
 논문

상호 확산 반응 중의 생성상 제어

박준식[†] · 김지훈* · J. H. Perepezko**

서울시 서대문구 신촌동 134 연세대학교 준결정재료 연구단

*울산시 남구 무거2동 중소기업진흥공단

**University of Wisconsin-Madison, Department of Materials Science and Engineering,
1509 University Avenue, Madison, WI 53705, USA

Product Phase Control During Interdiffusion Reactions

Joon-Sik Park[†], Ji-Hoon Kim*, and John H. Perepezko**

Center for Non-crystalline Materials, Yonsei University, 134 Shinchon-dong, Seodaemun-gu, Seoul, 120-749

*Small Business Corporation, Ulsan Regional Headquarters, Business Incubation Center, Ulsan, 680-749

**University of Wisconsin-Madison, Department of Materials Science and Engineering,
1509 University Avenue, Madison, WI 53705, USA

Abstract

Phase evolutions involving nucleation stages together with diffusional growth have been examined in order to provide a guideline for determining rate limiting stages during phase evolutions. In multiphase materials systems in coatings, composites or multilayered structures, diffusion treatments often result in the development of metastable/intermediate phases at the reaction interfaces. The development of metastable phases during solid state interdiffusion demonstrates that the nucleation reaction can be one controlling factor. Also, the concentration gradient and the relative magnitudes of the component diffusivities provide a basis for a phase selection and the application of a kinetic bias strategy in the phase selection. For multicomponent alloy systems, the identification of the operative diffusion pathway is central to control phase formation. Experimental access to the nucleation and growth stage is discussed in thin film multilayers and bulk samples.

Key words : Nucleation reaction, Phase selection, Reaction interface

(Received January 5, 2006; Accepted February 20, 2006)

1. 서 론

고온용 복합재료, 재료의 접합 및 코팅 등의 분야에서, 계면 반응이 주요 지배인자로 작용되는 구조 혹은 기능성 소재의 제조와 그 사용환경의 선정을 위해서는 적절한 계면 반응의 조절 및 이에 대한 정확한 이해가 필수적이라 할 수 있다. 특히, 해당 재료의 실제적인 특성 제어, 즉 목적하는 상을 계면에 생성시키는 것은 계면의 열적 안정성 및 그 생성상에 대한 속도론 측면에서의 정확한 이해를 통해서만 가능하다. 특히, 이러한 핵생성 분석 및 새로운 상의 성장은 응고 시에 핵생성을 이해하고 최종적인 물성을 조절하는데 기초적인 자료로 활용될 수 있다. 계면에서 시작되는 상호확산반응은 선택된 반응계에서의 확산경로에 관련된 특정 반응경로를 통해 진행된다. 일반적으로 다성분계 합금계인 경우, 열역학적으로 불안정한 두 상간의 접합부위에서 중간상이 생성되고, 이러한 중간상의 생성은 일련의 연속적인 조성의 변화에 기인하여 진행되므로, 전체적인 미세조직의 조절을 위해서는 작용되는 확산경로에 대한 속도론

및 열역학적 이해와 그 확산경로에 대한 적절한 제어가 필수적인 요소가 된다[1,2]. 고온에서 계면반응 동안의 확산은 핵생성에 관련된 핵생성반응 (Nucleation reaction)과 생성된 핵의 성장에 관계되는 체확산 반응으로 구분가능하며, 계면반응에 의해 생성되는 상의 미세조직적 발달은 그 반응초기단계에 뚜렷한 의존성을 나타낸다[1,3]. 고상 내에 고용도가 존재하는 계(안정 혹은 준안정)에서, 초기상생성이 가능하기 위한 충족조건은 관련된 상들의 고용한도가 중간상의 공존 가능한 임계포화수준 일 때의 상호확산 반응과 관련 있다. 만약 그렇지 않을 경우에는 재용해 과정으로 말미암아 그 임계포화수준에 도달할 수 없게 된다[3]. 따라서 이러한 임계 조성을 통해서 새로운 상의 형성을 제어할 수 있다. 아울러, 계면에서 핵생성 및 성장의 거동을 실제의 시스템에 적용하기 위해서는 계면에서 생성되는 초기반응의 특성에 대한 이해와 함께 그 재료의 체확산 반응에 대해서도 정확한 이해가 필요하다. 본 논문에서는 이러한 생성상의 조건에 대한 이론들과 삼원계 합금계의 확산 거동을 전반적으로 살펴봄으로써 계면반응에서 일어나는 상의 선택 및

[†]E-mail : jspmarch@yonsei.ac.kr

조절에 관련된 핵 생성상의 형성 기구 및 초기 비정질상 형성의 제어인자들에 대하여 고찰하고자 한다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 계면의 핵생성 및 체확산의 반응기구를 고찰하기 위하여 다층 박막 시편제조와 확산쌍을 이용하였다. 다층 박막 시편은 목적하는 상을 교대로 코팅함으로써 계면에서의 반응이 증폭되어 열분석(Differential Thermal Calorimetry, Perkin7)과 미세조직 관찰에 유용하다. Ni과 SiC의 다층 박막 시편을 제조하기 위하여 회전하는 Ni, Si과 Carbon 타겟을 교대로 이온 빔 플라즈마코팅을 시도하였다. 코팅시의 진공도는 10^{-7} Torr로 유지하였다. 제조된 다층 박막시편의 단면은 투과전자 현미경(TEM)으로 관찰하였고, DSC 열분석을 하였다. 한편, 재료의 체확산 거동을 관찰하기 위한 확산쌍의 실험에서는 두개의 다른 합금 30 gr을 아크로 용해 후 제조된 주괴를 각각 약 5 mm의 두께로 절단하였다. 이 두 개의 다른 합금은 볼트와 너트 그리고 압착판으로 이루어진 클램프에 삽입하여 압착 후 아르곤 분위기 하에서 열처리 하여 계면의 단면을 주사 전자 현미경(SEM; Secondary Electron Microscope, JEOL 6100)로 관찰하였고 EMPA (Electron Micro probe analysis, CAMICA SX-50)로 성분을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 계면반응에서 농도구배의 영향

