

(Ti-8.5 at.% Al)합금중의 상호확산에 관한 연구

이 성 열* · 김 진 한**

A study on the Interdiffusion of (Ti-8.5 at. % Al) Alloy

Lee Sung-Yul , Kim Jin-Han

Abstract

Interdiffusion coefficient in the β phase of dilute Al concentration of (Ti-Al) alloy has been measured by Matano's method in the temperature range 1323K to 1823K with (pure Ti)-(Ti-8.5 at. % Al) couples. The impurity diffusion coefficient of Al, $\tilde{D}_{N_{Al} \rightarrow 0}$ has been determined by extrapolating concentration dependence of the interdiffusion coefficient to the infinite dilution of solute Al. In the whole temperature range, $\tilde{D}_{N_{Al} \rightarrow 0}$ is less than the self-diffusion coefficient in β -Ti. The Arrhenius plot of $\tilde{D}_{N_{Al} \rightarrow 0}$ also indicates an upward curvature, as in the case of self-diffusion and impurity diffusion for other elements in β -Ti.

The reason of the curved Arrhenius plot has been explained by the mechanism of phonon-assisted diffusion jumps via monovacancies. The formation enthalpy of monovacancies in β -Ti has been determined as $139 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, which is not affected by the kinds of diffusion atom. The migration enthalpy of Al atoms has been also determined by the the method shown by the present authors and related co-workers. In case of Al diffusion in β -Ti, it has been shown that the size of diffusion atom is dominant effect and relates to the migration enthalpy.

1. 서 론

Ti합금은 결정구조에 근거하여 조밀육방격자(hcp)의 α 형 Ti합금, 체심입방격자(bcc)의

* 한국해양대학교 이공대학 재료공학과 조교수

** 부산지방중소기업청 조선기자재 시험연구센터 실장

β 형 Ti합금, α 상과 β 상이 기계적으로 혼합된 ($\alpha+\beta$)형 Ti합금으로 분류하고 있다. α 형 Ti합금은 slip계가 제한되므로 소성가공성이 결여되는 반면에 인성이 우수하다. β 형 Ti합금은 체심입방격자의 특징인 다종의 슬립계가 작용하므로 소성가공성이 우수한 잇점이 있으며, Quenching 과정에서 Martensite변태가 발생하므로 열처리에 의한 강화효과도 얻을 수 있다. 그러나 β 형 Ti합금의 Quenching 또는 Aging 열처리과정에서 기지내에 ω 상이 형성하는 경우도 있으며, ω 상의 석출량이 증가하면 신율이 거의 0(zero) %가 되어 재료가 매우 취약하게 되는 단점이 있다.⁽¹⁾

α 형과 β 형의 장단점을 보완한 것이 ($\alpha+\beta$)형 Ti합금이며, 일반적으로 강도와 인성이 동시에 우수하여 널리 사용되고 있다. Ti합금 중에서 가장 많이 사용되고 있는 (Ti-6Al-4V)합금은 대표적인 Ti합금이다. 특히, Ti합금중에 Al첨가는 α 상 안정화효과뿐만 아니라 β 형 Ti 합금에 대한 ω 상 형성 억제효과도 발휘하는 것으로 보고 되고 있다.⁽²⁾

한편, 더우기, β 형 Ti합금으로 부터의 ω 상 석출원인으로서 위와 같은 체심입방격자의 구조적 불안정성을 적용하고 있다. Cook 및 de Fontaine 등⁽³⁻⁸⁾에 의하면, 체심입방격자 결정구조 중에서 격자면진동에 의하여 발생하는 탄성적자유에너지가 ω 상의 육방정 결정구조의 탄성적자유에너지보다 높은 상태이므로 체심입방격자결정내의 원자가 집단적으로 이동하여 육방정 결정구조를 갖는 ω 상이 형성될 수 있다. 따라서 체심입방격자구조인 β 형 (Ti-Al)합금중의 개별적인 원자이동인 확산과 격자면진동에 의한 집단적인 원자이동과의 연관성을 조사할 필요가 있다.

일반적으로, 금속중의 확산은 공격자점과 이에 최근접격자점에 위치하는 원자와의 위치 교환으로 원자가 개별적으로 이동한다고 하는 공공기구가 적용되며 확산계수의 온도의존성을 나타내는 Arrhenius plot 가 직선성을 나타낸다.

그러나 체심입방격자 β -Ti 중의 동위원소 Ti^{41} 를 사용한 자기확산계수의 온도의존성을 나타내기 위한 Arrhenius plot결과에 의하면^(9,10), 위로 오목한 형태의 곡선성을 나타내는 anomalous 확산현상이 나타나고 있다. 이의 원인에 대하여 단공공기구의 확산외에 다른 인자에 의한 원자이동작용도 동시에 기여하기 때문이라고 생각하여 다음과 같은 모델이 제시되어 왔다.

- ① 저온영역에서 입계확산의 기여
- ② 확산실험을 하는 과정에서 승온에 따른 $\alpha \rightarrow \beta$ 변태가 필연적으로 수반되므로 이에 따라 전위가 도입되고, 저온영역에서 전위에 의한 확산이 기여⁽¹¹⁾
- ③ Ti는 산소, 질소등과 반응성이 크므로 산소 등의 불순물과 강하게 결합하여 발생될 수 있는 과잉공공의 영향⁽¹²⁾
- ④ 고온영역에서 발생될 수 있는 복공공에 의한 원자확산⁽¹⁰⁾

- ⑤ 체심입방격자 결정중의 가상적인 ω embryo 형성에 수반되는 원자이동의 기여^(13,14)
- ⑥ phonon의 작용에 의한 격자면상의 원자 위치변동의 효과가 단공공기구의 확산에 미치는 영향⁽⁹⁾

이들의 인자중에서 ①~③의 인자에 대하여 부정적인 견해의 실험결과가 보고되어 있다^(15,18).

Murdock 등⁽¹⁰⁾은 β -Ti 중의 자기확산계수를 측정하였으며, 자기확산계수의 Arrhenius plot의 곡선성을 설명하기 위하여 위의 ④ 인자의 영향을 제시하였다.

Sanchez 와 de Fontaine^(13,14)는 Cook 및 de Fontaine 등^(3,8)이 제시한 체심입방격자 결정중 격자면진동으로 ω 상이 형성될 수 있음에 착안하여 위의 ⑤ 인자의 영향을 고려하였다. 즉, 체심입방격자로 부터의 ω 상 형성은 격자면진동에 의한 원자이동과정이므로 일반적인 단공공에 의한 원자확산기구의 원자이동을 보다 용이하게 한다. 그리고 체심입방격자 결정내에 가상적으로 존재할 수 있는 ω 상 즉 ω embryo의 양은 온도에 의존하며, 저온일수록 증가한다고 가정하여 β -Ti 중의 자기확산계수⁽¹⁹⁾에 대한 Arrhenius plot의 곡선성을 설명하였다. 그러나 Sanchez 와 de Fontaine가 제시한 원자확산의 모델의 경우, 체심입방격자 결정중의 ω embryo형성에 관한 실험적인 입증증거가 없는 가설에 불과하다. 한편, 체심입방격자의 결정내에는 격자면이 실제적으로 이동되고 있음을 입증하는 실험결과가 아래와 같이 보고되고 있다.

Petry 등⁽²⁰⁾은 체심입방격자인 β -Ti, β -Zr, β -Hf의 단결정을 사용한 중성자 비탄성 산란실험법으로 격자면 진동의 에너지를 양자화한 phonon의 에너지를 측정하여 격자면의 존재위치를 평가하였다. Petry 등에 의하면, 종음향파(Longitudinal Acoustic, 이하 LA로 표시함) LA $\frac{1}{2}$ [111] phonon의 분산곡선중에서 LA $\frac{3}{2}$ [111] phonon의 진동수가 현저하게 감소되고 있는 softening(완화)현상이 발생하고 있다. 또한, 횡음향파(Transverse Acoustic) TA $\frac{1}{2}$ [110] phonon의 softening도 발생되고 있다. 이러한 phonon의 soften 현상은 phonon의 작용으로 체심입방격자의 (111)면 위치가 이동함을 의미한다.

Köhler와 Herzig⁽⁹⁾은 β -Ti중의 자기확산계수를 다시 측정하여 자기확산계수의 Arrhenius plot가 위로 오목한 형태의 온도의존성을 표시한 원인에 대하여, Petry 등의 연구결과를 바탕으로 한 위의 ⑥ 인자의 영향을 고려하여 해석하였다.

