

합금계 확산 변태 Computer Simulation

Computer Simulation of Diffusional Transformation
in Alloy Systems

한국표준과학연구원

과 학 기 술 부

제 출 문

과학기술부 장관 귀하

본 보고서를 “ 합금계 확산 변태 Computer Simulation ” 과제의 보고서로 제출합니다.

1998. 12.

주관연구기관명 : 한국표준과학연구원

주관연구책임자 : 이 병 주

연 구 원 : 황 농 문

박 현 민

오 규 환 (서울대학교)

김 성 균 (군산대학교)

요 약 문

I. 제 목

합금계 확산 변태 Computer Simulation

II. 연구개발의 목적 및 필요성

소재 분야 연구는 미세조직과 특성 간 상관관계를 찾아내고, 원하는 특성을 야기하는 미세조직을 유도하기 위한 성분·공정을 개발하는 과정이라 요약할 수 있다. 소재 미세조직의 많은 부분은 확산 변태 과정을 거쳐 형성되며, 따라서 확산 simulation 에 의해 기술될 수 있다. 주로 경험과 시행착오에 의존하는 소재·공정 개발 과정에 확산 simulation 이라는 새로운 연구 기법을 결합시킴으로써, 새로운 차원의 연구가 시도될 수 있다.

본 연구는 다양한 합금계에 대해 상평형 열역학, 상변태 속도론 등에 이론적 기초를 두고 수식화된 열역학 및 속도론 (확산계수) 자료들을 이용하여 다원 다상 합금계에서의 상평형 계산 및 확산 변태 simulation 을 가능하게 함으로써 소재 및 공정 개발에의 응용 tool 을 제공하는 컴퓨터 프로그램과 관련 수치 데이터베이스의 개발을 그 목표로 하였다.

III. 연구개발의 내용 및 범위

- 다원 다상간 확산 변태 simulation 기법 및 program 개발
- 이종 소재 간 계면 반응 예측 모델링
- 다상 합금 간 확산 반응 모델링

IV. 연구개발결과

다원 합금계 상평형에 대한 열역학 계산 기법과 Finite Difference Method 에 의한 확산 simulation 기법을 통합하여 다원 합금 상 간의 확산 변태 거동을 기술할 수 있는 모델과 simulation 기법 (algorithm) 및 computer program 을 개발하였다. 이와 함께, 이종 소재 간 계면 반응시 계면반응생성물 형성 및 반응층 변화 과정을 예측할 수 있는 모델을 제안하였고, 다상합금 간 확산반응을 simulation 할 수 있는 기법을 개발하였으며, 이러한 모델과 기법을 본 연구에서 개발한 확산 simulation 기법과 결합시켜 완성도와 활용성을 높임으로써, 세계적으로 독보적인 수준의 확산 simulation 용 computer program 을 완성하였다.

본 simulation 기법은 확산을 수치해석적인 방법으로 접근할 때의 가장 큰 문제였던 mass balance error 를 제거하였고, 전세계적으로 많은 시도가 있어 왔음에도 불구하고 아직까지 성공하지 못하였던 multiphase mixture 간 확산 simulation 에 세계 최초로 성공하였다는 점에서 기존 연구 결과들과는 정확성과 활용성 면에서 차이를 갖는다.

본 연구에서는 개발된 확산 simulation 기법을 Ni 의 aluminizing 및 homogenizing 시 표면에 형성되는 여러 종류 alumide 들의 성장 속도 예측, Ti/Al₂O₃ 계면 반응시 중간상 형성 거동 및 기존의 연구 수준에서 설명이 불가능하였던 TiAl 형성·소멸 거동에 대한 설명, stainless 강 응고시 δ -ferrite 잔류량 및 응고 편석 예측 등에 적용시켜 성공적인 결과를 얻었다. 또한, 본 simulation 기법을 다원계 다상합금 간 확산반응을 기술하는데 적용하여 계면에서의 농도 변화 및 상조직 변화를 성공적으로 예측해 낼 수 있음을 보임으로써, 확산 simulation 의 활용 분야를 보다 실용적인 소재·공정 개발 분야로 확장시키는 한편, 본 연구의 수준 및 결과에 대한 평가가 가능하도록 하였다.

V. 연구개발결과의 활용계획

본 연구 결과는 완성된 program 형태 또는 simulation algorithm 형태로 소재·공정 개발을 위주로 하는 국내외 산업계, 학계 연구팀에 보급될 것이며, 다양한 소재 연구 분야에서 연구·개발의 효율성을 높이기 위한, 또는 새로운 연구기법을 창출하기 위한 연구 수단으로 응용될 것으로 기대한다. 실제로, 국내 일부 산업계 연구소에서는 이미 본 simulation 기법을 도입하여 자체 프로그램 개발 연구를 진행하고 있으며, 국내외 많은 대학 연구팀에서도 본 simulation 기법을 도입하여 자체 보유하고 있는 타 분야 simulation 기법과의 결합을 시도하고 있음을 밝힌다.