계면반응의 초기단계에서, 반응속도에 영향을 미치는 인자들에 대한 Fig. 1에는 시효처리를 통해 과포화된 고용체 α 상으로부터의 β 상의 생성 (Fig. 1(b))과 순금속 A와 B로 이루어진 확산쌍(diffusion couple)으로부터(Fig. 1(c))의 β 상의 생성을 비교하고 있다. 일반적으로 T1 온도에서 시효처리 할 때, 과포화된 α 상 기지에서의 β 상의 생성은 조성적으로 균일한 조성 C_0 를 가지는 핵생성 과정에 의해서 일어나는 (Fig. 1(b)) 반면에, 순금속 A 및 B 사이의 확산 쌍에서의 β 상의 생성에는 최소한 포화된 조성 C_α 및 C_γ 수준에서의 확산형 혼합이 수반되어야만 한다[2]. 만약 이러한 조성 C_α 및 C_γ 수준에 이르는 조성적 포화가 일어나지 않을 경우, β 상의 생성은 지연될 것이다. Fig. 1(c)의 점선으로 표시된 바와 같이, β 상의 생성 후에 상호확산의 변동추이는 원래의 계면을 가로질러 점진적으로 변화한다. Fig. 1에 따르면, 전체 조성 C_0 에서의 시효반응 혹은 상호확산반응에 의한 상간 중간상 생성의 최종단계는 동일한 반면 (Fig. 1(d)), 이 최종단계에 도달하는 데는 매우 다른 경로를 가진다는 것을 분명히 알 수 있다. 즉, 조성적 포화는 새로운 상의 생성에 필수불가결한 요소라고 할 수 있고, 이러한 거동의 근본적인 차이는 중간상 생성시의 큰 조성 기울기와 밀접한 관련이 있다. 중간상의 핵생성에 대한 조성기울기(VC)의 지연역할은 Desre, Yavari[4] 및 Gusak [5]등에 의해 보고되었고, 그들은 이것을 확산을 통한 고체 상태 비정질화시에 생성되는 비정질상의 임계두께에 대한 관찰결과를 설명하기 위해 적용하였다. 또한 이러한 VC의 역

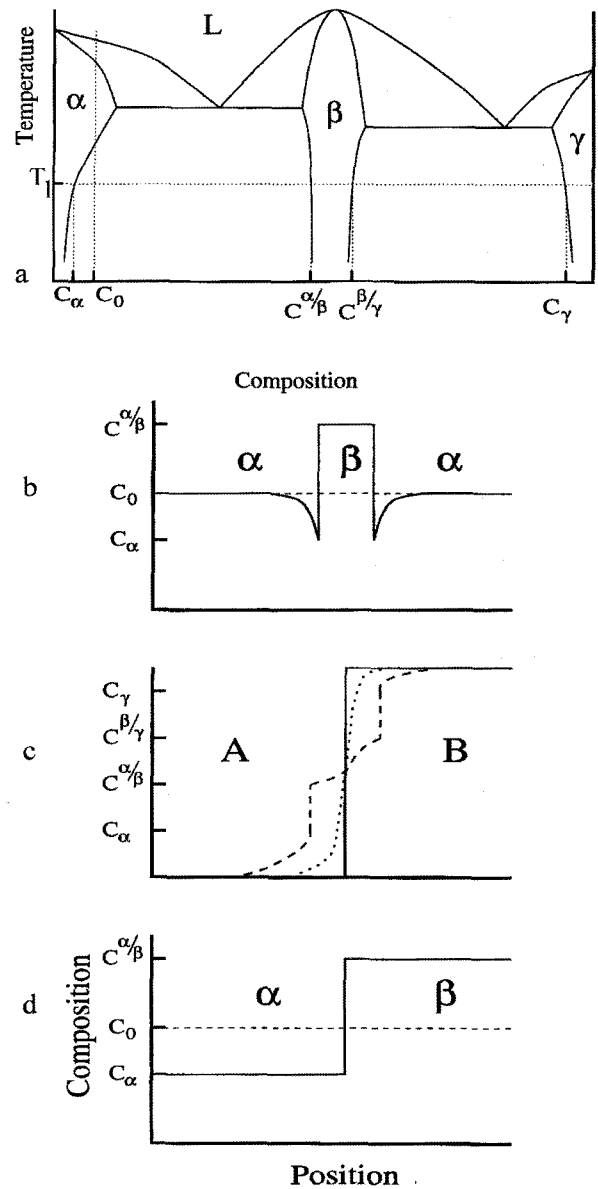


Fig. 1. Composition of phase development in an alloy of composition C_0 during (b) precipitation and (c) interdiffusion. In both cases, the reactions yields a common final state(d).

할은 일반적인 열역학적 고찰의 입장에서도 적용이 가능하고, 전술한 바와 같이 큰 VC는 고용상으로부터의 중간상의 핵생성에 영향을 미칠 수 있다. VC 효과를 표현하기 위해서, 주어진 조성 기울기 하에서 길이 $2r$ 의 입방정 핵의 핵생성 장벽 G_N 에 대한 Desre 및 Yavari의 해석결과를 고려하여 보면, 조성 C_0 를 가지는 고용체로부터 생성되는 조성 C^* 를 가지는 중간상의 핵생성장벽은 다음과 같이 주어진다.

$$\Delta G_N(c_0, c^*) = 24 \sigma_{sc} r^2 + 8 \rho \Delta G_{sc} r^3 + \frac{4}{3} \rho \alpha (V^2 C) r^5 \quad (1)$$

여기서 σ_{sc} 는 고용체와 중간상사이의 계면에너지이고, ρ 는 단위체적당 원자몰수, ΔG_{sc} 는 조성 C^* 에서 다형변태 (polymorphous transformation)에 따른 자유에너지 변화, 고용체에

