변화시킬 수도 있음을 보여주고 있다. 이러한 구동력 변화의 관점에서는 제삼원소 첨가의 모과를 체계적으로 예측할 수가 있다. 만약 삼성분 계 합금의 과차상수가 혼합법칙 (mixture rule) 을 따른다면, 과포화된 모상 조성 ( $C_1^o, C_2^o$ ) 이고 이동하는 확산층의 조성 ( $C_1^c, C_2^c$ ) 일때 확산층에 생기는 coherency strain 은 아래와 같이 주어진다.

$$\delta = \eta_1(C_1^* - C_1^0) + \eta_2(C_2^* - C_2^0) \quad (5)$$

여기서,  $\eta_1, \eta_2$  는 각 용질 원자의 용매원자에 대한 misfit parameter 들이다. 따라서, 불연속 석출을 억제하기 위해서는 식 (5) 로 표시된 coherency strain 이 계상원소의 첨가에 의해 감소하는 조건이 되어야 한다. Coherency strain 은 misfit parameter 들의 부호와 각 원소의 조성차의 부호에 의존한다.

이러한 coherency strain 을 결정하는 두 가지 변수들의 변화는 iso-lattice parameter line 을 포함하는 삼성분계 상태도 상에서 동시에 살펴 볼 수 있다. (Iso-lattice parameter line 은 식(5) 에서 각 ( $C_1^0, C_2^0$ ) 에 대해  $\delta$  가 0 이 되는 ( $C_1^*, C_2^*$ ) 의 관계를 말한다. 따라서 iso-lattice parameter line 상에서는 조성의 변화가 있어도

coherency strain 은 0 가 유지된다) 그림.7. 은  $\eta_1, \eta_2 < 0$  인 경우에 일정한 온도에서의 모식적인 삼성분계 상태도를 그린 것으로 실선은 phase boundary 들이며, 점선은 각 시편의 초기 조성에 대한 iso-lattice parameter line 들이다. 설명을 단순화하기 위해 이동하는 입계 선단의 확산층 조성은 상태도상에 나타나는 평형 조성이라고 가정한다.

두 종류의 석출물과 평형의 모상이 존재하는

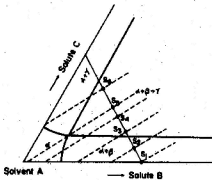


Fig.7. The schematic ternary phase diagram with iso-lattice parameter lines.

상상 공존 구간에서는 두 용질 원자가 석출물 둘로 확산에 나가기 된다. 따라서, 식 (5) 의 두 조성차이 양은 모상의 초기조성에 상관없이 항상 음수가 된다. 따라서, 계상 원소의 양이  $S_3$ 에서  $S_4$ 로 증가함에 따라 coherency strain 은 감소하므로, 불연속 석출은 억제 될 것이다. 특히, 이러한 관점에서는 어떤 조성의 시편에서 ( $S_5$ ) 합금층과 초기모상의 조성 차이가 있음에도 불구하고 coherency strain 이 생기지 않게 되고, 따라서 불연속 석출이 전혀 일어나지 않을 것임을 예측할 수 있다. 이는 major solute 의 확산에 의해 생긴 coherency strain 이 계상원소의 확산에 의해 생긴 coherency strain 에 의해 완전히 소거되기 때문이다. 그러나,  $S_5$ 보다 더 많은 계상원소가 첨가된 경우에는 (시편  $S_6$ ) 계상 원소의 확산에 의해 생기는 coherency strain 이 더 지배적이 되어 다시 불연속 석출이 일어날 것이다. 따라서, 상상 공존 구간에서는 원자 반경의 관계만으로 계상원소 첨가의 효과를 예측할 수 없다. 즉, 용매원자에 대한 계상 원소의 원자반경 차이의 부호가 major solute 의 경우와 반대이면 불연속 석출은 억제될 것이다.