더구나 Mo, Nb 등을 비롯한 대부분의 체심입방격자를 갖는 금속의 자기확산계수에 대한 곡선성의 Arrhenius plot도 이들 금속에 관한 LA $\frac{3}{2}$ [111] phonon softening 과 상관관계가 있는 것으로 해석하고 있다⁽⁹⁾. 따라서 β -Ti중의 원자확산은 phonon의 softening으로 표시된 바와 같이, 체심입방격자의 구조적 불안정성에 의한 격자면의 위치변위에 수반된 원자이동이 단공공기구에 의한 원자확산에 기여한다고 하는 위의 ⑥ 인자의 영향을 고려한 확산기구가 가장 설득력이 있는 것으로 취급되고 있다.

한편, β -Ti중의 불순물확산에 관한 현재까지의 연구결과에 의하면, Fe, Co 등의 천이

금속원자에 관한 불순물확산계수의 Arrhenius plot도 곡선성을 나타내며 이에 대한 원인으로서는 고온영역에서 복공공에 의한 확산이 단공공확산기구에 기여하는 위의 ④ 인자로서 해석한 바가 있다⁽²¹⁾.

최근에는 원소 주기율표의 Ib족에 속하는 Cu⁽²²⁾, Ag⁽²²⁾ 및 Au⁽²³⁾, IIIb족에 속하는 Ga⁽²⁴⁾ 및 In⁽²⁴⁾, IVa족에 속하는 Zr⁽²⁸⁾, IVb족에 속하는 Si⁽²⁵⁾, Ge⁽²⁵⁾ 및 Sn^(25,29), 천이금속인 Cr⁽²⁶⁾, Pd⁽²⁶⁾ 및 W⁽²⁷⁾에 관한 β -Ti중의 불순물확산의 연구가 행하여져 왔다. 이들 원소들에 대한 β -Ti중 확산계수의 온도의존성을 나타내는 Arrhenius plot도 곡선성을 나타내고 있으며, β -Ti중 자기확산계수와 같이 위의 ⑥ 인자의 영향을 고려한 확산기구를 적용하여 해석하고 있다. 더구나, β -Ti중의 각각의 원자에 대한 확산계수의 온도의존성을 Arrhenius plot하여 얻어진 곡선은 그 직선성으로부터 편기되는 정도가 각 원소마다 다르게 평가되었다.

일반적으로 순금속중의 불순물 확산계수를 결정하는 실험법으로써 동위원소를 소량도 포함하여 확산열처리한 후, 확산거리에 따른 동위원소의 방사선강도를 측정하고 이들의 관계로부터 확산계수를 결정한다. 그러나 Al의 동위원소인 Al²⁶은 반감기가 약 74만년 이므로 특수한 경우를 제외하고는 Al의 동위원소를 거의 사용하지 않고 있다. 따라서 β -Ti중 Al원자의 확산계수를 결정하는 실험방법으로써 상호확산법을 채택하는 것은 매우 효과적이다. Araki 등⁽³⁰⁾은 1223 - 1573K의 확산온도범위에서 상호확산법으로 β -Ti중 Al원자의 확산계수를 결정하였으나, 고온영역에서의 확산실험을 실시하지 않았기 때문에 확산계수의 온도의존성을 직선성의 Arrhenius plot로 표시하였다. 그러나 곡선성의 Arrhenius plot로도 표시될 수 있음을 부정하지 않고 있다.

따라서 본 연구에서는 1323 - 1823K의 고온의 온도범위에서 (순Ti)-(Ti-8.5 at. %Al)의 상호확산쌍을 사용한 상호확산법으로 (Ti-Al)합금의 상호확산계수를 측정하고, 상호확산계수의 농도의존성으로부터 β -Ti중 Al원자에 대한 불순물 확산계수를 결정하였다. 본 연구를 통하여 Ti의 원자직경과 크기가 비슷한 Al원자에 관한 β -Ti중의 확산거동을 조사함으로써 β -Ti중의 Al의 확산과 β -Ti 합금중 Al첨가에 따른 ω 상 형성의 억제효과와의 연관성도 규명하고자 한다.

2. 실험 방법

순 Ti 시료는 일본 Kobe Steel Ltd. 사제의 직경 160mm 환봉으로부터 직경 12mm의 환봉으로 기계가공한 재료를 사용하였다. 화학성분중 중요한 불순물의 함량은 Fe : 460 ppm, N : 30 ppm, O : 300 ppm 이다. 환봉의 Ti 시료를 (90% H₂O₂ + 10% HF)용액중에 화학연마한 후 흐르는 물로 세정하였다. 결정립조대화를 위하여 순 Ti를 1373K에서

48h 동안 열처리하였으며, 얻어진 결정립의 평균입자크기는 3mm 이상이었다. 이때 열처리에 의한 시료의 손상을 방지하기 위하여 다음과 같은 방법을 채택하였다. Ti 환봉시료의 양단에 알루미늄(순도 99%) 링을 끼운채로 석영관내에 장입한 후, ($10^5 \sim 10^6$) Torr의 진공으로 배기한 다음, 고순도아르곤가스를 취입한 상태로 석영관을 가스절단기로 봉입절단하였다. 만일 Ti 환봉시료의 양단에 알루미늄링을 체결하지 않은채로 불활성가스분위기의 석영관중에 봉입하여 열처리하면, Ti와 석영관과의 접촉부분에는 화학반응이 발생하여 석영관으로부터 Si 및 O 성분이 Ti중으로 유입되고 순 Ti 시료가 손상된다.

결정립조대화 처리한 순 Ti 환봉으로부터 두께 5mm의 원반형태로 절단한 시료를 연마 및 입자크기 $0.3 \mu\text{m}$ 의 알루미늄 정마까지하여 거울면과 같은 편평한 평면을 얻었다.

(Ti-8.5 at. % Al) 합금은 순 Ti와 순도 99.99%의 Al을 각각 평량한 후, 아르곤아크 용해하여 button 형태로 제작하였다. 합금제작시에 균질화된 합금을 얻기 위하여 아르곤아크 용해를 여러번 반복하였다. 얻어진 button 형태의 시료를 절단한 후, 보트형태의 수냉 Cu주형을 사용한 아르곤아크 용해에 의하여 최종적으로 직경 약 10mm, 길이 80mm의 환봉형태로 제작하였다. 합금의 시료도 순 Ti 시료와 똑같은 방법으로 결정립조대화 처리를 하였으며, 연마 및 정마하여 평면의 원반형태의 시료를 얻었다.

원반형태의 순 Ti 시료와 (Ti-Al) 합금이 가접합된 상태인 상호확산쌍의 시편을 제작하기 위하여, 나사구멍이 뚫어져 있는 스테인레스강제의 시료접합용 홀더속에 정마된 평면이 서로 마주 보도록 순 Ti 과 (Ti-Al) 합금시료를 넣은 다음 볼트로써 압착고정시켰다. 상호확산쌍의 시료접합면 사이에는 Kirkendall marker로서 입경 $3 \mu\text{m}$ 의 알루미늄 입자를 삽입하였다. marker면에 대한 수직방향은 원자의 확산방향이 되므로 확산열처리후의 확산 거리에 따른 농도측정시 확산방향의 결정에 기준이 되는 역할도 한다.

상호확산쌍 제작을 위하여 시료접합용 홀더를 1073K에서 고순도아르곤 분위기중 1h 동안 가열하여 가접된 상태의 상호확산쌍을 제작하였다. 이때 시료의 산화를 방지하고 양호한 접합상태를 얻기 위하여, 시료의 주변을 바나듐박막으로 일단 둘러싼 후, 그 위에 스폰지형태의 Ti로 채차 둘러 쌓음으로써 바나듐 및 Ti는 열처리분위기중의 산소 및 질소를 최대한 제거하기 위한 Getter의 역할을 하도록 하였다.

상호확산쌍을 내경 13mm의 알루미늄튜브중에 넣은 후, 이를 다시 석영관중에 넣고 ($10^5 \sim 10^6$) Torr의 진공으로 배기한 다음 고순도아르곤가스를 취입한 상태로 석영관을 봉입절단하였다.