서 α 는 $(\partial G^2/\partial C^2)c^*$ 이다. 식 (1)에서 처음 두 번째 항은 핵생성을 위한 표면 및 체적의 일반적인 기여항 들을 나타낸다. 기울기 에너지 인자(*gradient energy factor*)가 r^3 항으로 부가될 수 있지만, ∇C (농도구배) $<10^6 \text{cm}^{-1}$ 일 경우, 그 인자를 무시할 수 있다[6]. 조성기울기의 주요변화는, 식 (1)의 $\nabla^2 C$ r^5 항으로 나타나며, 이 항은 상호확산의 초기 단계 에서, 가장 중요하게 작용한다. 실제로, NiZr비정질상에서의 $\text{Ni}_{10}\text{Zr}_7$ 의 핵생성은 최대 ∇C 값에서 임계기울기가 식 (2)에 표현되는 ∇C_c 에 이를 때까지 억제된다고 보고되었다[4].

$$\nabla C_c = \frac{\rho}{9\sigma_{sc}} \frac{(2\Delta G_{sc})^{3/2}}{\alpha^{1/2}} \quad (2)$$

또한, 핵생성에 요구되는 이러한 농도구배의 역할을 최소화 하기 위해서는 핵이 계면을 따라 성장하는 형상을 보이는 경우가 보다 유리한 것으로 보고 되어져 있다[7]. 아울러 Coffey 와 Bramark[8]에 의해서 보고된 바와 같이, 큰 농도 구배를 나타내는 박막일 경우에 임계농도를 가질 때까지는 중간상의 핵생성이 억제된다는 것과 관련 확산 과정의 중요성은 널리 알려져 있다[9]. 이러한 조성기울기의 영향을 제어하여, 즉 ∇C 의 정도를 임계수준 이하로 감소시켜 핵생성을 속도론적으로 억제함으로써 비평형 준안정 및 비정질 상을 얻을 수 있다. 중간상이 핵생성 되면, 계면반응과정에 영향을 미치는 조성기울기의 효과가 다른 중간상의 핵생성에도 또한 영향을 미치게 된다. 예를 들면, 최대 과포화도가 핵과의 반응계면을 따라서 존재하기 때문에, 연속적인 중간상의 성장은 석출반응 될 때 단순히 계면에 수직한 방향보다는 핵생성계면을 따라서 측면으로 일어나게 된다. 실제로, 다층 박막구조인 시료를 열처리 할 경우 초기에 중간상의 계면을 따른 측면성장(*lateral spreading*)이, 이후 두께방향성장이 일어나고[10,11], 최종적으로, 조성기울기의 영향 하에서 다른 중간상이 순차적으로 핵생성 하게 된다[2,4].

3.2 박막 다층 시료에서의 계면반응

계면에서 일어나는 초기 핵생성 거동을 적절히 조사하기 위해서는, 계면반응이 지배적인 시료형태가 필요로 하는데[10,12], 일정하게 반복되는 조성적인 변화를 가지는 다층 박막시료가 이러한 반응을 이해하는데 적합한 형상이라 할 수 있다. 이러한 다층 박막시편은 내부에 다수의 계면이 존재하며, 만약 상생성 반응이 핵생성 과정을 포함할 경우, 다층구조의 재료가 단층 박막재료에 비해 시차주사열량계 (DSC)를 통한 열유속 변화의 측정에서 증폭된 신호를 얻기가 훨씬 용이하다. 본 연구에서는 초기반응의 연구를 위해서 정밀하게 조절된 조성적 변화과정을 가진 Ni/SiC의 다층시료를 스퍼터링을 통해서 제조하였다.

전술한 바와 같이, 중간상 생성 이전에 우선적인 상호확산적 혼합은 계면반응 초기단계의 중요한 특성이 되며, 실제로, *component pairing*은 기본적으로 미미한 상호간 고용도를 가지는 금속과 세라믹혼합체로 이루어진 구조복합체나 코팅 등에 자주 발견된다. 이 것을 다루기 위하여, 여기서는 금속/비금속 조합으로 구성 된 박막 다층시료들의 상호작용 초기단계에 중

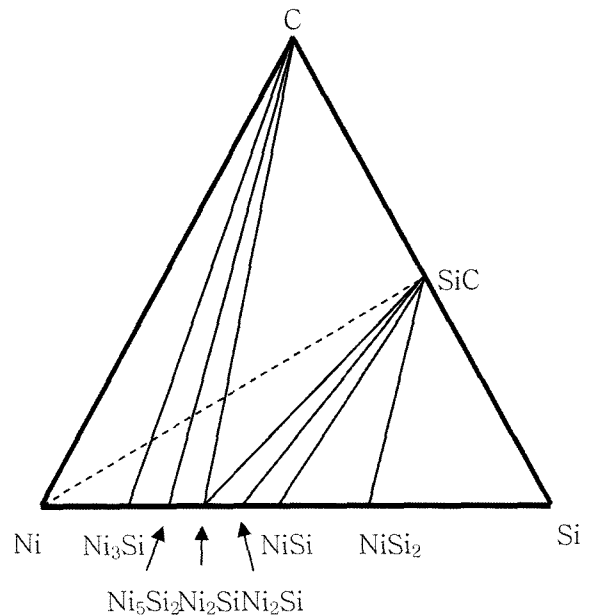


Fig. 2. Isothermal phase diagram of Si-C-Ni system at 900°C.

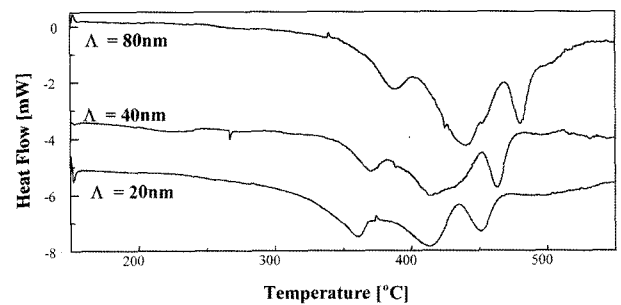


Fig. 3. DSC trace of Ni/SiC multilayers with respect to the various wavelength.

점을 두고 조사되었다.