한편, 이상 공존 구간에서는 식(5) 의 조성차이 양이 모두 음수가 되지 않을 가능성이 있다. 한 예로, 계상 원소의 석출물에 대한 solubility 가 모상에 대한 것보다 훨씬 적다면, 확산층의 계상 원소 조성은 초기 모상보다 커질 것이다. 따라서, 이상 영역에서의 계상 원소 효과를 예측하기 위해서는 조성차이 양의 부호들도 고려해야 하는 복잡성이 존재한다. 계상원소의 효과가 coherency strain 와 변화에 가인하는지를 test 하기 위해 여러 조성의 Co 를 함유하는 Cu-Ag 합금을 500°C 에서 2, 12, 24 시간 동안 일정한 온도에서 불연속 석출의 경동을 관찰하였다[30]. 일정한 온도인 500°C 에서 Cu 에 대한 Ag 나 Co 의 용해도 가 무척 작으므로 [44-45], Co 가 첨가된 모든 삼원계 시편은 상상 공존 영역에 들어

가게된다. 따라서, 각 원소들은 과포화된 모상으로 부터 각각의 석출물로 동시에 확산에 나갈 것이다. Cu 에 대한 Ag의 misfit parameter 는 0.16 이다 [46]. 따라서 Cu-Ag 의 이원계 합금에서 불연속 석출은 tensile coherency stress 에 의해 일어날 것이다.

여기에 Cu 에 대한 misfit parameter 가 -0.028 [47] 인 Co 가 첨가되면, Ag의 확산에 의한 tensile coherency stress 가 동시에 일어나는 Co 확산에 의한 compressive coherency stress 에 의해 보상되어 불연속 석출이 억제 될 것이고 어떤 조성에서는 coherency strain 이 완전히 없어지는 조건을 얻을 수 있을 것이다.

그림.8. 은 Cu-Ag[44], Cu-Co[45] 그리고 Co-Ag[48] 의 이원계 열역학 자료들로 부터 계산된 500°C 에서의 삼원계 상상태이다. 실험에 사용된 시편의 조성을 상태도상에 표시하였으며, 점선은 각각의 경우 iso-lattice parameter line 들을 나타낸다. 시편내의 전체용질 원자에 대한 Co 의 비를 각각 0, 0.21, 0.39, 0.60 그리고 0.76 이 되게 변화시켰다. 제삼원소의 종류 자체는 바꾸지 않고 그 양만을 바꿈으로써, kinetic parameter 들의 변화는 거의 일정하거나 단조 변화하는 조건이 될 것으로 기대된다. 그림.9. 는 Co가 전혀 첨가되지 않은 Cu-Ag 이원계 합금(그림.8. 의 시편A) 을 2 시간동안 열처리 했을 때 일어

나는 불연속 석출의 전형적인 모습을 보여주고 있다. 불연속 석출의 속도가 매우 빨라 많은 grain 에서 불연속 석출의 cell 들이 이미 impinge 되어 있음을 알 수 있으며, 몇몇 크기가 큰 grain 에서만 cell 의 선단을 볼 수 있다.

Co가 첨가됨에 따라 불연속 석출의 속도는 현저히 감소 하였으며, 불연속 석출이 일어나는 입계의 수도 감소하였다. 그리고, 시편 C 에서는 모든 열처리 시간대에서 불연속 석출이 전혀 관찰되지 않았다. 시편 C 를 500°C 에서 24 시간동안 열처리한 미세구조는 그림.10. 과 같다. 열처리한 시편의 미세구조는 용체와 처리한 시편의 미세구조와 같으며, 입계는 모두 정지한 채로 남아있다. 그림. 11. 에서 보는바와 같이 정지된 입계에서는 조대한 석출물이 발견되고 있다. (그림의 화살표). 따라서 이 시편에서 불연속 석출이 일어나지 않지만 석출의 구동력인 화학적 자유에너지의 변화는 유한한 값을 유지하고 있음을 알 수 있다. 이러한 Co 조성 변화에 따른 불연속 석출의 거동은 제삼원소의 첨가가 그 구동력을 변화시키고 있음을 보여주고 있는 것이다. Co 의 양이 더욱 증가된 시편 D 와 시편 E 에서는 다시 불연속 석출이 일어났다. 그림. 12. 는 시편 E 를 24시간 열처리 했을 때 일어나는 불연속 석출의 전형적인 조직을 보여주고 있다. 시편 D 와 E 에서 다시 불연속 석출이 일어나는 것은 Co 에

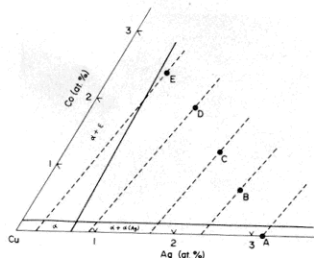


Fig.8. The calculated ternary phase diagram of Cu-Ag-Co alloy at 500°C and the specimen compositions with iso-lattice parameter lines

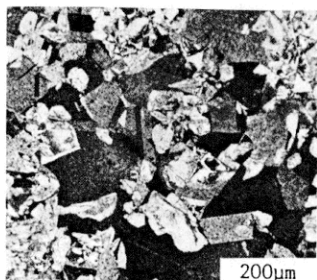


Fig.9. The microstructure of the specimen A solution treated at 900°C for 20h and heat-treated at 500°C for 2h.