확산열처리는 1323~1823K의 온도범위에서 50K의 각각의 확산온도에서 초기 상태의 약 $10 \mu\text{m}$ 의 확산거리가 무시될 수 있도록 하기 위하여 최저 3.6ks에서 부터 최고 691ks동안 유지하여 확산 열처리하였다. 특히 1673K 이상의 온도범위에서는 시료가 들어가 있는 알루미늄튜브를 이중의 석영관으로 봉입하였고, 내부석영관과 외부석영관사이에는 적당한 압력의 아르곤가스로 충전시켜서 석영관의 열변형에 의한 파열을 방지하였다. 확산

온도의 조절범위는 1323~1623K에서 $\pm 1K$, 1673~1823K에서는 $\pm 3K$ 이었다. 확산이 끝난 상호확산쌍은 확산방향으로 평행하게 절단한 후, 절단면을 정마하여 확산거리에 따른 농도변화를 측정하기 위하여 Shimadzu사제 모델 ARL-II의 Electron Probe Microanalyzer (일본 도호쿠대학 금속재료계열 협조)를 사용하여 X선 분석을 하였다. 한편, Ti합금중의 Al-K α 선 강도는 Al농도에 거의 직선적으로 비례하는 것으로 나타났다.

3. 실험 결과

Fig. 1은 (순Ti)-(Ti-8.5 at. % Al)로 접합된 상호확산쌍을 1523K에서 41.4ks동안 확산 열처리한 시료의 확산거리에 따른 Al-K α 선 강도곡선을 표시하고 있다. Ti-Al합금의 Al농도와 Al-K α 선 강도와와의 관계를 이용하여 Fig. 1을 확산거리에 따른 농도분포 곡선으로 변환시킨 다음, 식(1)로 주어지는 Matano법을 적용시켜 수치계산법으로 각각의 농도에 대한 상호확산계수를 구할 수 있다.

$$\tilde{D}(C) = -\frac{1}{2t} \left(\frac{\partial X}{\partial C} \right)_C \int_{C=C_0}^{C=C} X dC \quad (1)$$

여기서, $\tilde{D}(C)$ 는 농도가 C인 합금의 상호확산계수, C는 Al의 at. %, X는 Matano면 위치로부터의 거리, C_0 는 Matano면위치에 대한 농도이다.

각각의 확산조건에 대한 확산거리-농도곡선을 식(1)에 적용하여 결정된 각 농도에서의 상호확산계수를 Fig. 2에 표시하였다. Fig. 2에 의하면 각각의 확산온도에서 상호확산계수의 상용대수값 $\log_{10} \tilde{D}(C)$ 는 농도 C에 거의 직선적으로 비례하므로, Al 농도 8 at. % 범위내에서 상호확산계수의 농도의존성은 식(2)로 표시할 수 있다.

$$\tilde{D}(C) = \tilde{D}(0) \exp(\hat{b}C) \quad (2)$$

한편, Darken의 관계식에 의하여, (Ti- 8.5 at. %Al) 합금중의 상호확산계수는 Al 및 Ti 성분내 대한 각각의 Tracer확산계수와 식(3)으로 관계되어진다.

$$\tilde{D}(N_{Al}) = [D_{Ti}^* N_{Al} + D_{Al}^* (1 - N_{Al})] \cdot \left(1 + \frac{d \ln \gamma_{Al}}{d \ln N_{Al}} \right) \quad (3)$$

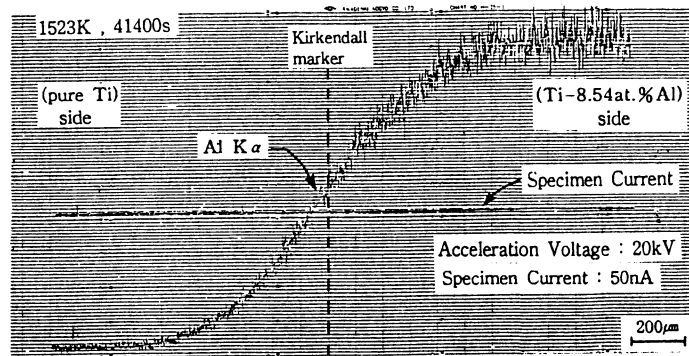


Fig. 1 Profile of the Al-K α intensity in the (Ti)-(Ti-8.5 at. % Al) interdiffusion couple heat-treated at 1523K during 41.4 ks.

여기서, N_{Al} 은 Al 성분의 몰분율로서, $N_{Al} = (\text{Al의 at. \%})/100$ 이고, D_{Al}^* 및 D_{Ti}^* 는 농도 N_{Al} 인 합금중의 Al 및 Ti 성분에 대한 각각의 Tracer 확산계수이다. 한편, $(1 + d \ln \gamma_{Al} / d \ln N_{Al})$ 는 열역학적인자이다.

식 (3)에서 용질농도를 무한희석 즉 $N_{Al} \rightarrow 0$ 인 경우에는 열역학적인자가 $(1 + d \ln \gamma_{Al} / d \ln N_{Al}) \rightarrow 0$ 이 되므로 상호확산계수 $\tilde{D}(N_{Al} \rightarrow 0)$ 는 순 Ti중 Al에 대한 불순물확산계수 D_{Al}^* 로 취급할 수 있다. 따라서 각 확산온도에 대한 상호확산계수의 농도의존성을 표시한 Fig. 2로부터 Al 농도 0으로 외삽한 값인 식(2)의 $\tilde{D}(0)$ 은 순Ti중의 Al 불순물확산계수 D_{Al}^* 로서 간주할 수 있다. 이와 같은 방법으로 각각의 확산온도에서 순 β -Ti중의 Al 불순물확산계수 $\tilde{D}(0)$ (앞으로는 $\tilde{D}_{N_{Al} \rightarrow 0}$ 로 표시함)를 결정하였으며, 또한 상호확산계수의 촉진계수인 식(2)의 \tilde{b} 는 약 5 이며 본 연구의 조성범위에서는 온도의 영향을 받지 않는 것으로 나타났다.

본 연구 및 Araki 등⁽³⁰⁾의 상호확산법으로 결정된 β -Ti중의 Al 불순물확산계수의 온도의존성을 표시하기 위하여 Fig. 3과 같이 Arrhenius plot 하였다. Fig. 3에 나타난 바와 같이 본 연구에서 결정된 β -Ti중의 Al 불순물확산계수 $\tilde{D}_{N_{Al} \rightarrow 0}$ 는 Araki등이 결정한 값과 거의 일치하고 있으며, β -Ti중의 Al 불순물확산계수의 온도의존성을 나타내는 Arrhenius plot가 위로 오목한 형태의 곡선성을 나타내고 있다. 이와 같은 결과는 다른 원소들에 대한 β -Ti중의 불순물확산계수의 온도의존성과 동일한 경향을 나타내고 있다.⁽²²⁻³⁰⁾

한편, Köhler 와 Herzig⁽⁹⁾에 의하여 결정된 β -Ti중의 자기확산계수 D_{Ti}^* 의 Arrhenius plot도 Fig. 3에 함께 표시하였다. β -Ti의 모든 온도영역에서 $D_{Ti}^* > \tilde{D}_{N_{Al} \rightarrow 0}$ 이지만, 저온이 될 수록 $\tilde{D}_{N_{Al} \rightarrow 0}$ 가 D_{Ti}^* 에 비하여 더욱 감소되는 경향을 보이고 있다.

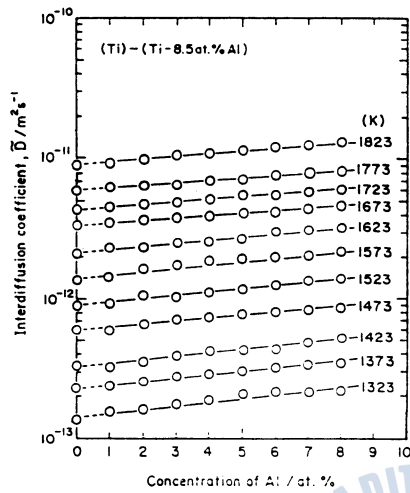


Fig. 2 Concentration dependence of the interdiffusion coefficients of (Ti)-8.5 at. % Al) alloy in the temperature range of 1323-1823K.

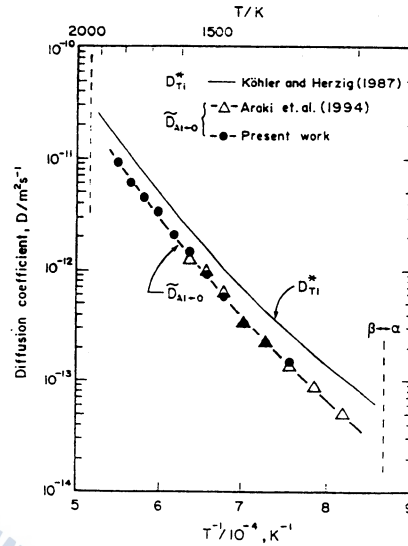


Fig. 3 Temperature dependence of the diffusion coefficients of Al in the β -Ti.

