《기술자료》 열처리공학회지, 제 20 권 제 6 호 (2007) pp. 329~339

금속간화합물의 여러 가지 성질에 대하여

韓 昌 錫†
호서대학교 국방과학기술학과

Against all Sorts of the Properties of Intermetallic Compounds

Chang-Suk. HAN.†
Dept. of Defense Science & Technology, Hoseo University
165 Sechul-Ri, Baebang-Myun, Asan City, Chungnam 336-795, Korea

1. 서 론

고온구조용재료로서의 Ni-base 초내열합금은 재료조직학의 지식이 집약되어있는 우수한 재료이며, 과학기술의 진보와 함께 구조용재료의 사용환경도 지나치게 엄격히 제한됨에 따라 종래의 재료가 갖는 고온강도의 특성이나 내식성을 넘어서는 금속재료의 발전을 기대하고 있다. 현재, 항공기용 Jet Engine의 Turbine Blade용 재료로서 널리 사용되고 있는 Ni-base 초내열합금의 개발연구는 다방면에서 연구가 진행중에 있으며, 합금조성의 개량도 초기부터 조직의 다결정화, 일방향응고합금[1, 2], 그리고 단결정합금으로 변화되어 오고 있다. 그러나, 합금융점의 측면에서 보면 사용온도는 한계에 도달해 있으며, Ni-base 초내열합금에 대해서 대폭적인 특성의 개선은 이미 기대할 수 없는 실정이다. 이와 같은 상황에서 차세대의 초내열재료로서 주목받고 있는 것이 금속간화합물이다. Ni-Al계 금속간화합물중에서도 고온구조용재료로서 사용가능성을 지닌 것은 fcc 구조를 기본으로 하는 Ni_3Al과 bcc 구조를 기본으로 하는 NiAl이다. 융점은 Ni_3Al이 1390°C, NiAl이 1640°C이다. 내열강도의 측면에서 보면 NiAl이 우수하지만 상온연성의 관점에서는 Ni_3Al이 보다 우수하며, 특히 Ni_3Al에는 B의 미량첨가에 의해 인성을 개선시키는 비법이 있다. 그러나, 내산화성의 관점에서는 표면에 연속한 산화층을 형성시키기에 충분한 양의 Al을 함유하는 NiAl이 Ni_3Al보다 훨씬 유리하다. Ni_3Al은 종래부터 γ으로서 Ni-base 내열합금의 구성상으로 사용되고 있는 것에 반하여 NiAl은 내열구조용재료로서 기대되는 재료이다[3, 4]. TiAl계의 금속간화합물은 극한적인 내열재료로써 사용되는 것보다도, 중간온도에서 사용되는 경량내열재료로써의 중요성이 대두되고 있으며[5, 6], 또, FeAl계 금속간화합물은 연성이 우수하고, 값이 저렴한 중간온도용 재료로써 개발 가능한 금속간화합물이다. 그리고, 취약하지만 상당히 융점이 높은 Mo-Si계, Nb-Si계, Nb-Al계 금속간화합물 등은 금속과 Ceramic의 특성을 겸비하기 위해 연구되고 있다.

그리고, Mo-Si계, Nb-Si계, Nb-Al계 금속간화합물만큼 융점은 높지 않지만, Ni-base 초내열합금보다는 융점이 높고, 낮은 밀도에서 내산화성이 우수한 NiAl(B2)이나 $Ni_3Al(L1_2)$, $Ni_2AlTi(L2_1)$등 Ni-Al계의 금속간화합물은 Ni-base 초내열합금을 target로 하여 연구되고 있다.

2. 금속간화합물의 고온강도 특성

그림 1은 몇 종류의 대표적인 금속간화합물의 0.2% 내력의 온도의존성을 PM Ni-base 초내열합금(MA6000) 및 Si_3N_4계 Ceramic(HPSN)과 비교하여 나타낸 것으로서, Laves-phase를 포함하는 TaFeAl이나 NbNiAl-phase와 NiAl과의 혼합재의 강도는 MA6000 보다 높은 강도값을 나타내는 것을 알 수 있다[7]. 또, Ni_3Al-phase의 강도도 고온영역에서는 MA6000보다 높은 강도값을 갖는 것을 알 수 있다. 그러나, 이들 금속간화합물은 그림 2에 나타내는 것

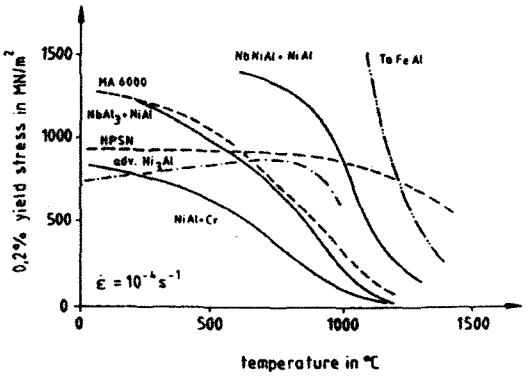


그림 1. 각종 금속간화합물의 항복강도의 온도의존성에 대한 PM Ni-base 초내열합금(MA6000) 및 Si_3N_4계 Ceramic (HPSN)과의 비교.

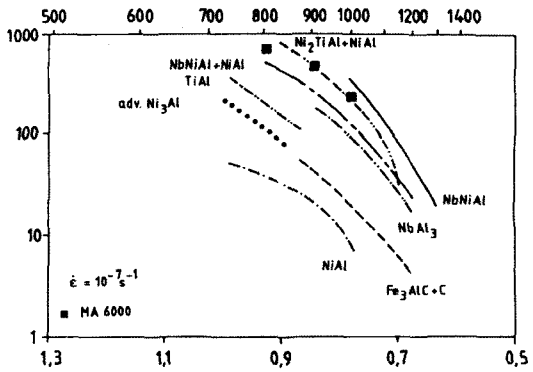


그림 2. 각종 금속간화합물의 Creep강도에 대한 PM Ni-base 초내열합금(MA6000) 및 Si_3N_4계 Ceramic(HPSN)과의 비교.

과 같이 내열구조용재료로서 가장 중요한 creep 특성에 문제가 대두된다[8]. Ni_3Al의 항복강도는 온도가 상승함에 따라 강도도 증가하는, 즉, 역온도의존성이라는 특이한 성질을 나타내지만, creep 강도에는 그림 2에 나타낸 것과 같이 이와 같은 특이한 성질은 나타나지 않는다. NiAl이나 강화시킨 Ni_3Al의 creep 강도는 MA6000보다 훨씬 낮은 값을 갖는다. 그리고, 여기에서 MA6000의 creep 강도보다 높은 강도값을 나타내는 것은 실온에서는 단단하며, 상당히 취약한 Laves-phase(C14)를 포함하는 NbNiAl 뿐이다. 그러나, 이 결과는, 금속간화합물의 creep강도가 본질적으로 낮다는 것을 의미하는 것은 아니다. 그림 3은 pure-Ni(γ-phase), 고용강화 된 γ-phase, 2원계 Ni_3Al-phase, 고용강화 된 Ni_3Al-phase 등 Ni-base 초내열합금을 구성하는 주요한 상 혹은 기

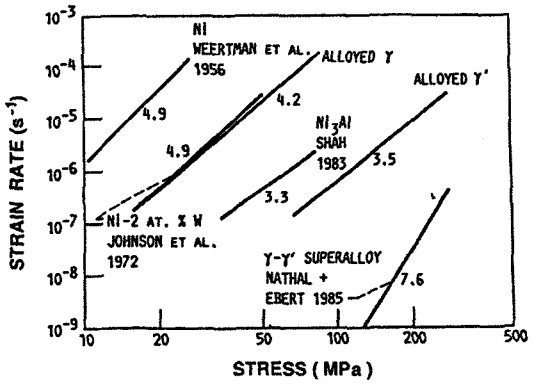


그림 3. Ni-base 초내열합금을 matrix로 한 각 상의 creep 강도.