의한 coherency strain 이 Ag 에 의한 것보다 더 커져서 일어나는 것으로 생각된다.

이러한 결과는 계상 원소의 첨가가 구동력인 coherency strain energy 를 변화시킨다는 관점에서 예측된 것과 정성적으로 일치하고 있다. 그러나, 불연속 석출이 전혀 일어나지 않는 시편의 조성을 정량적으로 예측하는 것은 이동하는 입계 선단의 확산층 조성을 알 수 없기 때문에 불가능한 상태이다. 그림.8.에서는 불연속 석출이 전혀 일어나지 않는 시편의 조성에서 시편 C 보다는 시편 D 에 더 가까울 것으로 예상된다. 이는 실험상에서 불연속 석출이 시편 C 에서 전혀 일어나지 않는 것과 차이가 있다. 이러한 차이는 불연속 석출이 일어날 때 완전한 평형반응을 하지는 못한다는 점과 상성분 계의 확산의 복잡성 그리고,  $D/v$  가 매우 작아서 (이 실험조건에서 Cu-Ag 의 경우 약 1Å) 확산층의 조성을 정확히 정의할 수 없는 문제등에 기인하는 것으로 생각된다.

### 5. 앞으로의 연구 방향

최근 일련의 연구결과 [29-31] 불연속 석출이 CIIM 과 같이 diffusional coherency strain 에의해 일어나는 현상이 밝혀졌으며, 이 현상의 제어를 위한 계상원소의 첨가효과가 그 구동력의 변화 때문임이 명백해졌다. 그러나, 불연속 석출의 경우에 생기는 coherency

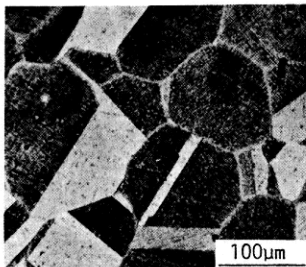


Fig.10. The microstructure of the specimen C solution treated at 900°C for 20h and heat-treated at 500°C for 24h.

strain energy 의 정량적인 표현은 이 현상이 CIIM 에 비해 갖고 있는 복잡성 때문에 현재로서는 불가능한 실정이다. 따라서, 불연속 석출의 구동력을 정량화 하고, 이를 바탕으로 이 현상의 kinetics 를 표현해 주는 이론적 연구가 필요하다. 또한, 불연속 석출의 대부분이  $D/v$  값이 작은 조건에서 일어나므로 확산층의 존재를 가정하는 coherency strain model 의 물리적 개념이 명확하지 않다.  $D/v$  값이 작은 경우의 불연속 석출에서 coherency strain model 을 실험적으로 test 하는 것은, 불연속 석출에서 일어나는 확산처럼 매우 작은 범위의 확산에서  $D/v$  값이 확산층의 두께를 나타내는 값으로 의미가 있는지를 시험한다는 점에서도 대단히 중요한 연구과제가 될 것이다.

### 참고 자료

1. D.B.Williams and E.P.Butler, Int. Metals Rev. 26, 153 (1981).
2. S.Hori and S.Saji, Bull. Japan Inst. Metals 20, 863 (1981).
3. J.D.Livington, J.Appl. Phys. 34, 3028 (1963).
4. E.L.Raymond, Corrosion 24, 180 (1968).
5. W.Gust, Private communication.
6. D.Turnbull, Acta Metall. 3, 55 (1955)

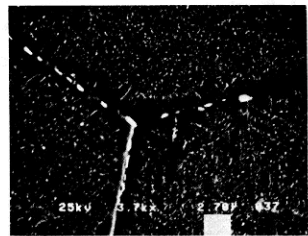


Fig.11. Coarse precipitates at the grain boundaries in specimen C solution treated at 900°C for 20h and heat-treated at 500°C for 24h.