4.19 고찰

일반적으로 확산에 적용되는 원자이동기구는 다음과 같다. 즉, 격자점에 위치하는 확산 원자와 이것의 최근접격자점에 위치하는 공격자점이 상호위치 교환함으로써 원자가 이동되는 단공공에 의한 원자이동기구이다. 확산원자가 이동하기 위하여서는 다음과 같은 2가지의 조건이 구비되어야 한다. 즉, 확산원자의 최근접격자점에 공공이 생성하여야 하며, 최근접공격자점으로 이동하는 과정에서 주변의 다른 원자들에 의하여 공간적으로 구속되는 saddle point 상태를 극복하여야 한다. 여기에 필요한 최소한의 에너지가 확산을 위한 활성화 에너지이며, 이 값을 Gibbs 자유에너지 G^D 로 표시하면 식(4)와 같다.

$$G^D = G^F + G^M \quad (4)$$

여기서, G^F 와 G^M 은 각각 공공 1 mol 형성을 위한 자유에너지 및 1 mol의 원자이동을 위한 활성화 자유에너지이며, 확산온도 T 에 있어서 각각의 Gibbs 자유에너지는 엔탈피 H 와 엔트로피 S 에 관계되어 $G^M = H^M - S^M T$ 및 $G^F = H^F - S^F T$ 로 표시된다.

따라서 식(4)를 사용하면 단공공 확산기구가 적용되는 확산계수의 온도의존성은 식(5)과 같이 표시된다.

$$D = a^2 \nu f \exp\{(S^F + S^M)/R\} = D_0 \exp(-Q/RT) \quad (5)$$

여기서, a 는 격자상수, ν 는 확산원자의 평균진동수, f 는 상관계수이며 체심입방격자의 경우는 0.727이다. $D_0 = a^2 \nu f \exp\{(S^F + S^M)/R\}$ 로 관계되며 D_0 는 확산의 진동수항이라고 한다. $Q = H^F + H^M$ 로 표시되며 Q 는 확산을 위한 활성화 엔탈피이고, R 은 기체상수이다.

따라서 확산계수의 온도의존성을 표시하는 Arrhenius plot가 직선성을 나타내면, 식(5)을 적용하여 단공공에 의한 확산기구인 것으로 해석하고 있다.

그러나, 체심입방격자인 β -Ti 중의 자기확산계수^(9,10), β -Zr 중의 자기확산계수⁽¹⁵⁾를 Arrhenius plot한 결과에 의하면, 위로 오목한 형태의 곡선성을 나타내고 있으며 식(6)의 단공공의 확산기구를 적용할 수 없는 anomalous 확산거동을 표시하고 있다.

한편, 확산기구를 조사하는 다른 방법으로서 질량이 서로 다른 방사성 동위원소 α 및 β 를 동시에 확산시켜서, 각각의 추적자 확산계수와 질량간의 관계로부터 동위원소효과를 측정한다. 더구나 동위원소 효과는 식(6)과 같은 이론적인 관계로부터 확산기구를 규명할 수 있다⁽³¹⁾.

$$E = f_\alpha \Delta K \quad (6)$$

여기서, E 는 동위원소효과 계수, f_α 는 방사성동위원소 α 의 확산에 대한 상관계수로서 matrix 원자의 상관계수와 거의 같으며, 체심입방격자의 경우는 0.727이다. ΔK 는 확산원자가 갖는 전체 운동에너지중에서 공격자점위치로 이동하는 과정 중에 소비된 에너지를 비율로 나타내는 값이다.

Ti와 동일한 원소족에 속하는 Zr의 경우, β -Zr의 자기확산에 있어서 동위원소효과계수 E 에 미치는 온도의 영향에 의하면⁽¹⁵⁾, 베타 Zr의 용점부근에서는 $E=0.43$ 로 측정되어 α -Fe⁽³²⁾에 대한 값과 거의 일치하고 있으나, $\beta \leftrightarrow \alpha$ 부근의 저온에서는 $E=0.31$ 로 측정되므로 저온영역이 될 수록 확산원자가 saddle point를 보다 용이하게 벗어나는 것으로 나타나므로 이에 대한 원인을 다음과 같이 해석하고 있다. 즉, 저온이 될 수록 단공공 확산기구외의 다른 확산기구가 작용하는 효과가 증가하기 때문이며, Sanchez와 de Fontaine^(15,16)에 의하여 제시된 체심입방격자 결정중의 가상적인 ω embryo 형성에 수반

되는 원자이동의 기여를 적용하고 있다.

Köhler 와 Herzig⁽³³⁾는 체심입방격자에 있어서 phonon softening으로 나타나는 격자면상의 원자 위치 이동이 단공공기구의 원자확산확산원자의 이동에 미치는 영향을 다음과 같이 상호연관시켜서, 체심입방격자결정에 대한 확산계수의 Arrhenius plot가 저온이 될 수록 직선성으로부터 벗어나서 위로 오목한 형태의 곡선성을 나타내는 원인을 규명하고 있다.

즉, 체심입방격자중에는 3 종류의 (111)면이 존재하고 이 중에서 서로 인접하는 2개의 (111)면들은 $LA\frac{2}{3}[111]$ phonon softening으로 나타난 바와 같이, (111)면에 수직인 [111] 방향으로 상호 이동하여 거의 합체된 상태가 되며, 이러한 상태는 체심입방격자의 확산원자가 단공공 기구에 의한 원자이동과정중 saddle point에 위치하는 형태가 된다. 그러나 이와 동시에 발생하는 $TA\frac{1}{2}[110]$ phonon softening은 (111)면상에 위치하는 원자들을 $\langle 11\bar{2} \rangle$ 방향으로 이동시킨 결과를 초래하므로, $TA[110]$ phonon이 작용 하면 확산원자의 [111]도약방향에 수직으로 위치하는 saddle point (111)면의 공간을 확장시키는 역할을 하여 확산원자가 phonon의 작용만으로도 이동할 수 있게 된다. Köhler 와 Herzig에 의하면, 2 종류의 phonon 작용에 의한 위와 같은 원자이동현상을 "breathing" 이라고 표현하고 있다. 또한, 확산원자가 phonon의 작용으로 최근접공격자점으로 이동하는 과정은 확산원자의 이동을 위한 열적인 활성화과정과 무관하므로, 단공공기구에 의한 원자이동과정에서 필요한 이동을 위한 활성화에너지가 감소되는 효과를 발휘하게 된다.

더욱이 Petry 등⁽²⁰⁾에 의하여 조사된 phonon의 softening정도에 미치는 온도의 영향에 의하면 저온일수록 softening정도가 민감하기 때문에, 체심입방격자의 phonon에 의한 원자이동효과는 저온이 될 수록 더욱더 증가됨을 의미한다.

이상과 같은 체심입방격자중의 phonon에 의한 격자면위치의 이동이 단공공기구의 원자 이동에 미치는 영향을 근거로 하여, Köhler 와 Herzig^(9,33)는 체심입방격자중의 확산을 위한 활성화 Gibbs 자유에너지 G^D 를 식(7)로 표시하고 있다.

$$G^D = G^F + G^M - G^{PS} \quad (7)$$

$$G^{PS} = G_0^M (T_0/T) \quad (8)$$

여기서, G^F 와 G^M 은 각각 phonon에 의한 격자면의 위치변위가 없는 경우의 공공형성을 위한 자유에너지 및 원자이동을 위한 활성화 자유에너지이다. G^{PS} 는 온도 T에서 phonon에 의한 격자면의 위치변위에 따른 확산원자의 이동효과를 에너지값으로 표시한 값이며, T_0 는 phonon에 의해 체심입방격자가 완전히 붕괴되는 가상적인 온도로서 ($T_0 < T_{\alpha, \beta}$)이다. 한편, G_0^M 은 온도 T_0 에서의 G^M 이다.