비록 Ni/SiC 쌍들에서의 확산에 대한 많은 연구가 진행되어 왔지만[13], 대부분의 연구들은 초기상의 생성을 포함하는 상세한 진행과정에는 중점을 두지는 않았었다. Fig. 2의 900°C 등온상태도에 표시된 열역학적 분석에 따르면, 확산 경로의 기본적인 특성에 따라서 Ni/SiC의 계면 반응은 니켈실리사이드와 프리 카본으로 진행될 것인데, 이 계 또한 적은 고용도를 가진다. Fig. 3(a)의 제조된 다층 박막시편은 결정상 Ni과 비정질 SiC (a-SiC) 층으로 이루어져 있으며, Fig. 4의 DSC 결과에서 보여지는 바와 같이, 가열 중에 몇 개의 반응들이 존재함을 알 수 있었다. 조성상의 과장 (λ : Ni과 SiC 층의 두께)이 증가될 때 (각층의 계면이 두꺼워 질 때), 발열 온도는 증가하며, 약 225°C에서 기준선(*base line*)을 벗어나서 발달되는 넓은 발열현상이 존재하고, 이러한 반응의 시간은 λ 이 작은 시료에서 더 두드러지게 나타난다. Fig. 3의 단면적 형상에서 보여주는 바와 같이, Ni과 SiC 사이의 원래 계면은 분명하며, 스퍼터링된 SiC층은 비정질임이 확인되었다(a-SiC).

20°C/min의 가열속도로 413°C까지 가열한 후에, Ni층의

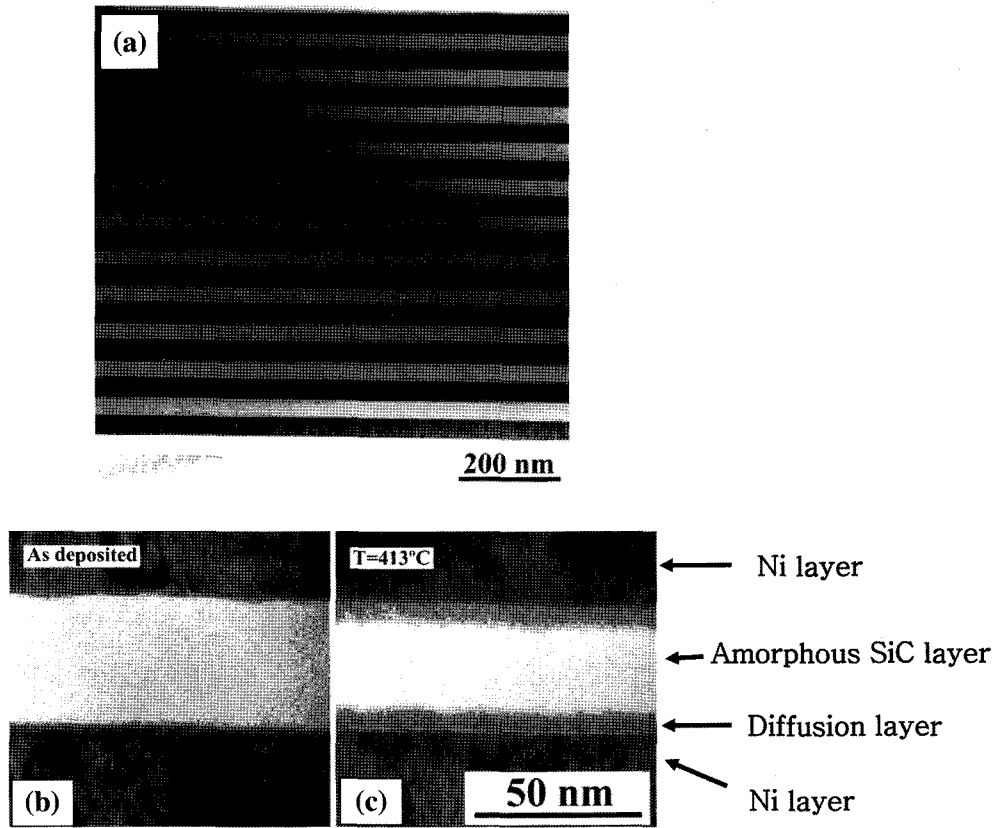


Fig. 4. TEM cross-section micrograph of (a) as-deposit Ni/SiC multilayer, (b) is the enlargement of (a), (c) after isothermal heat treatment.

결정립 크기는 10-20 nm에서 20-30 nm까지 변화하였고, 특이한 사항은 a-SiC와 Ni 층 사이에 약 5 nm의 비정질 확산대 (diffusion layer)가 발달되었으며, 이러한 비정질상의 생성에 대한 핵생성 조건들은 별도로 상세히 보고하고자 한다.

3.3 In-situ 반응제어

계면에서 안정된 새로운 상을 원할 때 고려해야 하는 것은 기지 상(matrix phase)의 성분에 관련된 조성영역의 선택(Fig. 5)과 새로운 원소를 삽입하는(코팅하는)(Fig. 6) 두 가지 기본적인 방법이 있다. Fig. 5에서 보이듯이, A상과 γ 상의 복합재 계면에서 확산 장벽으로 삼원계 T상을 생성 시켜 복합재 계면을 보호하고 싶은 경우에는 초기 A상의 합금조성을 B쪽으로 변화 시킴으로써 (즉, B를 고용시킴으로써) 각 성분의 활동도와 반응성을 조절할 수 있다. 아울러 이러한 초기상 성분의 적절한 선택으로부터 다성분계의 확산경로를 변화시킬 수 있다. 물론, 합금화에 따르는 재료의 특성과 관련 속도론적인 고려가 중요하지만, 특히 계면 반응이 지배적인 코팅이나 도핑 등에서는 이러한 개념을 이용하여 확산 장벽을 조절하는 것이 가능하다. 아울러, 열역학적으로 불안정한 두 상간의 계면 적합성을 결정하는 주요기준으로 전술한 바와 같이 초기상의 생성과 아울러 그 생성상의 안전성에 대한 고려가 필수적이다. 이것은 복합재나 코팅재와 같은 다성분계들에서 전형적 특성을 나타내며, Fig. 6에서 보여지는 바와 같이 삼원계 등은 상태도에 나타낼 수 있다. Fig. 6(a)에 나타낸 바와 같이 γ 및 B