본적인 상과 γ-γ' 초내열합금의 creep 강도를 비교한 것으로서[9] 두드러지게 γ- γ' 초내열합금의 creep 강도는 다른 합금보다 높은 강도값을 나타내지만, 고용강화 된 γ'-phase의 creep 강도는 고용강화 된 γ-phase의 creep 강도보다 훨씬 높은 강도값을 갖는 것에 주의하여야 한다. 이와 같은 점으로부터 이 그래프는, creep 강도를 향상시키기 위해서는 다상화가 대단히 중요하다는 사실을 나타내는 것과 함께, 만약 고용강화 된 금속간화합물을 base로 하여 다상화 시키면, 금속간화합물의 creep 강도는 놀라울 만큼 개량되어 Ni-base 초내열합금의 특성을 능가할 수 있는 가능성이 있음을 제시하고 있다.

3. 기계적성질의 입도의존성

그림 4에 여러 가지 화합물의 Hall-Petch 계수(ky)를 나타내었다. 순금속이나 고용체합금의 ky값은 0.05~0.2 MPa/m^{2}의 범위에 있는 것에 반해 화합물의 ky의 값은 0.5~1.3의 범위에 있는 것을 알 수 있다. 금속간화합물에서는 강도의 결정입도 의존성이 상당히 크다. 이 그래프로부터 Ni_3Al도 NiAl도 거의 같은 정도의 값을 가지고 있는 것을 알 수 있다. Hall-Petch 계수(ky)의 온도의존성은 온도의 상승과 함께 저하하는 것이 일반적인 경향이다. 이러한 현상의 원인은 여러 가지가 있겠지만 Ni_3Al에서는 입계 slip의 발생 때문이라고 생각된다.

그림 5에는 673 K에서 인장시험에 의한 연신율의 결정입도 의존성을 나타내었다. 결정립이 미세하게

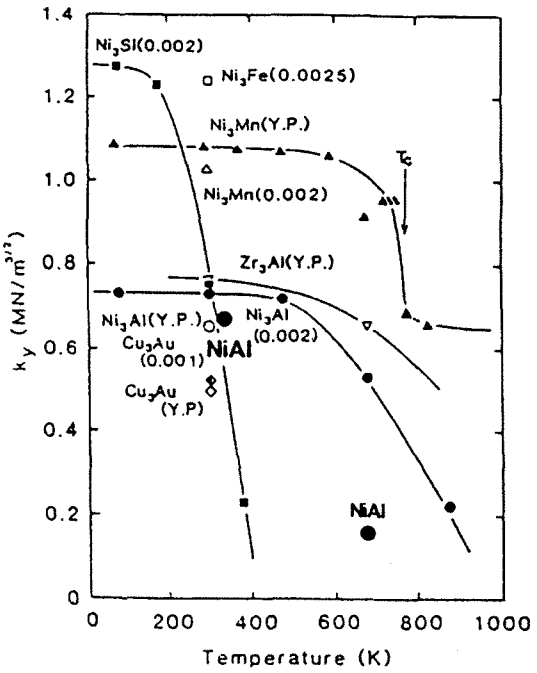


그림 4. 각종 $L1_2$형 금속간화합물의 상온에서의 Hall- Petch 계수(ky)의 비교.

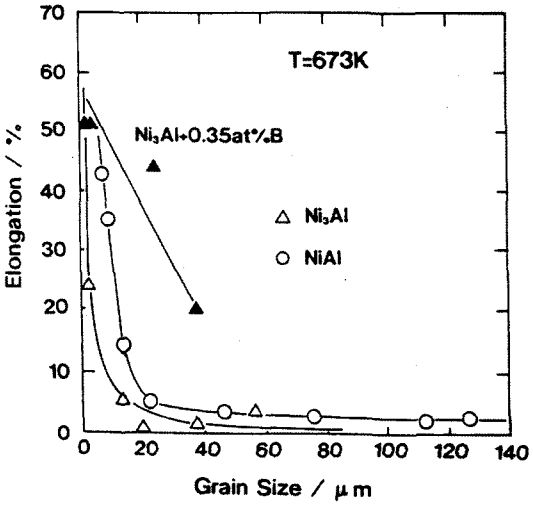


그림 5. 인장시험에 의한 Ni_3Al과 NiAl의 연신율의 결정입도의존성.

되면 연신율은 급격히 증가하며, 특히 Ni_3Al에 B를 첨가함에 따라 현저하게 인성이 향상되는 것을 알 수 있다.

금속간화합물에서는 세라믹과 같이 초소성이 나타나는 결정입경은 보통의 금속 · 합금의 경우보다 작은 sub-micron값이다.

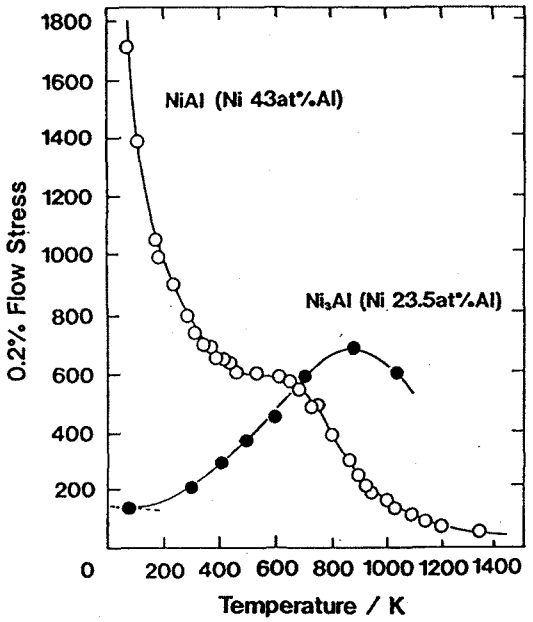


그림 6. Ni_3Al과 NiAl의 강도의 온도의존성.

그림 6에 나타낸 것과 같이 Ni_3Al에는 강도의 (+) 온도의존성이 존재하는 것에 반해서 NiAl에서는 온도의 상승과 함께 강도는 저하하지만 중간온도 영역에서 평탄한 부분이 있는 것을 알 수 있다. 또, bcc 금속의 특유현상, 즉 상온 이하에서 온도가 저하함에 따라 급격히 강도가 상승하는 현상이 규칙화된 bcc 구조의 NiAl에서도 확인되었다. 고온영역에서 강도를 비교할 수 있는 데이타는 없지만, 융점이 보다 높은 NiAl이 Ni_3Al보다 우수하다고 생각되며, Creep 저항은 Ni_3Al이 우수하다고 생각된다. 온도가 상승하면 연성이 증가하는 것은 어떠한 화합물에서도 확인되지만, NiAl과 Ni_3Al을 비교할 수 있는 데이타는 없다.