따라서 식 (7) 과 식 (8) 을 사용하면 확산계수의 온도의존성은 식 (9) 과 같이 표시된다.

$$D = D_0 \exp\{-Q/(RT)\} \exp\{G_0^M T_0/(RT^2)\} \quad (9)$$

여기서, D_0 및 Q 는 각각 단공공의 확산기구만이 적용되는 일반적인 확산에 대한 진동수항 및 확산을 위한 활성화 엔탈피 $Q = H^F + H^M$ 이고, R 은 기체상수이다. 따라서 식 (9) 로 표시되는 확산계수를 Arrhenius plot 하면 위로 오목한 형태의 곡선으로 나타나며, 직선으로부터 벗어나는 정도는 $\exp\{G_0^M T_0/(RT^2)\}$ 항에 의존하여 저온일수록 그 정도가 증가된다.

식 (9) 는 Sanchez 와 de Fontaine⁽¹³⁾ 가 체심입방격자중의 ω embryo 형성 model에 근거하여 최초로 제시한 식이지만, ω embryo 형성에 따른 원자이동의 효과를 G_0^M 대신에 온도 T 에서의 G^M 값으로 평가하였다.

Ti 중의 자기확산계수⁽⁹⁾ 및 불순물확산계수⁽²²⁻²⁹⁾ 의 Arrhenius plot 곡선성에 대하여서도 식 (9) 를 적용하고 있으나, 식 (9) 의 항중에서 $S^M T_0 \approx 0$ 으로 간주하고 있다. 그러나 β -Ti 중의 확산에 관한 이들의 연구보고에 의하면, $S^M T_0 \approx 0$ 로 표시할 수 있는 근거가 명확하지 않다.

그런데, $LA\frac{1}{2}[111]$ 및 $TA\frac{1}{2}[110]$ phonon의 softening현상은 Cook 및 de Fontaine 등^(3, 8)이 제시한 체심입방격자로부터 육방정의 ω 상 형성과정의 한 부분이라고 해석할 수 있으므로, 체심입방격자로부터 phonon의 작용에 의해 체심입방격자가 육방정 ω 상의 요소로 완전히 붕괴되는 모델을 설정할 수 있으면 phonon의 작용을 정량화할 수 있을 것이다.

그러므로 본 연구에서는 이를 토대로하여 체심입방격자 및 ω 상의 요소로 완전히 붕괴된 상태에 대한 확산거동을 비교함으로써, phonon의 작용이 원자이동에 미치는 효과를 에너지항으로 보다 명확하게 규명하고자 한다.

Fig. 4는 반경 r_0 인 강구체로 구성된 체심입방격자 및 육방정인 ω 상의 격자구조⁽³⁴⁾에 있어서 phonon에 의한 격자면변위의 유무에 따른 (111)면상의 원자위치를 비교표시한 그림이다.

Fig. 4(a)는 순수한 체심입방격자의 (111)면이 적층된 그림이며, 그림중의 번호는 3종류의 (111)격자면중에 위치하는 원자를 각각 표시한 것이다. 종이면에 대하여 수직방향으로 하부에서부터 상부로 진행하는 방향을 [111]라고 하면, 각각의 방향지수는 \rightarrow 와 같이 표시된다.

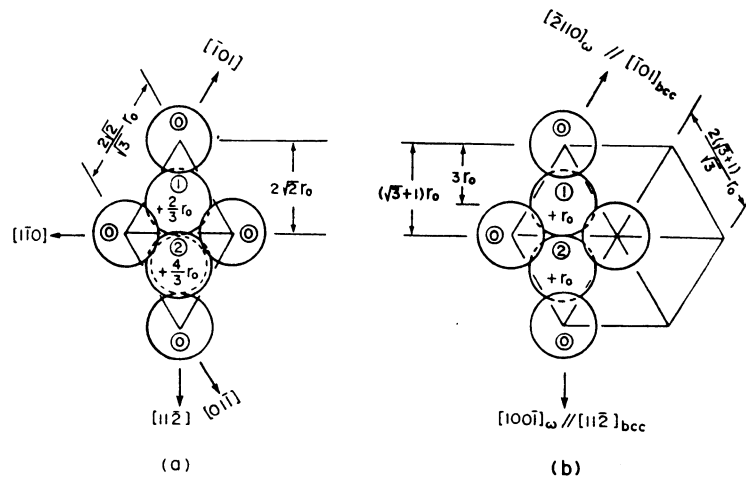


Fig. 4 Comparison (111) plane of bcc lattice with (0001) plane of hexagonal ω phase.
 (a) (111) plane of bcc lattice with interplane distance $(2/3)r_0$.
 (b) (0001) plane of hexagonal ω phase with interplane distance r_0 .

인접하는 (111)면의 면간거리는 $(2/3)r_0$ 이며, 등가인 (111)면의 면간거리는 $2r_0$ 이다. 각각의 (111)면상에 위치하는 원자간의 거리는 $(4\sqrt{2}/\sqrt{3})r_0$ 이 된다. matrix 확산원자가 하부의 ①번 (111)면에 위치하고, 공공은 상부의 ②번 (111)면상에서 확산원자의 바로 위의 지점에 위치하면, 확산원자의 이동거리는 $2r_0$ 이다. 그러나 확산원자가 [111]방향의 공격자점위치로 이동하는 과정에서 ①번 및 ②번 (111)면을 통과하게 되지만, 이들의 각각의 (111)면중에 형성되는 원형 빈틈 즉 saddle point의 최대직경은 약 $1.76r_0$ 에 불과하다. 따라서 단공공기구에 의한 원자이동에 있어서 확산원자는 saddle point 주변의 원자들을 밀어내어 확산원자가 통과할 수 있는 공간을 확보하여야 한다. 이것에 필요한 에너지가 이동을 위한 활성화에너지 G^M 에 해당한다.

Fig. 4(b)는 육방정의 이상적인 ω 상을 표시한 그림이며, phonon의 작용에 의하여 체심입방격자면의 위치이동에 따라 형성되는 것으로 알려져 있다.⁽⁹⁾ 체심입방격자의 원자 위치를 나타내는 Fig. 4(a)의 ①번 (111)면과 ②번 (111)면이 서로 마주보는 [111]방향으로 각각 $(1/3)r_0$ 만큼 동시에 이동하여 형성된 단일원자면으로서 육방정 ω 상의 (0002)면을 형성한다. 한편, Fig. 4(b)의 (0001)면상의 원자는 Fig. 4(a)의 ①번 (111)면상에 존재하였던 원자이며, (0001)면의 면간거리는 $2r_0$, (0001)면상에 위치하는 원자들의 최근접원자간 거리는 $[2(\sqrt{3}+1)/\sqrt{3}]r_0$ 로 계산된다⁽³⁵⁾.

또한, 체심입방격자에서 서로 다른 인접(111)상에 위치한 원자간의 최근접거리가 격자

상수에 해당하는 $(4/\sqrt{3})r_0$ 인 것인 데 비하여, ω 상 격자구조가 형성됨으로써 $2r_0$ 및 $2.1185 r_0$ 로 조밀화된다. 그러나 체심입방격자로부터 ω 상 격자구조가 형성되면, 체심입방격자의 $[\bar{2}11]$ 방향으로 등가위치에 있는 원자간의 거리 $4\sqrt{2}r_0$ 이 ω 상의 $[10\bar{1}0]$ 방향의 원자간 거리 $2(\sqrt{3}+1)r_0$ 로 변화되므로, 그 변화량은 $[4\sqrt{2} - 2(\sqrt{3}+1)]r_0 = 0.1928r_0$ 만큼 감소되어 전체적인 길이수축은 3.4%에 불과하므로 체심입방격자로부터 ω 상 격자구조에의 변화는 용이하게 일어남을 알 수 있다.

그런데 Köhler 와 Herzig⁽³³⁾에 의하면, 체심입방격자에서 발생하는 phonon에 의한 변위정도는 체심입방격자로부터 이상적인 ω 상을 형성하는데 요하는 변위정도보다 작을 것이라고 하고 있으나, 그러나 그 크기에 대한 정보는 전혀 없는 상태이다. 따라서 본 연구에서 체심입방격자로부터 이상적인 ω 상 형성을 phonon에 의한 격자면 위치변위과정과 연관시켜 보면 다음과 같다.

Fig. 4(a)의 체심입방격자 원자배열로부터 phonon의 작용으로 체심입방격자의 (111)면에 위치하는 원자가 Fig. 4(b)의 ω 상의 원자배열로 위치변위할 때의 이동되는 거리를 추정하면, 체심입방격자의 서로 인접하는 (111)면의 면간거리가, LA(111) phonon의 작용에 의하여 (111)방향으로 최대이동거리 $\pm(1/3)r_0$ 로 각각 이동한 결과로써 0(zero)가 된 상태이다. 더우기, (111)면에 있는 모든 원자들이 3 종류의 $[1\bar{2}1]$ TA(110) phonon의 작용에 의하여, $[11\bar{2}]$ 방향으로 $0.0843 r_0$, $[1\bar{2}1]$ 방향으로 $0.0070 r_0$, $[\bar{2}11]$ 방향으로 $0.0070 r_0$ 로 각각 동시에 이동된 것으로 볼 수 있다. TA(110) phonon에 의한 각 방향으로의 원자이동거리 계산에 대한 근거는 Fig. 5의 설명에서 언급하기로 한다.