S U M M A R Y

I. Title

Computer Simulation of Diffusional Transformation in Alloy Systems

II. Purpose and Significance

R&D in materials fields may be characterized as an effort to investigate the "Structure \Leftrightarrow Property" relations in materials and to find an optimum constitution and process condition that results in the desired microstructure and material properties. In many cases, the microstructures of materials are the results of diffusional transformations, and can be described by diffusion simulations. It is believed that a creation of a new technology in materials R&D can be achieved by combining the diffusion simulation technique and the current R&D activity that is mainly based on "Trial & Error".

The purpose of the present work is develop a computer program and related database for simulation of multicomponent and multiphase diffusion, based on equilibrium thermodynamics and phase transformation kinetics, and therefore to create a new research tool in materials R&D.

III. Contents and Scopes

- Development of numerical algorithm and computer program for simulation of multicomponent and multiphase diffusion
- Prediction of interfacial reactions between different materials
- Simulation of the diffusional reactions between multiphase mixtures

IV. Results

A model, numerical algorithm and computer program for simulation of diffusional transformations in multicomponent and multiphase alloy systems have been developed by combining the equilibrium thermodynamic calculation technique and diffusion simulation technique based on a finite difference method. A model to predict the formation sequence of reaction products and their changes during interfacial reactions between different materials, and a numerical procedure to simulate the diffusional reactions between multiphase mixtures were also developed. The model and the numerical procedure were implemented to the present computer program, which improved the completeness and applicability of the program.

The present simulation algorithm and computer program have a unique feature in accuracy and applicability, in that the long problem of mass balance error has been removed and the simulation of diffusional reactions between multiphase mixtures which has never been possible in the world has now become possible.

In the present work, the diffusion simulation has been applied to prediction of growth and/or decomposition rates of various alumides during aluminizing of Ni and homogenization, to prediction of reaction products and their changes during Ti/Al₂O₃ interfacial reactions, to prediction of the amount of retained δ -ferrite and micro segregation during solidification of an austenitic stainless steel. The results were satisfactory in that there were good agreements between simulations and experimental data, and in that some inexplicable behaviors in the formation of reaction products could be explained nicely by the present simulation. It was also shown that the present simulation can predict excellently the changes of composition and phase distribution across the interface during diffusional reactions between multicomponent and multiphase mixtures.

It is believed that the present work contributed to extend the applicability of diffusion simulation technique into the practical materials R&D.

V. Application of Research Results

The results of the present work shall be distributed to the relevant research groups in industries and institutes, in the form of computer program or numerical algorithm. It is expected that the results would be utilized as a research tool to enhance the effectiveness of R&D and/or to create a more improved technology in various materials R&D field.

It should be noted that some of domestic and foreign research groups already accepted the present numerical procedure, and are utilizing it for development of their own computer programs or for combination with other simulation techniques with different purposes.

C O N T E N T S

1. Introduction	1
1.1 Background.	1
1.2 Purpose and Contents	3
2. Equilibrium Thermodynamics	7
2.1 Thermodynamic Model	7
2.2 Calculation of Phase Equilibria	9
3. Modeling of Multicomponent Diffusion	15
3.1 Multicomponent Diffusion Coefficient Model	15
3.2 Kinetic/Thermodynamic Factors in Multicomponent Diffusion Coefficient	19
3.3 Numerical Solution of Diffusion Equation	25
4. Thermodynamics and Kinetics of Interfacial Reactions	27
4.1 Model for Prediction of Interfacial Reactions	27
4.2 Prediction of Interfacial Reactions between Multicomponent Materials	29
4.3 Analysis of Silicide Formation at Metal/Si Interface	36
5. Numerical Simulation of Multicomponent and Multiphase Diffusion	49
5.1 Basic Assumptions and Equations	49
5.2 Finite Difference Forms of Diffusion Equations	50
5.3 Derivation of Flux Balance Equation	54
5.4 Generalization of Simulation Algorithm	57
5.3 Model Simulation	66
6. Applications of Diffusion Simulation	71
6.1 Metal/Ceramics (Ti/Al ₂ O ₃) Interfacial Reaction	71
6.2 Simulation of Multi-Layer Diffusion (Al ₃ Ni ₂ /AlNi/Ni ₃ Al/Ni)	74
6.3 Diffusion Simulation for Solidification	79
6.4 Simulation of Diffusional Reactions between Multiphase Mixtures	85
7. Conclusion	93
7.1 Results of the Research	93
7.2 Evaluation of the Results	94
7.3 Future Plan	95
References	97
Appendix : Related Publication List	101