Ni_3Al에서 강도의 peak까지는 <111> slip계가, 이 온도 이상에서 응력축이 (001)에서 멀어진 결정방위에서는 <001> slip계가, (001)에 가까운 응력축에서는 <111> slip계가 작용한다. NiAl의 (011) 방위에서는 모든 온도에서 <001> slip계가, 방위가 (001)로 되면 <111> slip이 작용하며 다수의 kink가 발생한다.

4. 내산화성

내산화성은 Al의 농도가 큰 만큼 우수하다. 표면에

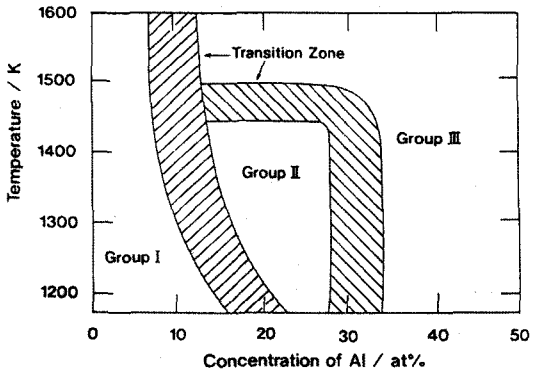


그림 7. Ni-Al 합금의 산화거동의 구분.

연속한 치밀한 산화피막을 형성하기 쉽게 되기 때문이다. 그림 7에 내산화성의 정도를 3개의 영역으로 나누어서 Ni-Al 2원계 상태도 위에 나타내었다. 2개의 화합물 Ni_3Al과 NiAl을 비교하면 당연히 Al 함유량이 높은 쪽이 우수하다.

내산화성의 개선이라는 관점에서 제3원소 첨가의 효과를 조사한 연구는 Ni_3Al에 대해서도, 또 NiAl에 대해서도 그다지 많지 않다. 그러나, 이러한 화합물에 있어서 Cr이나 Si의 치환은 내산화성 향상에 효과가 있다고 생각된다.

5. 금속간화합물의 확산특징과 확산기구

5.1 확산속도

규칙격자합금(Kurnakov 화합물)에서는 불규칙상태와 규칙상태의 확산속도를 동일조성으로 비교할 수 있다. 몇 개의 부격자로 구성되는 규칙격자의 확산은 최근접원자의 위치교환만으로는 배열의 불규칙성을 남기게 되며 일반적으로 확산속도는 불규칙상태보다도 느리게 된다.

그림 8에 Ni_3Al과 NiAl의 확산속도를 비교하여 나타내었다. 이 그래프의 온도는 융점으로 규격화한 T_m/T로 나타내었다. 이와 같이 하면 최조밀 충진구조인 fcc나 hcp, 그리고 bcc 금속의 확산속도가 다르다는 것을 알 수 있다. 최조밀 충진구조일수록 확산은 느리게 된다. fcc를 기본으로 하는 Ni_3Al은 Ni과 같이 fcc 금속의 band 내에 있다. NiAl은 bcc 금속의 band 내에 있지만, Ni-rich가 Al-rich에 비해서 확산속도가 느린 것을 알 수 있다. 이것은 Al-

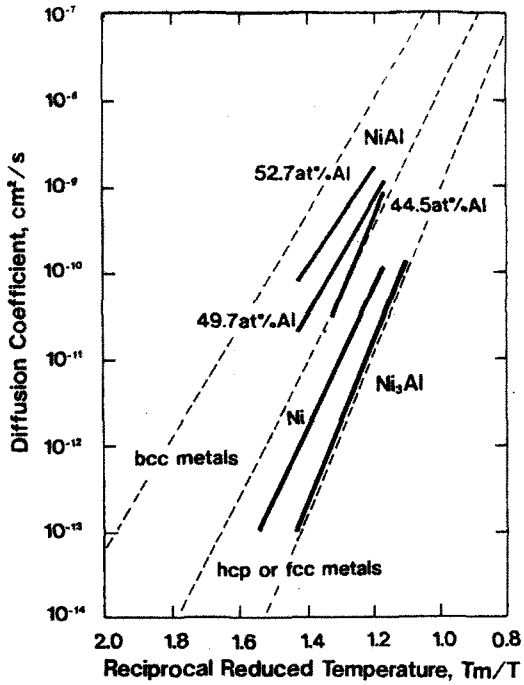


그림 8. NiAl과 Ni, Ni_3Al의 확산계수의 온도의존성.

rich에서는 공공형 구조결함이 존재하여 확산이 용이하게 되기 때문이다. Ni_3Al에서는 화학양론조성의 양측에 있어서 이와 같은 차이를 찾아볼 수 없는 점으로부터 치환형 구조결함이라고 결론지을 수 있다.

이 그래프에서 동일온도에서의 비교는 불가능하다. 예를 들어 1400 K에서의 확산속도는 NiAl이 4.9×10^{-11}, Ni_3Al이 1.6×10^{-11}이며, 1500 K에서는 NiAl이 1.3×10^{-10}, Ni_3Al이 7.0×10^{-11}이다. 어느 온도에서든지 NiAl보다 Ni_3Al이 확산은 느리며, creep 저항의 결과와 대응한다.

5.2 B2형 금속간화합물의 확산특징

표 1에 B2형, $L1_2$형, DO_3형, A15형, $L1_0$형, DO_{19}형 및 Laves상의 규칙구조를 갖는 금속간화합물 중에서 구성원소의 확산계수가 측정된 화합물계를 나타내었다. 이들 화합물 중에서, 특히 B2형 구조의 금속간화합물에 대해서는 실험적으로도 이론적으로도 다른 결정구조를 갖는 화합물에 비하여 많은 연구가 진행되었다.