이와 같이 체심입방격자로부터 phonon의 작용으로 ω 상 격자구조로의 변화과정에 수반된 원자이동은 발생하지만, 체심입방격자의 saddle point를 벗어나는 과정은 위의 그림에서는 찾을 수가 없다. 즉, 육방정 ω 상의 (0002)면에 위치하는 원자는 phonon의 작용으로 (111)방향으로 $(1/6)r_0$ 의 거리를 이동은 하였으나, 체심입방격자의 원형 saddle point의 반경인 $0.88r_0$ 보다 오히려 구속된 상태가 되어 버리며, (0001)면상의 원자들로 새롭게 형성된 원형의 saddle point의 반경은 $0.82r_0$ 로서 3.4% 감소된 형태가 된다. 따라서 Cook 및 de Fontaine 등⁽³⁸⁾이 제시한 체심입방격자로부터 ω embryo의 형성과정에서 체심입방격자중의 단공공에 의한 원자확산에 기여한다는 모델은 적용될 수 없을 것으로 생각된다.

따라서 본 연구에서는 Köhler 와 Herzig⁽³³⁾에 의하여 제시된 2 종류의 phonon 작용으로 원자가 최근접공격자점으로 이동되는 현상을 묘사한 "breathing" 현상을 다음과 같이 도식화해 보기로 한다.

즉, TA[110] 및 LA[111] phonon의 작용에 의하여 체심입방격자로부터 ω 상의 기본격자 구조보다도 한층 더 변형된 격자구조 ("severe ω element"로 명명하기로 함)와 잔류체심입방격자의 구조 ("anti-severe ω element"로 명명하기로 함)가 전체적으로 역학적 평형을 이루고 있는 격자의 구조를 Fig. 5로 도시하였다.

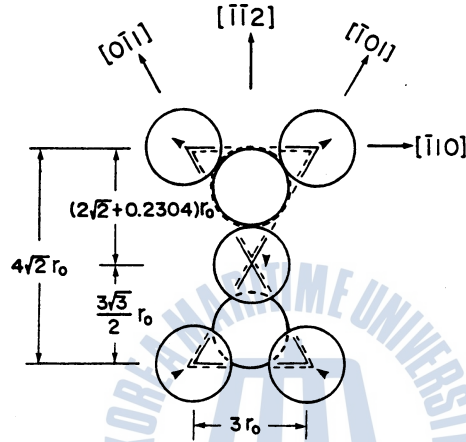


Fig. 5 Schematic model of the "severe" collapsed (111) plane of bcc with atomic position displacement by the phonon action.

그림의 화살표는 체심입방격자의 (111)면이 TA[110] phonon의 작용으로 $[11\bar{2}]$ 방향, $[\bar{2}11]$ 방향 및 $[1\bar{2}1]$ 방향으로 각각 $0.0843 r_0$ 만큼 각각 이동되어, $[11\bar{2}]$ 방향의 전체적인 이동거리는 $0.2304 r_0$ 가 되므로 본래의 체심입방격자 (111)면상에서의 최근접원자간 거리보다 8.14% 수축된 상태가 된다. 또한 (111)면의 원자가 LA[111] phonon의 작용에 의하여 (111)방향으로 $(1/3)r_0$ 거리만큼 이동된 상태로서 한 변의 길이가 $3 r_0$, 높이가 $2 r_0$ 인 체심삼각기둥의 격자이다. 이와 같은 "severe ω element" 격자에 있어서, 체심위치원자와 모서리점위치원자간의 거리는 일률적으로 $2 r_0$ 가 되어서 이상적인 ω element 형성의 경우보다도 조밀한 상태가 된다. 그러나 "severe ω element"가 인접되면, 체심원자간의 원자간 거리가 $\sqrt{3}r_0$ 가 되어 강구형태의 최소 원자간거리 $2r_0$ 보다 작아지므로 "severe ω element" 격자구조로서는 육방정의 ω 상을 형성할 수 없게된다. 한편, 이와 같은 근거에 의해 ω 상의 형성을 phonon의 작용으로 평가하면, 3 종류의 TA[110] phonon중에서 1 종류의 phonon에 의한 최대의 원자위치 이동작용과 이것의 약 8.3%에 해당하는 2 종류의 약한 phonon이 작용한 것으로 생각할 수 있다.

이것에 대하여, "anti-severe ω element"인 삼각기둥의 basal면상 원자간거리는 체심입

방격자 (111) 면상의 원자간거리 $(4\sqrt{2}/\sqrt{3})r_0$ 보다 $0.2660 r_0$ 증가된 $3.5320 r_0$ 가 되며, 기둥길이방향의 원자간거리는 $2 r_0$ 이면서, 삼각기둥의 각 모서리점 및 체심에 원자가 위치하게 된다.

더구나 체심입방격자의 (111)면에 상당하는 "anti-severe ω element" 인 삼각기둥의 basal면상의 원자들로 구성되는 빈틈의 크기를 원형으로 표시하면 반경 $1.0392 r_0$ 가 된다.

그러므로 체심입방격자의 (111)면이 phonon의 작용으로 "severe ω element" 와 "anti-severe ω element" 로 형성되고, "anti-severe ω element" 의 체심에 위치하는 확산원자와 이에 최근접격자점에 공격자점이 위치한다면, 확산원자는 TA[110] phonon의 작용에 의하여 matrix원자의 크기보다 3.92% 더 큰 saddle point형성과 LA[111] phonon의 작용으로 공격자점으로 위치이동할 수 있게 된다. 더구나, Fig. 5와 같은 phonon의 작용으로 확산원자가 최근접공격자점으로 위치이동하는 과정은 체심입방격자의 단공공기구에 의한 원자이동의 열적활성화를 필요로 하지 않는 확산형태가 되므로, 그 효과는 체심입방격자의 원자이동의 활성화 에너지의 값이 필요하지 않는 형태가 되며 G^M 의 값으로 평가하면 다음과 같다.

첫째, phonon의 작용에 의한 공격자점에서의 원자이동은 원자이동을 위한 활성화 에너지가 0(zero)인 상태이다.

둘째, "anti-severe ω element" 의 체심에 위치한 확산원자는 matrix원자의 크기보다 3.92% 더 큰 saddle point를 통과하므로 phonon의 작용에 의한 활성화진동수 ν^{PS} 는 체심입방격자의 평균진동수 ν 와 같은 상태가 된다. 더구나 확산원자의 이동을 위한 엔트로피는 진동수에 관계되어 식(10)과 같이 표시되므로 Fig. 5의 phonon의 작용에 의한 원자이동은 확산원자의 이동을 위한 엔트로피는 거의 0(zero)인 상태 즉, $S^M \rightarrow 0$ 이다.

$$\nu^{PS} \cong \nu \exp\{(S^M \rightarrow 0)/R\} \quad (10)$$

셋째, 만일 Fig. 5의 "severe ω element" 의 체심에 확산원자 및 이 원자와 [0001] 방향의 최근접위치에 공격자점이 위치하고, 그 진동수가 체심입방격자의 matrix 원자에 대한 평균진동수와, 같고 열적활성화에 과정으로 확산한다면, 이 경우의 원자이동을 위한 활성화 에너지는 체심입방격자의 경우보다 45 % 더 증가할 것이다. 왜냐하면, 원자이동을 위한 활성화에너지는 이동과정중 saddle point에서 주변의 원자들에 의한 strain의 제공에 비례하는 형태로 주로 표시되므로, 체심입방격자의 saddle point 빈틈의 크기는 반경이

0.88 r_0 인데 비하여 이 경우는 0.73 r_0 이기 때문이다.

이상과 같은 근거로 온도가 T_0 일 때, 체심입방격자중에서 phonon에 의하여 확산원자가 최근접위치의 공격자점으로 원자가 이동하는 효과를 체심입방격자의 단공공기구에 의한 원자이동의 활성화에너지값으로 표시하면, 식(11)로 표시할 수 있다.

$$G^{PS} \cong G_0^M + S^M T_0 = H^M \quad (11)$$

그러나, 식(11)의 G^{PS} 표시에 대하여 Sanchez 와 de Fontaine⁽¹³⁾ 는 온도 T 에서의 $G^M = H^M - TS^M$, Köhler 와 Herzig^(9,33) 는 온도 T 에서의 G^M 인 $G_0^M = H^M - T_0 S^M$ 으로 각각 평가하고 있다.