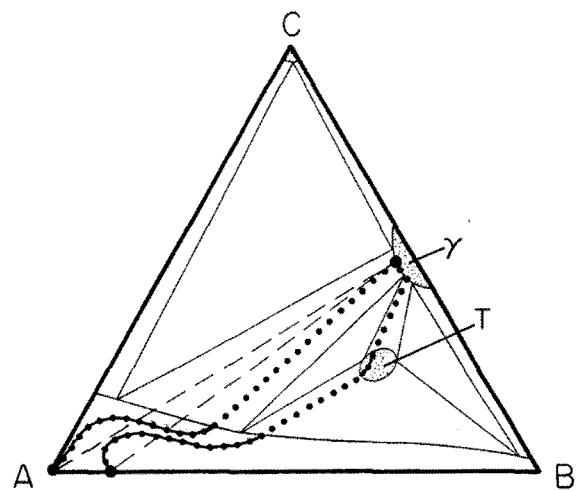


Fig. 5. Schematic isothermal phase diagram indicating a phase selection strategy during interdiffusion reaction.

상간의 확산쌍에서, 반응 생성상들의 가능한 조합은 $\gamma/\alpha/\beta/B$ 혹은 $\gamma/\beta/\alpha/B$ 이다[1]. 만약, $\gamma/\alpha/\beta/B$ 가 가능한 확산경로로 작용할 경우, δ 상의 형성이 재료의 중간 상으로 필수적이라면, Fig. 6(b)의 경우처럼 삼원계의 다른 상 A를 이용함으로써 확산경로의 방향성을 변화시킬 수 있다. 실제, $\gamma/A/B$ 의 확산쌍의 경우 최종적으로는 $\gamma/\alpha/\beta/B$ 의 상이 생성되겠지만, 일정한 시간동안 목적했던 δ 상을 생성시킬 수 있으며, 이때에 δ

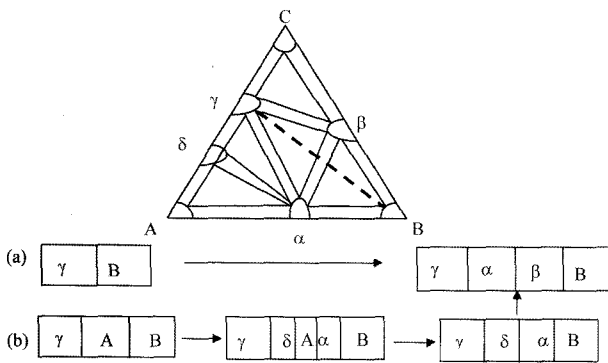


Fig. 6. Potential reaction layer formation in a γ/B and $\gamma/A/B$ diffusion couple involving a stable pairing of phases.

의 생성 및 소멸되는 기간은 A 상의 확산이 결정적인 영향을 미친다. 물론, 이동하는 성분의 chemical potential 이 연속적으로 감소할 수 있다면, 이 방법은 가장 효과적인 것이 되겠지만, van Loo[14]에 의해 언급된 바와 같이, 그 성분의 chemical potential의 변화는 반응층에 相의 순서를 변화시키도록 작용할 것으로 예측되고, 만약 확산이 느린 경우에 있어서 그러한 확산거동의 지연을 이용하여 목적하는 상의 수명을 연장하게끔 할 수 있다.

3.3 Ti-Al-Si 삼원계의 체확산 반응제어

Ti-Al-Si 삼원계는 실질적 측면에서 유용한 복합재층 하나이 고[15] 고온에서 유용한 물성을 보이는 Ti_5Si_3 상과 TiAl 및 Ti_3Al 와 같은 금속간화합물상을 포함하기 때문에, Ti-Al-Si 삼원계는 속도론적인 편향성 기구(kinetic bias)를 연구하기 위한 좋은 예로서 조사되었다. 비록 제한적인 등은 상태도 정보만을 가지지만, 이에 따르면, Ti_5Si_3 은 몇몇 타이타늄 실리사이드들과 평형상태에 있다는 것을 알 수 있다. 상평형을 알기 위해서 열역학적 데이터에 의거하여 1100°C에서 등온상태도가 계산되었다. 가장 높은 용융온도를 가지는 Ti_5Si_3 상은 몇몇 타이타늄 알루미늄사이드들과 평형을 보이고 있으므로, 안정한 강화상으로 이용 가능하다(Fig. 7). 반면에, $TiSi_2$ 상은 TiAl상과 평형을 이루지 않기 때문에, $TiSi_2$ 상은 TiAl 금속간 화합물상 기지에 Ti_5Si_3 상을 발생시키기 위한 초기 in-situ 반응물로서 선택되었다. 1100°C에서 100시간 동안 열처리한 $TiSi_2/\gamma$ -TiAl상의 back scattering SEM 형상을 Fig. 8에 나타내었다. 다공성 층을 포함한 몇몇 상들이 $TiSi_2$ 와 TiAl상의 계면에서 생성되었으며, 그 생성상들이 TiAl/ $TiAl_2/Ti_2Al_3/TiAl_3+Ti_5Si_4/Ti_5Si_4/TiSi/TiSi_2$ 와 같이 순차적으로 일어났다. 두께 100 μm 이상의 불규칙한 형상을 가진 Ti_5Si_4 상이 생성된 것은 특이한 사항이었고, 여기서 검은색 부분은 기공으로 확인되었으며, 기대되었던 Ti_5Si_3 상은 확인되지 않았다.

이러한 상호 확산시에 작용하는 확산경로에 대한 정확한 평가는 특정 상으로 이루어진 재료의 선택을 위한 매우 유용한 정보를 제공할 수 있다. 여기서 일반적으로 확산 경로의 선정은 기본적인 요구 사항들이 만족되어야 한다. 첫째로, 경로는 질량보존의 측면에서 양 끝 두 상의 조성을 연결하는 선(Fig.