그림 9에 β-CuZn에서 Cu 및 Zn의 자기확산계수의 온도의존성[10]을 나타내었다. 이와 같은 규칙-불

표 1. 자기확산계수가 측정된 금속간화합물(밑줄은 측정된 원소를 나타냄)

규칙구조	확산이 측정된 금속간화합물			
B2	CuZn	AuCd	AuZn	NiGa
	CoGa	AgMg	NiAl	FeCo
	PdIn	FeAl		
$L1_2$	Ni_3Al	Co_3Ti	Pt_3Mn	Ni_3Ge
	Ni_3Ga			
DO_3	Ni_3Sb	Cu_3Sb	Cu_3Sn	Fe_3Si
	Fe_3Al			
A15	V_3Ga	Cr_3Si		
$L1_0$	TiAl			
DO_{19}	Ti_3Al			
Laves-phase	Co_2Nb	Zn_2Mg	Fe_2Ti	

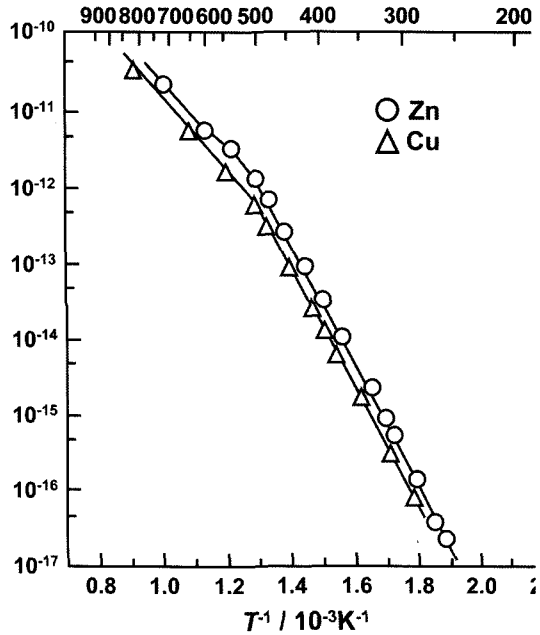


그림 9. β-CuZn에서의 Cu 및 Zn의 자기확산계수의 온도의 존성.

규칙변태를 일으키는 계에서는, 변태점 부근에서 Arrhenius plot이 굴곡하며, 규칙상태가 상대적으로 활성화 energy가 크며 확산이 일어나기 어렵다. 이러한 현상은 규칙합금에 나타나는 일반적인 경향이다.

그림 10는 B2형 구조를 갖는 여러 종류의 금속간화합물에 대해서 구성원소의 확산계수를 융점 T_m으로 규격화한 온도에 대해서 plot한 그래프이다. 그림 10의 data를 검토한 결과, 활성화 energy Q는 융점 T_m(K)과

$$Q = 0.13T_m \pm 20\%\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}} \qquad (1)$$

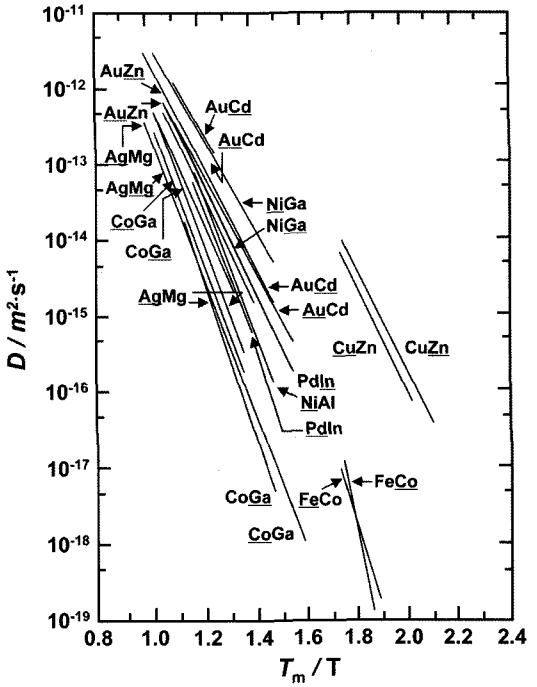


그림 10. B2형 금속간화합물의 구성원소의 자기확산계수의 온도의존성(T_m은 융점).

의 관계가 있으며, 지수항 D_0는

$$D_0 = (0.1 \sim 10) \times 10^{-4} \mathrm{m^2 \cdot s^{-1}} \qquad (2)$$

의 범위에 있는 것을 확인되었다. 그림 10에서 CuZn 및 FeCo 금속간화합물의 확산계수의 온도의존성은 다른 많은 data로부터는 벗어나 있다. 이 2가지 화합물의 경우는, 다른 화합물에 비하여 규칙-불규칙 전이온도 T_c와 융점 T_m의 비, T_c/T_m가 작다. 규칙상태를 유지하면서 융해한다고 하는 가상적 융점 T'_m은 T_m보다 상당히 낮아야만 할 것이며, 그림 10의 plot를 T'_m/T_m에 대해서 그리면, 다른 data와 같은 경향을 나타낼 것이다.

여기에서 주목해야 할 것은, 대부분의 화합물에 대해서도 2가지 구성원소의 확산계수가 거의 같은 정도의 크기라는 것이다. 이와 같은 사실은 2가지 원소의 확산이 완전하게 독립된 기구로서 발생하는 것이 아니라 밀접한 관계가 있다는 것을 나타내고 있는 것이다. 금속간화합물의 대부분은 화학양론조성 근방에, 어떤 조성범위를 가지는 것이 일반적이며, 조성의 미세한 변동에 의하여 확산거동이 크게 변화

표 2. B2 형 금속간화합물의 자기확산 data

금속간화합물	확산원자	온도범위 (K)	$D_0(10^{-4}m^2 \cdot s^{-1})$	Q (kJ · mol^{-1})
AgMg	Ag	773 – 973	2.8×10^{-1}	170
	Ag	823 – 1074	1.7×10^{-1}	189
	Mg	823 – 1074	5.1×10^{-2}	199
AlNi	Ni	1273 – 1623	4.5	307
AuCd	Au	576 – 877	1.7×10^{-1}	117
	Au	626 – 871	1.2×10^{-1}	110
	Cd	604 – 893	2.3×10^{-1}	117
	Cd	626 – 871	2.2×10^{-1}	113
AuZn	Au	701 – 923	3.3×10^{-1}	139
	Zn	701 – 923	1.9	148
CoGa	Co	912 – 1423	3.7×10^{2}	292
	Co	1248 – 1353	2.0×10^{3}	312
	Ga	998 – 1423	6.6×10^{1}	292
			1.8×10^{6}	398
CuZn	(45.7 to 48 atm%Zn)			
	Cu	654 – 715	1.8×10^{2}	159
		565 – 654	8.0×10^{1}	151
	Zn	649 – 723	7.8×10^{4}	185
		537 – 649	1.6×10^{2}	152
NiGa	Ni	978 – 1380	9.4×10^{-2}	173
	Ga	1085 – 1384	1.0×10^{-3}	147
InPd	In	996 – 1326	5.0×10^{-3}	182
			1.1×10^{3}	319
	Pd	1098 – 1326	2.3	243
FeCo	Fe	928 – 995	–	557
	Co	928 – 995	–	557

하는 경우도 있다. B2형 금속간화합물에 대한 확산 data를 정리해 보면, 화학양론조성에서의 확산계수는 최소값을 나타내며, 그것에 따른 활성화 energy Q 및 지수항 D_0는 최대값을 나타내는 것이 명백하게 되었다. 화학양론조성으로부터 벗어나게 되면, 화합물은 구조적인 결함을 가지게 되며, 국부적으로 규칙성이 흐트러지기 때문에, 이 규칙성에 의한 확산의 제어가 감소하여 확산이 촉진된다고 생각된다.

표 2에 B2형 금속간화합물의 자기확산 data를 나타내었다. 상세한 설명은 생략하며, 유용하게 활용되었으면 하는 바램이다.