그러므로 체심입방격자중의 phonon에 의한 원자이동효과를 식(11)로 추정하면, 확산계수의 온도의존성을 표시한 식(9)는 식(12)로 표시될 수 있다.

$$D \cong D_0 \exp\{-Q/(RT)\} \exp\{H^M T_0/(RT^2)\} \quad (12)$$

따라서, 본 연구의 순(Ti)-(Ti-8.5 at. % Al)의 확산쌍을 사용하여 상호확산계수의 농도의존성으로부터 각 온도에 대한 β -Ti 중의 Al 확산계수 및 Araki 등⁽⁵⁰⁾에 의하여 구하여진 β -Ti중 Al원자의 확산계수를 함께사용하여 Arrhenius plot 한 Fig.3의 온도의존성을 식(12)에 적용하여 구한 각 항의 값은 다음과 같다.

D_0 는 $(1.45 \times 10^{-4}) \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, Q 는 311 kJ mol^{-1} , $H^M T_0$ 는 109 MJ kmol^{-1} 이다.

한편, β -Ti중 자기확산계수⁽⁹⁾ 및 본 연구의 Al원자의 확산계수를 비롯한 각종 원소들에 대한 확산계수의 온도의존성⁽²²⁻²⁹⁾의 표시를 식(12)로 간주하여, Q 와 $H^M T_0$ 의 관계를 구하기 위하여 도시한 것이 Fig. 6 이며, 이들의 parameter 사이에는 식(13)으로 표시되는 직선적인 비례관계가 성립함을 알 수 있다.

$$H^M T_0 (\text{MJ mol}^{-1} \text{K}) = 650 [Q (\text{kJ mol}^{-1}) - 139] \quad (13)$$

그런데, 식(9)에 의하면 $Q = H^F + H^M$ 의 관계가 있으므로 Q 와 $H^M T_0$ 사이에는 식(14)의 관계식이 성립한다.

$$H^M T_0 = (Q - H^F) T_0 \quad (14)$$

식(13)과 식(14)로부터 H^F 는 139 kJmol^{-1} 로 결정되며, 이는 순 β -Ti중에 공격자점 1 mol 형성을 위한 엔탈피이며, 확산원자의 종류에 영향을 받지 않는 것으로 나타났다.

한편, Köhler와 Herzig⁽³³⁾는 체심입방격자구조를 갖는 순금속의 경우에 각 금속중에 공격자점 1mol 형성을 위한 엔탈피를 식(15)와 같이 추산하고 있다.

$$H^F (\text{kJmol}^{-1}) \cong 6.8 \times 10^2 T_m \quad (15)$$

여기서, T_m 은 절대온도로 표시한 순 금속의 용점이다.

식(15)를 적용한 β -Ti의 H^F 는 132 kJmol^{-1} 이므로 본 연구에서 결정한 값은 Köhler와 Herzig⁽³³⁾의 추산결과와 거의 일치한다. 그러나 본 연구에서는 β -Ti중 각종의 원소들에 대한 확산계수의 온도의존성으로부터 산출하였으므로 본 연구에서 결정한 β -Ti의 H^F 의 값이 보다 타당한 것으로 볼 수 있다.

또한, 식(13)과 식(14)로부터 체심입방격자가 phonon의 작용으로 그 결정구조가 완전히 붕괴되는 가상적인 온도 T_0 는 650K로 간주된다. 한편, Sanchez와 de Fontaine⁽¹⁴⁾는 β -Ti중 방사성동위원소를 사용한 자기확산계수의 확산을 위한 활성화에너지 Q 로부터 $H^F \cong H^M \cong (Q/2)$ 의 관계로 근사하여 T_0 는 691K로 제시하였으며, 본 연구에서 구한 T_0 는 이와 비슷한 값을 알 수 있다.

β -Ti중 Al의 확산에 대한 영향을 조사하기 위하여 Fig. 5를 근거로 한 원자이동에 있어서, 체심입방격자의 원자이동을 위한 활성화 에너지 극복 효과에 미치는 인자를 조사하면 다음과 같다.

Fig. 5에서 확산원자와 matrix원자간에 전기적인 힘의 차이가 확산에 영향을 미치지 않는다고 하면, 체심입방격자중의 확산원자의 크기가 원자이동을 위한 활성화에너지 극복 효과에 영향을 미치는 것으로 볼 수 있다. matrix 원자의 반경을 r_0 라고 하면, 확산원자의 반경 r_0 가 $0.73r_0 \geq r \geq 1.039r_0$ 인 원자의 phonon의 작용에 의한 최근접공격자점에서의 이동과정중 주변의 원자들로 구성된 (111)면의 saddle point를 통과 하게 되지만, 그 원형빈틈의 반경이 matrix원자반경보다 3.9%정도 더 크므로 size에 의한 구속을 전혀 받지 않게되고, 이동원자의 반경이 $1.039r_0$ 인 경우에는 그 효과는 최대가 된다. 그러나 $1.039r_0 \leq r$ 인 이동원자의 경우는 "anti- ω element"의 saddle point에서도 이동과정중 strain을 받게 되므로 이동원자의 반경이 $1.039r_0$ 인 경우에 비하여 phonon의 작용에 의

한 원자이동효과가 감소된다. 따라서 phonon에 의한 원자이동효과를 에너지값으로 표시한 식(11)의 G^{PS} 는 strain의 함수로 관계되어 식(16)으로 표시할 수 있다.

$$G^{PS} = k\varepsilon^2 \quad (16)$$

여기서, k 는 임의의 비례상수이며, ε 는 r 에 따라 각각 다음과 같이 주어진다. $0.73r_0 \geq r \geq 1.039r_0$ 인 경우는 $\varepsilon = [(r-0.73r_0)/0.73r_0]$ 이고, $1.039r_0 \leq r$ 인 경우는 $\varepsilon = [(1.039r_0-r)/1.039r_0]$ 로 주어진다.

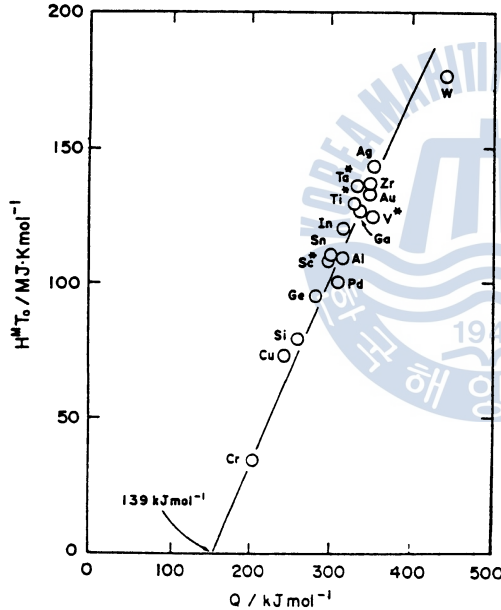


Fig. 6 Plot of $H^M T_0$ versus Q for the various kinds of molar atoms in β -Ti.

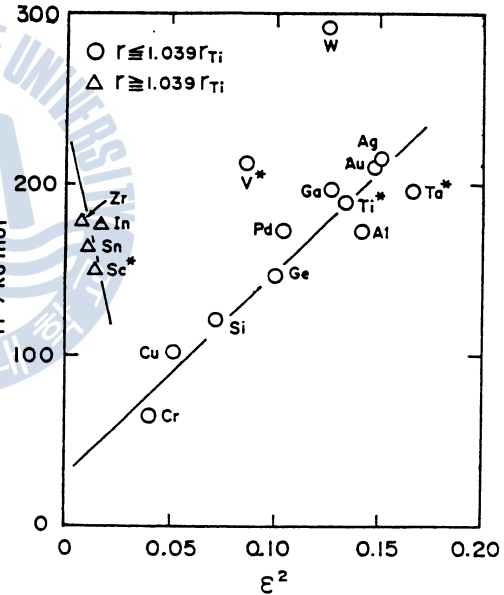


Fig. 7 Plot of the migration enthalpy estimated for diffusion via the monovacancy mechanism versus the square of strain based on the collapsed bcc.