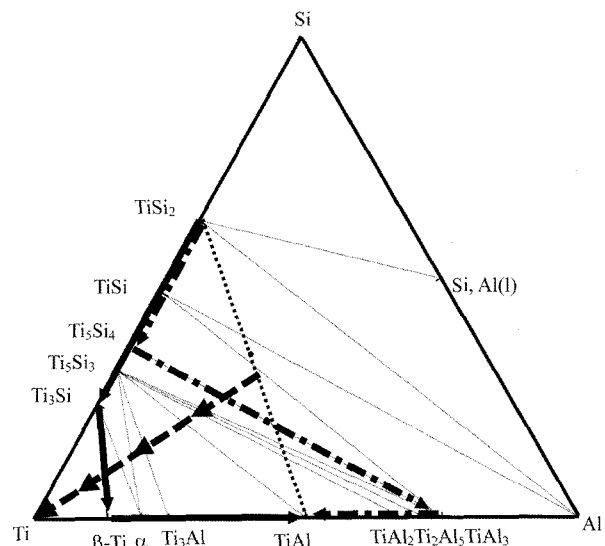


Fig. 7. Isothermal phase diagram of Ti-Al-Si system at 1100°C and diffusion pathway of TiAl/ $TiSi_2$ and TiAl/Ti/ $TiSi_2$ pairing.

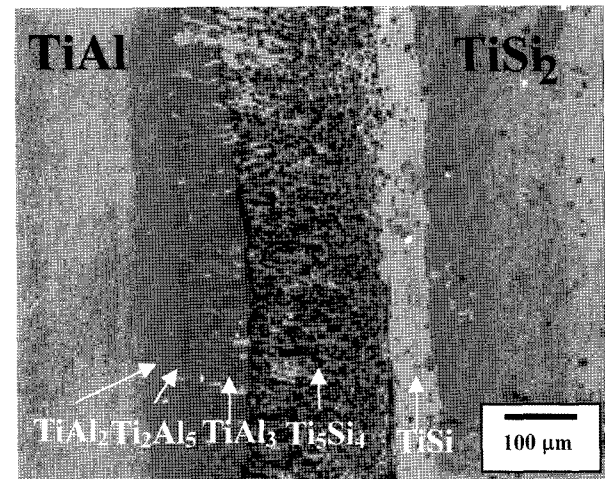


Fig. 8. The BSE image of TiAl/ $TiSi_2$ reaction couple annealed at 1100°C for 100 hr.

7에 점선으로 표시된)을 가로질러야 한다. 두 번째로, 안정한 경로는 등온상태도를 따라야 하고, 국부평형을 만족하기 위한 두 상 영역 tie line과 부합되어야 한다. 이들 두 조건과 별도로, 기본적 요구사항, 즉 전체 자유에너지가 작용하는 경로에서 감소되어야만 한다는 것이다. Fig. 8에 나타내었듯이, $TiSi_2/\gamma$ -TiAl 반응에 있어서, Ti_5Si_3 상은 생성상으로 나타나지 않았다. 비록 Ti_5Si_3 상이 Ti_5Si_4 상보다 더 높은 Ti 조성을 필요로 하지만, 관찰된 확산경로에서는 Ti_5Si_4 상의 Ti 조성이 생성상들 중에서 가장 높음을 보여준다. 그러나, Ti-Si 이원계에서 Ti_5Si_3 상은 Ti 농도측에 존재하기 때문에, 확산시 Ti 원자의 이동은 Ti_5Si_3 상을 형성할 만큼 충분치 않음을 알 수 있다. Ti 이동을 증가시키기는 것은 반응 쌍에서 Ti 상호반응 층을 이용해서 실현될 수 있다.

방향성을 가지는 반응안정성을 조사하기 위해서 장시간 어닐

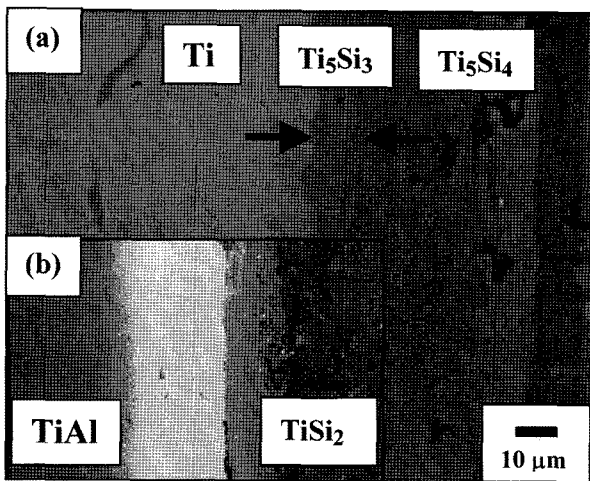


Fig. 9. The BSE image of TiAl/Ti/TiSi₂ reaction couple annealed at 1100°C for 400 hr. (b) is the enlargement of (a).

링이 수행되었다. Fig. 9에 1100°C에서 400시간 동안 열처리 한 TiSi₂/Ti/γ-TiAl상의 back scattering SEM 형상을 나타내었다. TiSi₂/TiAl 반응 쌍에 생성되는 다공질 Ti₅Si₄상이 기공 없이 평면형태로 관찰되고, 목적인 Ti₅Si₃이 생성되었음이 주목할 사실이다. Ti₅Si₃상이 β-Ti상 영역에서 관찰되었는데, 이것은 확산경로가 Ti₅Si₃과 β-Ti의 두 상 영역으로 이동했다는 것을 의미한다. 일방향 반응경로에서, Ti가 삼입되었을 때, 초기에 순 Ti이 확산쌍 양쪽으로 확산하고, TiAl의 Al원자와 Ti Si₂상의 Si 원자는 고상확산의 결과로 Ti 내부층으로 확산할 것이다. 어닐링 시간이 증가함에 따라, 확산경로는 순 Ti에서 벗어날 것이다. 비록 반응 쌍을 1100°C에서 400시간 동안 어닐링 할지라도, 반응의 확산경로의 방향성에는 두드러진 변화가 나타나지는 않았다. 이것은 확산경로의 방향성 변화를 위해 필요한 반응속도가 상당히 느림을 보여준다. 또한, 다공질 Ti₅Si₄상은 여기서는 비다공질상으로 나타났으며, 이 상이 편향성 반응경로를 선택함으로써 평면형태로 바뀌었다.