5.3 B2형 금속간화합물의 확산기구

결정 중에서 원자의 확산은 대부분의 경우, 공공을 사이에 두고 일어난다고 알려져 있다. 특히, 순금속에서의 자기확산은 원자공공의 random walk에 의한 것으로서 해석되고 있다. B2형 결정의 경우에도 공공이 제2 인접위치로 뛰어넘는다고 하면, 원자의 이동은 동일한 부격자에서만 일어나기 때문에 규칙도는 변화하지 않고, 각각의 부격자 공공의 random walk로서 확산과정을 이해할 수 있다. 2가지 종류의 구성원자의 성질이 극단적으로 다른 이온결정이나 산화물에 대해서는, 이와 같은 제2 인접위치로의 공공이동에 의해 확산이 진행한다고 생각할 수 있다. 이 경우, 2가지 종류의 이온의 확산은 거의 독립적으로 일어날 것이기 때문에, 2개의 확산계수의 비 D_A/D_B는 1로부터 크게 벗어난 값으로 되는 경우도 있다. 그러나, 금속간화합물에서는 2가지 종류의 구성원자의 성질은 모두 금속적이며, 극단적인 차는 없기 때문에, 서로 상대방의 부격자 위치를 적어도 일시적으로 점유한다는 것은 충분히 생각할 수 있다. 결국, 원자공공의 이동은 주로 최인접 위치 쪽으로 일어난다고 생각된다. 그러나, 모두 random하게 움직인다고 하면 원자의 규칙적 배열은 흐트러져 버리기 때문에, 어떤 특수한 움직임을 하고 있다는 것이 분명하다.

5.3.1 Six Jump Vacancy Cycle (SJVC) 기구

원자의 확산기구로서 Huntington은 최인접 위치로

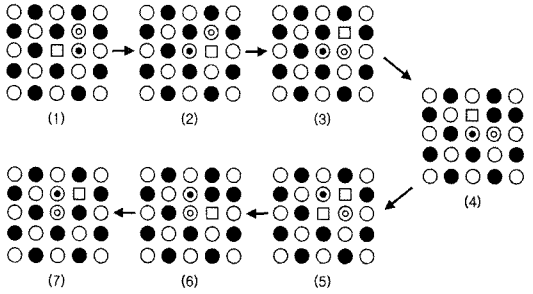


그림 11. Six Jump Vacancy Cycle 기구. 그림에서 A원자(○)는 α 부격자, B원자(●)는 β 부격자를 구성하고 있으며, α 부격자 위에 원자공공(□)이 있다.

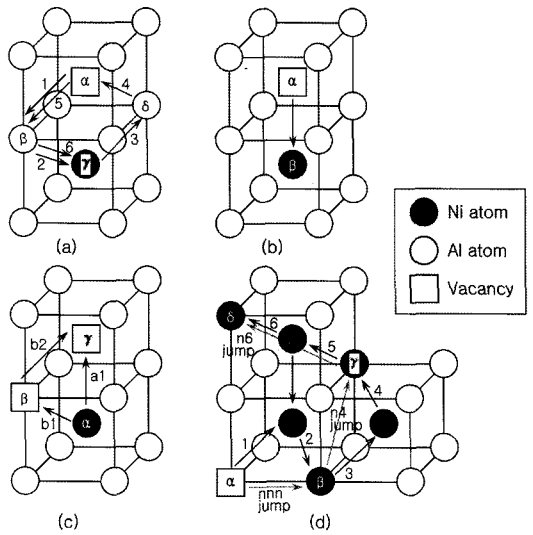
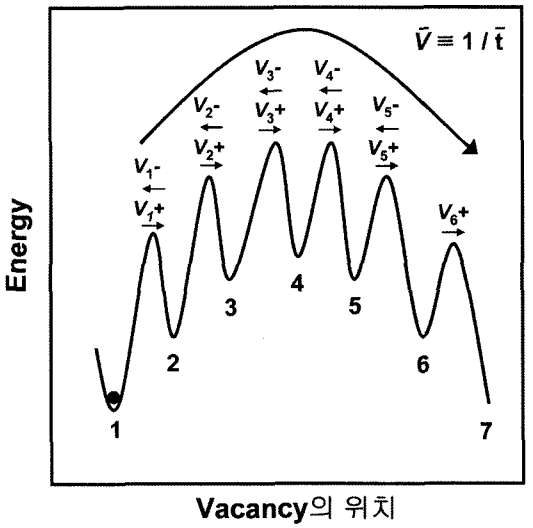


그림 12. B2형 규칙구조를 갖는 금속간화합물의 확산기구. (a) Six jump vacancy 기구, (b) Next nearest neighbor jump 기구, (c) Triple defect 기구 및 (d) Anti-structure bridge 기구.

의 공공의 이동만이 존재한다고 하면, 규칙도 저하를 최소한으로 억제하는 조건하에서의 장거리확산기구 - Six Jump Vacancy Cycle(SJVC) 기구 -를 제안하였다[11]. 그림 11과 그림 12(a)에 SJVC의 jump model 및 SJVC 기구에 의한 원자공공의 nearest-neighbor(nn) jump과정을 나타내었다. 그림 11에서 A원자(○)는 α 부격자, B원자(●)는 β 부격자를 구성하고 있으며, α 부격자상에 원자공공(□)이 있다. 공공이 화살표로 표시한 방향으로 차례로 jump하였다고 하였을 때, 각 위치의 wrong bond(A-A, B-B)의 수를 조사해 보면,



$V_1^- = V_6^+$, $V_2^- = V_5^+$, $V_3^- = V_4^+$, $V_4^- = V_3^+$, $V_5^- = V_2^+$

그림 13. Six cycle vacancy jump 과정의 energy 변화. 전부 11 종류의 vacancy jump 빈도가 있지만, potential의 대칭성에 의해 6 종류로 된다.

$$0 \rightarrow 3 \rightarrow 5 \rightarrow 6 \rightarrow 5 \rightarrow 3 \rightarrow 0$$

으로 되어 있다. 결국, 초기 3회의 jump로 wrong bond의 수는 증가하지만, 말기의 jump에서는 감소하며, 6회 jump 후에는 다시 0으로 되어 규칙적 배열 상태로 회복하는 것을 알 수 있다. 이 SJVC가 완료하였을 때의 원자의 이동은,

- A원자와 공공의 위치교환
- 2개의 B원자의 위치교환 이다.