본 연구에서 사용한 원자반경의 값은⁽³¹⁾ 다음과 같은 값을 채택하였다. Ti 원자를 제외한 원소들의 원자반경은 배위수 12인 경우의 원자반경을 취하였으며, β -Ti는 배위수가 8인 체심입방격자이므로 배위수가 12인 경우의 Ti 원자반경을 배위수가 8인 경우로 변환하여 1.42 Å 으로 취급하였다. 식(11)과 식(16)의 관계로부터 각각의 원소들에 대한 β -Ti 중의 원자이동을 위한 활성화 엔탈피 H^M 과 원자반경으로 표시한 strain과의 관계를 Fig.

7 에 표시하였다. Fig. 7 에 의하면, 이들 사이에는 직선적인 관계가 나타나므로 식 (16) 의 관계가 성립됨을 알 수 있다.

따라서 β -Ti 중의 원자확산의 활성화엔탈피에 영향을 미치는 주된 인자는 확산원자의 크기임을 알 수 있다. 본 연구의 β -Ti중 Al의 확산에도 원자크기의 인자가 적용되며, Al 의 원자반경 1.43 Å은 용매원자반경보다 더 크며, $1.039r_0$ 인 1.475 Å에 접근하므로, phonon의 작용에 의한 원자이동효과가 용매원자인 Ti의 경우보다도 더 큼을 알 수 있다.

그러나 Fig. 4 의 ω 상의 형성에는 size 면에서 바람직하지 못하므로 β -Ti 중 Al의 첨가는 ω 상의 형성을 억제하는 효과가 있음을 본 연구의 확산실험을 통하여서도 입증할 수 있다.

4. 결 론

(순Ti)-(Ti-8.5 at. % Al 합금)의 확산쌍을 사용한 1323-1823K의 온도영역에서 상호확산실험에서 얻어진 확산계수는 곡선형의 Arrhenius plot가 얻어지고, 이의 원인에 관하여 체심입방격자중 열적인 활성화과정의 확산외에도 phonon의 작용으로 원자가 이동할 수 있다는 원자이동기구를 적용함으로써 다음과 같은 결과를 얻었다.

(1) 체심입방격자에 있어서 LA[111] 및 TA[110] phonon의 작용에 의한 원자이동의 효과를 에너지값으로 표시하면, 체심입방격자의 원자이동을 위한 활성화 엔탈피에 해당하며, phonon의 작용이 원자이동에 일부 기여하는 체심입방격자의 확산계수의 온도의존성은 다음과 같이 표시된다.

$$D \cong D_0 \exp\{-Q/(RT)\} \exp\{H^M T_0/(RT^2)\}$$

(2) β -Ti중 Al 원자의 확산계수에 대한 온도의존성은 Arrhenius plot의 직선성으로부터 편기하여, 위로 오목한 형태의 곡선성을 나타내므로 결론(1)항의 확산기구를 적용하여 해석하였으며, 온도 의존성은 다음과 같다.

$$D_{Ni, \rightarrow 0} \cong (1.45 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}) \exp\{-311 \text{ kJ mol}^{-1}/(RT)\} \exp\{109 \text{ MJ K mol}^{-1}/(RT^2)\}$$

(3) β -Ti중 Al 원자이동을 위한 활성화엔탈피 H^M 은 172 kJ mol^{-1} 이고, 한편 β -Ti 중 단공공 1 mol을 형성하기 위한 엔탈피 H^F 는 139 kJ mol^{-1} 이다.

(4) β -Ti중 Al을 비롯한 다른 원소들에 대한 불순물확산계수의 온도의존성을 종합한

결과, LA[111] 및 TA[110] phonon의 작용에 의하여 β -Ti의 체심입방격자구조가 완전히 붕괴되는 온도 T_0 는 650K이다.

(5) β -Ti중 각종 원소의 원자이동을 위한 활성화엔탈피 H^M 은 원자반경의 제곱에 의존하며, β -Ti중 Al의 불순물확산계수의 경우에도 Al의 원자반경이 중요하게 작용한다.

한편, β -Ti중 Al의 H^M 은 다른 원소의 그것에 비하여 상대적으로 큰 값을 가지므로, Ti합금의 ω 상 억제를 위한 Al 첨가의 효과를 설명하는 한 방법으로서 β -Ti중 Al의 확산 거동과 관련시킬 수 있다.

후 기

본 연구는 교육부 학술진흥재단의 1992학년도 자유공모과제(지방대학육성과제) 연구비의 수혜로 수행된 연구결과의 일부가 포함되어 있습니다.

참 고 문 헌

- (1) 飛田 守孝, 助台 榮一 : 日本金屬學會會報, 26(1987), 887
- (2) M. J. Blackburn and J. C. Williams : Trans. TMS - AIME, 242(1968), 2461
- (3) H. E. Cook and D. de Fontaine : Acta metall., 17(1969), 915
- (4) D. de Fontaine : Acta metall., 18(1970), 275
- (5) D. de Fontaine and O. Buck : Phil. Mag., 27(1973), 963
- (6) H. E. Cook : Acta metall., 21(1973), 1431
- (7) H. E. Cook : Acta metall., 21(1973), 1445
- (8) H. E. Cook : Acta metall., 22(1974), 239
- (9) U. Köhler and C. Herzig : phys. stat. sol. (b), 144(1987), 502
- (10) J. F. Murdock, T. S. Lundy and E. E. Stansbury : Acta metall., 12(1964), 1033
- (11) A. D. LeClaire : "Diffusion in Body-Centered Cubic Metal", ed. by J. A. Wheeler, Jr. and F. R. Winslow, American Society for Metals, Metals Park, Ohio, (1965), p. 3
- (12) G. V. Kidson : Can. J. Phys., 41(1963), 1563
- (13) J. M. Sanches and D. de Fontaine : Phys. Rev. Lett., 35(1975), 227
- (14) J. M. Sanches and D. de Fontaine : Acta metall., 26(1978), 1083

- (15) C. Herzig and H. Eckseler : Z. Metallk., 70(1979), 215
- (16) N.L. Peterson : Comments Solid State Phys., 8(1978), 107
- (17) B. Chelluri, D. Lazarus and C.A. West : Phys. Rev., B23(1982), 4849
- (18) L. Manke and C. Herzig : Acta metall., 30(1982), 2085
- (19) A.E. Pontau and D. Lazarus : Phys. Rev. B, 19(1979), 4027
- (20) W. Petry, A. Heimig, C. Herzig and J. Trampenau : Defect and Diffusion Forum, 75(1991), 211
- (21) J. Askill and G.B. Gibbs: Phys. stat. sol., 11(1965), 557
- (22) 李 成烈, 飯島 嘉明, 田口 收, 平野 賢一 : 日本金屬學會紙, 54(1990), 502
- (23) S.Y. Lee, Y. Iijima and K. Hirano : Defect and Diffusion Forum, vol. 95-98 (1993), 623
- (24) S.Y. Lee, Y. Iijima and K. Hirano : phys. stat. sol. (a), 136(1993), 311
- (25) Y. Iijima, S.Y. Lee and K. Hirano : Phil. Mag. (A), 68(1993), 501
- (26) S.Y. Lee, Y. Iijima and K. Hirano : Mater. Trans. JIM, 32(1991), 451
- (27) 荒木 秀樹, 南 宣俊, 山根 壽己, 佐治 重興, 野 賢, 宮本 欽生 : 日本金屬學會紙, 57(1993), 501
- (28) H. Araki, Y. Minamino, T. Yamane, T. Nakatsuka, and Y. Miyamoto : Metall. Mater. Trans. A, 27(1996), 1807
- (29) H. Araki, T. Yamane, Y. Minamino, S. Saji, Y. Fujiishi, and Y. Miyamoto : Mater. Trans. JIM, 34(1993), 763
- (30) H. Araki, T. Yamane, Y. Minamino, S. Saji, Y. Hana, and S.-B. Jung : Metall. Mater. Trans. A, 25(1994), 874
- (31) J.G.E.M. Backus, H. Bakker and H. Mehrer : phys. stat. solidi, 64(1974), 151
- (32) Y. Iijima, K. Kimura and K. Hirano : Acta Metall., 36(1988), 2811
- (33) U. Köhler and C. Herzig : Phil. Mag. A, 58(1988), 769
- (34) W.B. Pearson : "The Chemistry and Physics of Metals and Alloys", New York, John Wiley & Sons Inc., (1972), p.135
- (35) S. L. Sass : Acta metall., 17(1969), 813