이러한 상의 생성에 관련된 열역학적인 변화를 고찰하기 위해 등은 삼원계 상태도의 도식적 접근 방법과 열역학적인 데이터로부터 얻은 Ti-Al-Si 삼원계 상태도의 개략적인 삼차원 chemical potential 다이어그램을 Fig. 10에 나타내었다. 상태도에 존재하는 상들이 고용도가 제한된 상이라는 가정하에서 이 chemical potential 다이어그램으로부터 각 구성원소들의 2차원 chemical potential 다이어그램을 계산할 수 있었다. 이러한 2차원 chemical potential 다이어그램의 도식상에 진행된 확산 경로를 표시함으로써, 확산경로에 따른 각 성분원소의 chemical potential 변화를 알 수 있다. Fig. 11에 나타난 바와 같이 TiSi₂와 TiAl의 확산 접합에서 Ti과 Si의 chemical potential은 확산이 진행됨에 따라서 점차 낮아지는 방향으로 진행되는 것을 알 수 있었다. 예를 들어 Ti의 chemical potential은 TiSi₂과 TiAl 사이에서 확산이 진행함에 따라 TiAl에서 중간상을 거쳐 TiSi₂상으로 감에 따라 점차 낮아진다(Fig. 11(a)). 하지만, Al의 경우는 Fig. 11(b)에서 알 수 있듯이, TiAl₃상의 생성되는 구간에서 높아지는 것을 알 수

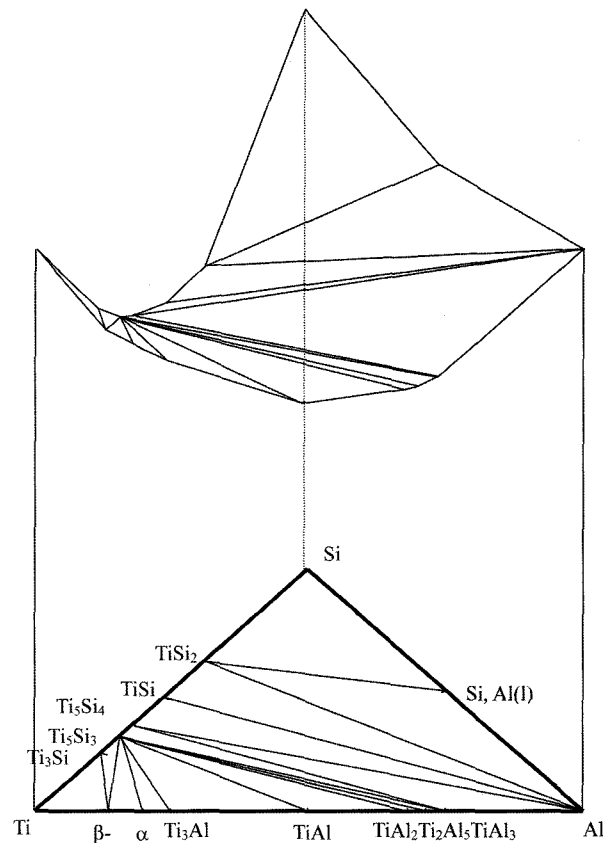


Fig. 10. Schematic 3-dimensional tangential planes and isothermal phase diagram of ternary Ti-Al-Si system at 1100°C.

있다. 실로, 일반적인 확산과정에서 성분원소의 chemical potential은 확산경로에 따라 감소되는 것으로 알려져 있으나, 이러한 특정구간에서 Al의 chemical potential의 증가로부터 Al의 확산이 이 확산 반응 동안 지배적인 확산기구로 나타나지 않고 순수로운 chemical potential의 변화 (낮아지는 방향)가 존재하는 Ti과 Si의 확산에 의해서 지배됨을 알 수 있다. 또한, Ti에 의해서 반응경로가 변화된 TiSi₂/Ti/TiAl의 확산쌍의 경우, Fig. 11(a,b,c)에서 점선으로 나타낸 바와 같이, Ti이 삼입된 확산쌍의 경우 Ti의 chemical potential은 시간이 지남에 따라서 점차 낮아져, 최종적으로는 Ti이 삼입되지 않은 TiSi₂/TiAl의 확산경로와 같은 경로를 나타낼 것으로 예상된다. 이런 경우, 열역학보다는 속도론적인 변수가 중요한 영향을 미칠 것으로 예상이 되면 결과적으로 전술한 바와 같이 성분원소의 확산계수가 매우 중요한 변수로 나타날 것이다. 따라서, 이러한 결과로부터, 속도론적인 측면에서 주어진 특정 시간 안에서 확산에 기인한 계면 반응 특성을 적절히 이용함으로써 생성물 형상 및 확산경로 변화가 가능함을 확인하였다.

4. 결 론

계면에서 일어나는 확산적 상호반응들의 속도론적 진행과정은 계면 반응과 생성물의 초기 형태에 의해 강하게 영향을 받는다. 초기 중간상 핵생성과 상호확산 단계는 용질과포화영역이