그리고, 그림 12(a)에 나타낸 것과 같이, 단일 공공이 6회에 걸쳐 nn jump를 하면, α 위치의 공공은 γ 위치인 제2 근접 Ni원자와 위치를 교환하며, 동시에 제2 근접하여 있는 β 위치와 δ 위치의 Al원자는 서로 위치를 교환하게 되어 확산이 진행한다. 이 과정의 energy 변화는 모식적으로 그림 13과 같이 나타낼 수 있다. 이와 같은 과정에 의해 확산이 일어나는 경우, 확산계수는 어떻게 표현될 수 있을까? 일반적인 순금속합금의 공공기구에 의한 확산에 대해서는,

$$D = \alpha f C_v v a^2 \tag{3}$$

으로 표현된다. 여기에서, α는 결정구조에 의해 결정

되는 정수, f는 상관계수, C_v 는 원자공공농도, v는 공공의 jump 빈도, α는 격자정수이다. SJVC 기구에 대한 식을 도출하기 위해서는 f와 v를 계산할 필요가 있다. 이 경우, v는 「공공이 최초의 위치로부터 출발하여 cycle을 종료하는데 필요한 시간의 역수」로 정의되는 빈도이다. 공공이 가장 효율 좋게, 즉, 후방으로의 jump를 하지 않고, 항상 전방을 향해서만 이동한다면, 필요한 jump 수는 「Six Jump Vacancy Cycle」의 명칭이 나타내는 것과 같이 6회이며, jump 빈도는 간단하게 계산할 수 있다. 그러나, 그림 13에서 위치 2 및 3에서는, 전방을 향한 jump보다도 후방을 향한 jump에 대한 활성화 energy가 작고, 후방으로 되돌아갈 확률이 높기 때문에 계산은 간단하지 않다. 이와 같이 다수의 과정을 거쳐 어떠한 반응이 완료하는 경우의 평균반응속도는, 확률과정론에서 평균초기회수 통과시간 t의 역수로 주어진다($v = 1/t$)[12]. 일단 v가 구해진다면, 「Six Jump Cycle」을 의식할 필요는 없고, A원자에 대해서는 격자정수 $\sqrt{2}$ a의 격자정수, 즉 α 부격자의 단순한 공공기구에 의한 확산을 생각하면 된다. 2차원 정방격자의 상관계수(f_A)는 계산되어 있으며, 또한, B원자도 「Six Jump Cycle」에 관계되는 2개가 서로 위치를 교환하기 때문에, 그것에 대한 확산도 생각할 필요가 있다. 그 상관계수(f_B)의 계산은 귀찮은 일이지만, 정확한 값을 얻을 수 있다[13]. 이상, α 부격자의 공공(농도 $C_{v\alpha}$)에 의한 cycle을 생각하였지만, 같은 방법으로 β 부격자의 공공(농도 $C_{v\beta}$)에 의한 cycle의 기여를 고려하면, A, B 양원자의 확산계수 D_A, D_B는 이하와 같이 나타내어진다.

$$D_A = \frac{1}{2} v^{\alpha} C_{v\alpha} a^2 f_A + v^{\beta} C_{v\beta} a^2 f_B \quad (4)$$

$$D_B = \frac{1}{2} v^{\beta} C_{v\beta} a^2 f_A + v^{\alpha} C_{v\alpha} a^2 f_B \quad (5)$$

위의 식으로부터, 2개의 확산계수의 비를 계산할 수 있다.

Elcock과 McCombie[11], Elcock[14]은 단순입방격자를 갖는 AB 규칙합금에 대해서, 또, Wynblatt [15]는 B2(CsCl)형 합금에 대해서, 이 기구를 상세하게 검토하였다. 특히, AgMg[16-17], AuZn[18], AuCd[19-20] 등 여러 종류의 금속간화합물에 대한 확산의 실험결과를 보고한 논문에서도 SJVC는 유력한 확산기구로서 논의되었다.

Elcock과 McCombie[11]및 Arita et al.[21]에 의하면, 2가지 종류의 구성원자의 확산계수의 비는,

$$1/2 \leqq D_A / D_B \leqq 2 \quad (6)$$

이다. B2형 구조의 여러 가지 금속간화합물에 대한 확산계수의 실험치의 대부분은 이러한 관계를 만족하고 있으며, SJVC가 실제로 발생하는 기구라는 것을 주장하는 근거의 하나로 되어 있다.

5.3.2 제2근접[next-nearest-neighbor(nnn)]공공 jump 기구

제2근접[next-nearest-neighbor(nnn)]공공 jump 기구는, 그림 12(b)에 나타낸 것과 같이 1회의 nnn jump로 α 위치의 단일 공공은 동일한 부격자 위의 β 위치의 원자와 위치 교환하기 때문에, 규칙구조를 흐트러트리지 않고 확산이 진행될 수 있다. 그러나, Wynblatt et al.[15]에 의한 nnn jump의 energy는, SJVC기구의 nn jump에 의한 규칙구조의 흐트러짐에 의한 energy 증가보다 상당히 큰 점으로부터 SJVC 기구에 비하여 불리하다고 지적되고 있다.

5.3.3 Triple Defect (TD) 기구

B2형 금속간화합물 AB에서 화학양론조성으로부터 벗어났을 때의 결함형성거동은 비대칭적이며, A-rich의 경우에는 anti-structure atoms가, A 부족의 경우에는 공공이 형성된다. 2개의 공공(V_α)과 1개의 anti-structure atoms(A_β)가 근접하여 배치하고 있는 결함을 triple defect(TD)라고 부른다. Stolwijk et al.[12]은 이 결함의 확산에 대한 기여를 검토하여, Six Jump Vacancy Cycle 기구를 대신하는 것으로서 triple defect 기구를 제안하였다. 이하에 이 기구에 대하여 설명하겠다. 우선, 완전하게 규칙화된 B2형 결정에서, 최인접 위치에 있는 복수공공(V_α-V_β의 쌍)을 생각해 보자. 그림 14은 이것을 2차원적으로 나타낸 것이다. 「B원자는 α 부격자점을 절대로 점유하지 않는다」라는 입장에서, B원자는 직접 제2인접위치로 뛰어올라 간다라고 가정하자. 4개의 A원자 중에서 1개가 부족하기 때문에, 이 jump는 그렇지 않은 경우에 비하여 쉽게 진행할 것이다. 이 jump의 빈도를 W_B^{11}이라고 하자. 그러나, A원자는

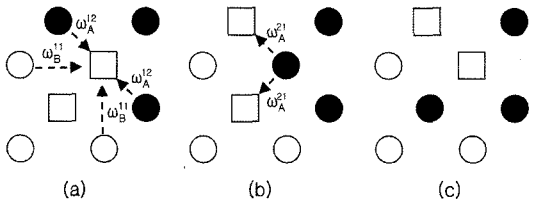


그림 14. Triple Defect 기구. A원자 ●는, B원자가 점유하여야 할 위치에 들어가 anti-site atom이 되지만, B원자 ○는, 항상 자신의 부격자 내에 위치하도록 jump한다. (b)의 위치가 triple defect이다.

α, β 중에서 어느 하나의 부격자점을 점유할 수 있기 때문에, 그림 14(a)에서 W_A^{12}의 빈도로 V_β와 교환하여, (b)와 같이 된다. 이와 같은, 2개의 V_α가 제2 인접위치에 있으며, 그 주변에 A의 antistructure atom (A_β)이 있는 상태가 「triple defect」이다. Wynblatt는 AgMg에 대해서 이와 같은 상태가 energy적으로도 상당히 안정하다고 보고하였다. 그러면, 그림 14(b)의 상태로부터 antistructure atom인 A원자가 재차 자신들이 속하여 있는 β 부격자점으로 jump(빈도 W_A^{21})하면, 그림 14(c)와 같은 배치로 된다.