7. J.W.Cahn, *Acta Metall.* 7, 18 (1959).
8. H.T.Aaronson and Y.C.Liu, *Scripta Metall.* 2, 1 (1968).
9. B.E.Sundquist, *Metall. Trans.* 4, 1919 (1973).
10. J.W.Christian, *The Theory of Transformations in Metal and Alloys*, part 1., Pergamon (1975).
11. M.S.Sulonen, *Acta Metall.* 8, 669 (1960).
12. M.S.Sulonen, *Acta Metall.* 12, 749 (1964).
13. M.S.Sulonen, *Acta Polytech. Scand. Chem. incl. Metallurgy Ser. No. 28*, Helsinki (1964).
14. M.Hillert, *Metall. Trans.* 3, 2729 (1972).
15. H.Bohm, *Z. Metallk.* 52, 564 (1961).
16. A.Perovic and G.R.Purdy, *Acta Metall.* 29, 53 (1981).
17. E.T.Butler, V.Ramaswamy and P.R.Swann *Acta Metall.* 21, 517 (1973)
18. F.J.A.den Broeder, *Acta Metall.* 20, 319 (1972).
19. K.N.Tu, *J.Appl. Phys.* 48, 3400(1977).
20. M.Hillert and G.R.Purdy, *Acta Metall.* 26, 333 (1978).
21. D.N.Yoon and W.J.Huppmann, *Acta Metall.* 27, 973 (1979).
22. Y.J.Baik and D.N.Yoon, *Acta Metall.* 33, 1911 (1985).
23. Y.J.Baik and D.N.Yoon, *Acta Metall.* 34, 2039 (1986).
24. R.H.Rhee, Y.D.Yoon, *Acta Metall.* 35, 57 (1987).
25. Y.J.Baik, Ph.D. Thesis, KAIST (1986).
26. Y.J.Baik and D.N.Yoon, *Acta Metall.* 35, 2265 (1987).
27. W.H.Rhee and D.N.Yoon, *Acta Metall.* in press.
28. J.R.Michael and D.B.Williams, in *Interface Migration and Control of Microstructure* (edited by C.S.Pande), A.S.M. Metals Park, Ohio (1986).
29. K.R.Lee, Y.J.Baik and D.N.Yoon, *Acta Metall.* 35, 2145 (1987).
30. K.R.Lee and D.N.Yoon, to be published.
31. Y.J.Park, M.S. Thesis, KAIST (1988).
32. J.E.Hillard, *Phase Transformations*, 497, A.S.M., Metals Park, Ohio(1970)
33. J.W.Cahn and R.W.Balluffi, *Scripta Metall.* 13, 499 (1979).
34. G.R.Purdy, *Proceedings of Cambridge Conference on Phase Transformations* (1987).
35. A.H.King, *Int. Metals Rev.* 32, 173 (1988).
36. D.A.Porter and J.W.Edington, *Proc. R. Soc. Lond. A.* 385, 335 (1977).
37. R.E.W.Casselton and W.Hume-Rothery, *J. less-common Met.* 65, 221 (1964).
38. E.P.Chartkoff and W.P.Sykes, *Trans. A.I.M.E.* 80, 566 (1930).
39. B.Predel and W.Gust, *Metall. Trans.* 7A, 1925 (1976).
40. M.Chigasaki and K.Soeno, *J. Japan Inst. Metals* 39, 817 (1975).

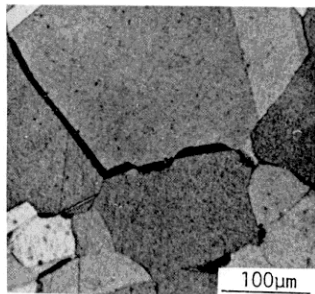


Fig.12. The microstructure of the specimen E solution treated at 900°C for 20h and heat-treated at 500°C for 24h.

41. S.Ikeno, S.Saji and S.Hori, J.Japan Inst. Metals 40, 1105 (1976).
42. B.Predel and M.Frebel, Z.Metallk. 63, 542 (1972).
43. M.Miki and Y.Ogino, Trans. Japan Inst. Metals 25, 611 (1984).
44. J.L.Murray, Metall. Trans. 15A, 261 (1984).
45. T.Nishizawa and K.Ishida, Bull. Alloy Phase Diagram 5, 161 (1984).
46. N.Ageev, M.Hansen and G.Sachs, Z. Phys. 66, 350 (1930).
47. W.B.Pearson, A Handbook of Lattice Spacings and Structure of Metals and Alloys (Part II), Pergamon (1958).
48. D.Birnie, E.S.Machlin, L.Kaufman and K.Taylor, CALPHAD 6,93 (1982).