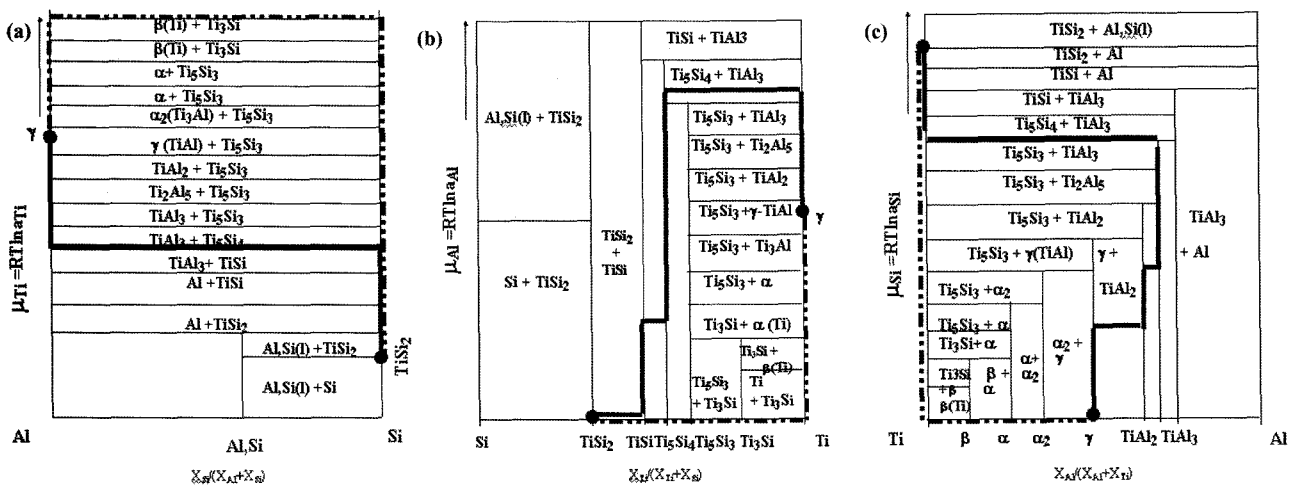


Fig. 11. Chemical potential diagram of Ti-Al-Si ternary system with respect to (a) Ti (b) Al and (c) Si at 1100°C for 400 hr. (→: Diffusion pathway of TiSi₂/TiAl and : Diffusion pathway of TiSi₂/Ti/TiAl).

생성되는데 중요한 역할을 한다. 일차원적 속도론적 분석은 확산반응의 변화를 추적하기 위한 가이드로써 이용가능 하고, 확산반응단계 동안 활성화된 반응 계에서의 초기상 생성과 그 관련 반응속도론을 모델화하기 위한 새로운 기준에 대한 정보를 제공 할 수 있다. 일반적으로 핵생성 조절형 반응들에서는, 핵 생성을 위한 임계 활성화에너지(G*)를 가지는 상이 속도론적으로 우선하고, 상호확산에 의한 중간상 핵생성에의 활성화 장벽 G*은 조성기울기의 함수가 된다. 하지만 이러한 조건이 비록 필수 적인 것이라 할지라도, 어떤 새로운 상의 엠브리오의 생성안정성을 평가하는 데는 에너지 장벽 G*에 관련한 임계 농도 기울기에 덧붙여서, 초기 핵의 안정성 및 이와 경쟁하는 모상으로 분해과정이 함께 고려되어야 한다. 아울러, 다성분계에서 조성기울기의 변화나 확산경로를 제어하는 상대적인 구성원자들의 선택적 확산형 이동도 조절을 통한 상의 선택 및 형상조절이 효과적인 방법이 될 수 있을 것이다.

참 고 문 헌

[1] J. H. Perepezko, M. H. da Silva Bassani, J. S. Park, A. S. Edelstein and R. K. Everett : Mater. Sci. Eng. A, "Diffusional reactions in composite synthesis", 1 (1995) 1-11.
 [2] M. H. da Silva Bassani, J. H. Perepezko, A. S. Edelstein and R. K. Everett : Scripta Materialia, "Initial phase evolution during interdiffusion reactions", 37 (1997) 227-232.
 [3] J.M. Howe : Int. Materials Reviews, "Bonding structure and properties of metal/ceramic interfaces" 38 (1993) 233-256.
 [4] P. J. Desre and A. R. Yavari : Phys. Rev. Lett., "Suppression of crystal nucleation in amorphous layers with sharp concentration gradients", 64 (1990) 1533-1536.
 [5] A. M. Gusak and A. V. Nasarov : J. Phys. Condens. Matter,

"On the description of solid state amorphizing reactions", 4 (1992) 4753-4758.
 [6] J. W. Cahn and J. E. Hilliard : J. Chem. Phys., "Free energy of a non-uniform system: Interface energy", 28 (1958) 258-267.
 [7] J. J. Hoyt, L. N. Brush : J. of Applied Physics, "On the nucleation of an intermediate phase at an interface in the presence of a concentration gradient", 78 (1995) 1589-1595.
 [8] K. R. Coffey and K. Barkak : Acta Metall. Mater., "A new model for grain boundary diffusion and nucleation in the thin film reactions", 42 (1994) 2905-2911.
 [9] R. J. Highmore, A. L. Greer, J. A. Leake and J. E. Evetts : Mater. Lett., "A transient nucleation model for solid state amorphization", 6 (1988) 401-405.
 [10] A. S. Edelstein, R. K. Everett, G. Y. Richardson, S. B. Qadri, E. I. Altman, J. C. Foley and J. H. Perepezko : J. of Applied Physics, "Intermetallic phase formation during annealing of Al/Ni multilayers.", 76 (1994) 7850-7859.
 [11] F. Spaepen and C. V. Thompson : Appl. Sur. Sci., "Calorimetric studies of reactions in thin films and multilayers", 38 (1989) 1.
 [12] E. Ma, C. V. Thompson and L. A. Clevenger : J. of Applied Physics, "Nucleation and growth during reactions in multilayer Al/Ni films: The early stage of Al₃Ni formation", 69 (1991) 2211-2218.
 [13] M. Backhaus-Ricoult and M. Backhaus-Ricoult : Acta Metall. Mater., "Solid state reactions between silicon carbide and (Fe, Ni, Cr)-alloys: reaction paths, kinetics and morphology", 40 (1992) S95-S103.
 [14] F. J. J. van Loo : Prog. Solid St. Chem., "Multiphase diffusion in binary and ternary solid-state systems", 20 (1990) 47-99.
 [15] L. Zhang, G. Qiu and J. Wu : Scripta Metall. Mater., "A preliminary research on the microstructure and the mechanical properties of TiAl+Ti₅Si₃ dual phase alloys", 32 (1995) 1683-1688.