이와 같이 하여, 복수공공 → triple defect → 복수공공으로 배치를 교환하면서 원자배열의 규칙성을 흐트러트리지 않고 A, B 원자의 장거리확산이 일어나게 된다. Bakker et al.[22]는 이 triple defect 기구에 대한 상관계수를 계산하여 면밀히 검토를 하였으며, B2형 금속간화합물의 확산기구로서의 중요성을 강조하였다.

5.3.4 Anti-structure bridge 기구

그림 12(d)에 Anti-structure bridge(ASB)기구를 나타내었다. 이 기구는, 비화학양론조성과 같이 $A_{a\text{-}s}$가 안정하게 존재하는 경우에는, 마치 $A_{a\text{-}s}$가 확산 jump의 교두보 역할을 하며, 이것을 이용하여 공공이 자유롭게 이동할 수 있다. 예를 들면, α 위치에 존재하는 공공이 원자와 nn jump에 의해 위치를 교환한 후, 특히 β의 $A_{a\text{-}s}$와 위치를 교환한 경우, 공공은 α 위치에서 β 위치로 1개의 nnn jump를 하는 것과 같게 된다. 특히, 그 공공은 β 위치에서 γ 위치로 이동[n4(next-next-nearest-neighbor) jump와 동일]도 가능하며, 지속적으로 교량과 같이 $A_{a\text{-}s}$가 연결되면, 장거리에 걸친 jump도 가능하게 된다. 이 기구는 화학양론조성으로부터의 편차가 클수록 기여도가 크게 되며, 한편, 화학양론조성이라고 하여도 확산연구가 진행되는 비교적 높은 온도에서는 규칙도가 어느 정도 저하하는 경우가 많으며, 이 기구가 작용하고 있다고 생각할 수 있다.

5.3.5 그 밖의 확산기구

완전하게 규칙화 된 B2형 금속간화합물에서 단일 공공만이 존재하는 경우에는, Six jump cycle이 공공의 이동경로로서 가장 일어나기 쉬운 과정이다. 따라서, Six Jump Vacancy Cycle 기구는, 기본과정인 단일 cycle에서 규칙도의 저하와 회복이 일어난다고 하는 입장에서 제안된 것이다. 이것에 대하여, Kikuchi와 Sato[23]는 Path-Probability Method에 의해 규칙합금의 확산을 논하였다. 이것은 결정중의 어디에선가 규칙도의 저하를 가져오는 jump가 발생하며, 다른 장소에서는 역방향의 jump가 발생하여 전체적으로 규칙도가 평형값을 유지한다고 하는 통계역학적인 입장에서 제안된 것이다. Kikuchi와 Sato의 계산결과는 Monte Carlo법에 의한 simulation 실험의 결과와 비교한 보고도 있다[24].

6. Creep 저항

그림 15에 γ'(Ni_3Al)과 β(NiAl)의 creep 저항을 비교한 값을 나타내었다. 또, 이 그림에는 B2 구조로부터 유도된 Heusler형 결정구조($L2_1$)를 갖는 β' (Ni_2TiAl)의 값도 나타내었다. 그래프로부터 creep 강도는 β(NiAl)보다 γ'(Ni_3Al)이 우수하다는 것을 알 수 있다. γ'(Ni_3Al)은 여러 가지 원소를 고용할 수 있는 것이 특징이라고 말할 수 있다. 제3원소의 고용에 의해 creep 강도는 크게 증가한다. β(NiAl)에 대한 고온강도나 creep 저항에 관한 데이터는 적지만 제3원소의 첨가는 이러한 성질을 개선하는 유효한 수단일 것이다. 제3원소로서 Ti를 첨가하면 결정구조도 Heusler형인 규칙배열로 변하지만, β' (Ni_2TiAl)의 creep 저항은 γ'(Ni_3Al)의 creep 저항과 같은 정도로 증가하는 것을 그래프로부터 알 수 있다.

7. 제3원소 첨가의 효과

제3원소가 Ni site로 치환할지 Al site로 치환할지

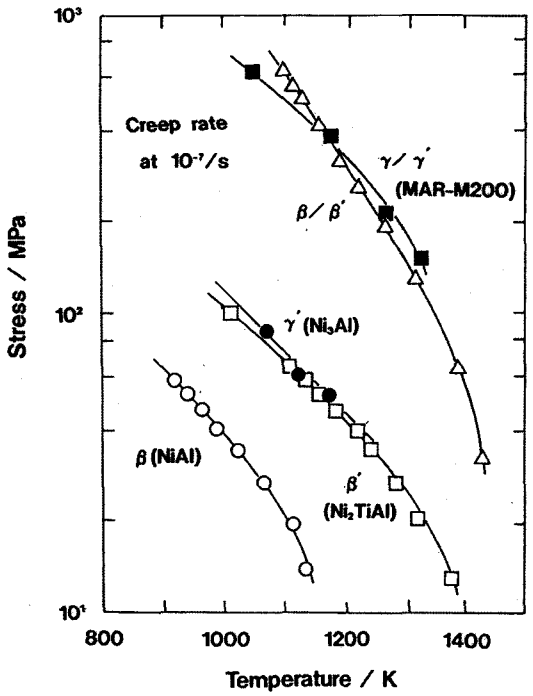


그림 15. 각종의 단상 금속간화합물 및 복합조직합금의 일정 creep 속도에서의 응력과 온도와의 관계.

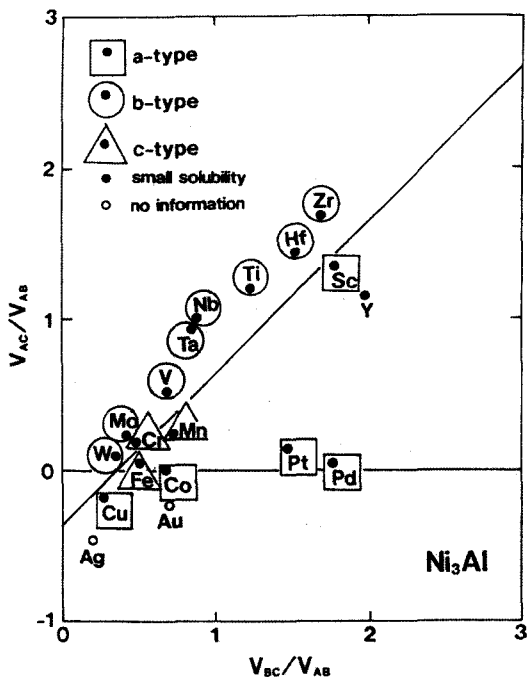


그림 16. Ni_3Al의 제3원소 치환거동.

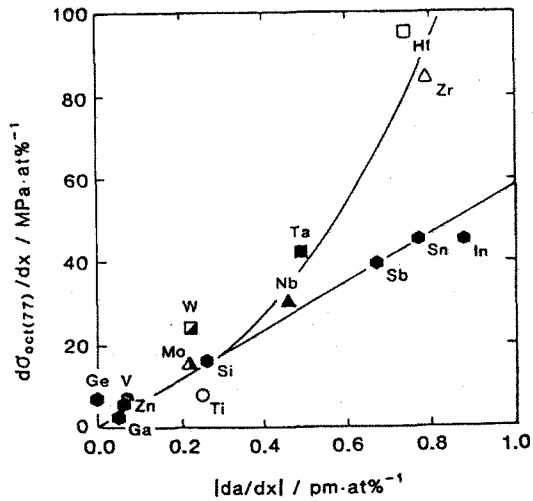


그림 17. Ni_3Al의 제3원소치환에 의한 고용강화.

혹은 양site로 치환할지에 의해서 화합물의 각종 성질에 미치는 첨가원소의 영향은 크다. 치환거동은 어느 정도 예측할 수가 있는데, 그림 16에 나타낸 것과 같이 Ni_3Al에 대한 첨가원소의 치환 site는 사선의 상하로 나눌 수 있다. 여기에서 원소기호를 ○로 표시한 것은 Al site 치환, △은 양 site 치환, □은 Ni site 치환 원소인 것이 실험에 의해 확인되었다. 특히, 모든 B족 원소는 사선의 위쪽에 위치하며 Al site로 치환되는 것을 실험을 통하여 확인하였다.

NiAl의 치환거동은 구체적으로 조사되어 있지 않지만, 그림 16의 치환 site를 구분하는 사선의 위치가 조금 위쪽으로 이동된 것이라고 예측할 수 있다. 즉, Ni site로 치환하는 천이금속 원소의 종류가 증가하게 된다. 그러나, B족 원소가 Al site로 치환하는 것에는 변화가 없다. 특히, 조성이 화학양론조성에서 비화학양론조성으로, 또 제4원소가 첨가되기도 한다면 치환거동이 변화할 가능성이 높아진다는 것을 지적하고 싶다.

첨가원소의 고용에 의해 금속의 고용강화가 일어나는 것은 잘 알려져 있지만, 금속간화합물도 제3원소의 고용에 의해 강도가 증가한다. 그림 17에는 Ni_3Al의 각종 첨가원소의 고용강화량을 나타내었다. 횡축은 단위량의 용질원소를 첨가했을 때의 격자상수 변화율이며, 종축은 그 때의 강화량이다. 그림 18에는 NiAl의 Ni을 Fe나 Co로 치환했을 때와 FeAl이나 CoAl의 Fe나 Co를 Ni로 치환했을 때의 고용강

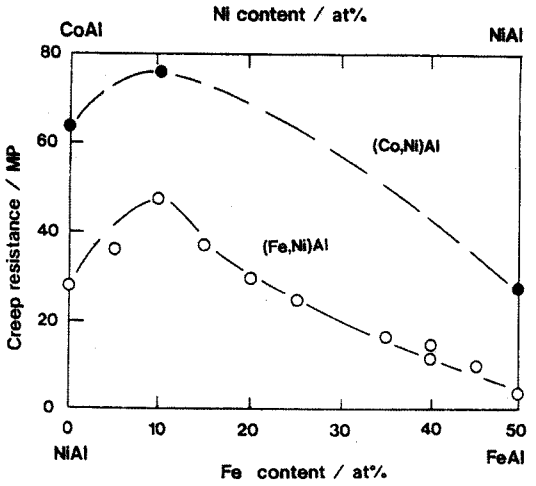


그림 18. NiAl-CoAl 및 NiAl-FeAl의 β고용체에 대한 creep 저항의 조성의존성.

화의 정도를 나타내었다. 특히, NiAl과 FeAl 및 CoAl은 서로 전율고용하는 화합물이라는 것은 나중에 나타내는 Ni-Al-Fe 3원계 상태도와 같다.

8. 결 론

이상, 금속간화합물의 여러 가지 성질에 대하여 살펴보았다.

본 기술해설에서 기술한 금속간화합물도 각각의 장·단점이 있다. 따라서, 여러 종류의 금속간화합물에 대하여 각각의 특징을 살릴 수 있는 제작방법과 용도·사용방법이 고안되어야 한다고 생각한다.

참고문헌

1. R. McCallum : Superalloys/Sorce Book, Ed. by M. J. Donachie, Jr., ASM, Ohio (1984) 286.
2. S. H. Kim, M. H. Oh, and D. M. Wee : J. Kor. Inst. Met & Mater., **41** (2003) 147.
3. S. H. Song, S. H. Kim, M. H. Oh, and D. M. Wee : J. Kor. Inst. Met & Mater., **41** (2003) 813.
4. S. H. Kim, M. H. Oh D. M. Wee, K. S. Kishida, and T. Y. Hirano : J. Kor. Inst. Met & Mater., **42** (2004) 160.
5. I. S. Jung, H. S. Jang, M. H. Oh, and D. M. Wee : J. Kor. Inst. Met & Mater., **38** (2000) 1047.
6. I. S. Jung, M. H. Oh, and D. M. Wee : J. Kor. Inst. Met & Mater., **40** (2002) 277.
7. G. Sauthoff : Z. Metallkunde., **80** (1989) 337.
8. G. Sauthoff : Ordered Intermetallics-Physical Metallurgy and Mechanical Behaviour, ed. by C. T. Liu, R. W. Cahn and G. Sauthoff, NATO ASI Series E, Kluwer Academic Pub., Dordrecht, **213** (1992) 525.
9. M. V. Nathal, J. D. diaz, and R. V. Miner : High Temperature Ordered Intermetallic Alloys III, ed. by C. T. Liu, A. I. Taub, N. S. Stoloff and C. C. Koch : MRS Sympo. Proc., **133** (1989) 269.
10. A. B. Kuper, D. Lazarus, J. R. Manning, and C. T. TomiZuka : Phys. Rev., **104** (1956) 1536.
11. E. W. Elcock and C. W. McCombie : Phys. Rev., **109** (1958) 605.
12. N. A. Stolwijk, M. van Gend, and H. Bakker : Phil. Mag., **A42** (1980) 783.
13. M. Arita, M. Koiwa, and S. Ishioka : Trans. JIM, **29** (1988) 439.
14. E. W. Elcock : Proc. Phys., London, **73** (1959) 250.
15. P. Wynblatt : Acta Metall., **15** (1967) 1453.
16. H. A. Domian and H. I. Aaronson : Trans. AIME, 230 (1964) 44; Diffusion in Body-Centered Cubic Metals, Amer. Soc. Metals, Ohio, USA (1965) 209.
17. W. C. Hagel and J. H. Westbrook : Trans. AIME, **221** (1961) 951.
18. D. Gupta and D. S. Lieberman : Phys. Rev., B, **4** (1971) 1070.
19. H. B. Huntington, N. C. Miller, and V. Nerses : Acta Metall., **9** (1961) 749.
20. D. Gupta, D. Lazarus, and D. S. Lieberman : Phys. Rev., **153** (1967) 863.
21. M. Arita, M. Koiwa, and S. Ishioka : Acta Metall., **37** (1989) 1363.
22. H. Bakker, N. A. Stolwijk, and M. A. Hoetjes-Eijkel : Phil. Mag. A, **43** (1981) 251.
23. R. Kikuchi and H. Sato : J. Chem. Phys., **51** (1969) 161 ; **53** (1970) 2702 ; **57** (1972) 4962.
24. H. Bakker, N. A. Stolwijk, L. Van der Meij, and T. J. Zuurendonk : Nucl. Metall., **20** (1976) 96.