목 차

1. 서론	1
1.1 연구 배경	1
1.2 연구 목표 및 개요	3
2. 상평형 열역학	7
2.1 열역학 모델	7
2.2 상평형 계산	9
3. 다원 확산 모델링	15
3.1 다원 확산 계수 모델	15
3.2 다원 확산 계수의 속도론적, 열역학적 의미	19
3.3 확산 방정식의 수치해석적 해법	25
4. 계면 반응의 열역학 및 속도론	27
4.1 계면 반응 예측 모델	27
4.2 다원계 이중 소재간 계면 반응 예측	29
4.3 Metal/Si 계면에서의 silicide 형성 반응 해석	36
5. 다원·다상 확산 변태 수치 모사	49
5.1 기본 가정 및 기본 방정식	49
5.2 기본 확산 방정식의 finite difference form 으로의 변환	50
5.3 Flux Balance Equation 의 유도	54
5.4 Simulation Algorithm 의 일반화	57
5.3 Model Simulation	66
6. 확산 변태 Simulation 의 응용	71
6.1 Metal/Ceramics (Ti/Al ₂ O ₃) 계면 반응 분석 및 예측	71
6.2 다층 확산쌍 (Al ₃ Ni ₂ /AlNi/Ni ₃ Al/Ni) 에서의 상전이 Simulation	74
6.3 응고 거동 예측을 위한 확산 Simulation	79
6.4 다상 합금 (Multiphase Mixture) 간 확산 반응 Simulation	85
7. 결론	93
7.1 연구 결과에 대한 종합 결론	93
7.2 연구 개발 목표 달성도 및 대외 기여도	94
7.3 연구 개발 결과의 활용 계획	95
참고 문헌	97
부록 : 관련 출판물 목록	101

제 1 장 서 론

제 1 절 연구 배경

구조재료이건 기능재료이건 소재의 미세조직이 그 특성에 결정적인 영향을 미친다는 것은 의심의 여지가 없는 사실이다. 반도체 공정에서 기판과 증착층 사이에 어떠한 금속간 화합물들이 어떠한 순서로 생겨 각각 얼마만한 속도로 성장하는가 하는 것은 공정설계에 있어서 중요한 요인이지만 최적의 조건을 잡는 일은 아직 미완의 연구과제로 남아 있다. 금속/세라믹 접합에서 알루미늄에 Ti 를 증착시켰을 때, 또는 Cu-Ti brazing 합금을 알루미늄에 접합시켰을 때, 계면에 Ti-oxides 가 형성되는지 Ti-alumides 가 형성되는지는 접합체의 기계적 특성에 커다란 영향을 준다고 알려져 있다. 알루미늄과 Ti (또는 Cu-Ti alloy) 사이의 계면반응 생성물을 규명하기 위해 많은 연구자들의 연구와 논쟁이 이어져 왔으나, 실제 계면에 Cu-Ti 합금의 경우에는 Ti-oxides 가, 순수 Ti 의 경우에는 Ti-alumides 가 형성된다는 것이 분명히 알려지기까지는 20 여년의 시간이 걸렸다. 그러나 Ti 증착의 경우 Ti_3Al 외에 $TiAl$ 이 어떤 경우에는 형성되고 또 어떤 경우에는 형성되지 않는 실험적 사실에 대한 설명은 아직도 이루어지지 못하고 있고, 기존의 지식으로서도 또 다른 소재간의 접합에서 비슷한 문제가 발생하였을 때 이를 더 빠른 시간 내에 해결할 수 있다고 단언할 수 없는 상황이다. Steels 의 경우에도 합금 원소의 미세 편석, 석출된 탄질화물 입자의 종류와 분포량 및 이로 인한 조직의 불균일 정도 등은 강의 기계적 특성을 좌우하는 결정적 요인으로 작용하고 있으나 조성 또는 열처리 온도가 이에 미치는 영향은 아직 엄청난 양의 실험 이외에는 밝힐 수 있는 기술이 제시되지 못하고 있는 실정이다.

소재 개발에서의 기초 연구는 “Microstructure \Leftrightarrow Property” 의 상관 관계를 밝히고, 합금계 조성 및 공정조건이 미세조직에 미치는 영향을 분석한 후 바람직한 특성을 기대할 수 있는 미세조직을 유도하기 위한 조성 및 공정조건을 잡는 연구라 요약할 수 있을 것이다. 현재 소재 개발과 관련된 연구의 대부분은 엄청난 양의 시행 오차와 실험을 통해 조성과 공정 조건이 미세조직에 미치는 영향을 분석해 낸 후 합금·공정 설계를 시도하고 이를 개발 현장에 적용시키는 형식을 따르고 있다. 이러한 연구 형태는 선진국에서 이미 개발 연구가 완료되었거나 진행되고 있는 특정 소재에 대해 빠른 시간내에 이를 따라잡자고 하는 목표하에서는 많은 성과를 거두어 왔다. 그러나 특정 소재에 대해 엄청난 시행오차를 거쳐 축적된 Know-How 가 다른 새로운 소재의 개발에서 적용될 것이라는 기대를 하기는 어렵다. 즉, 산업 생산 방식이 소품종 대량생산에서 다품종 소량생산으로 변화해 가는 것이 감지되고, 방향을 예측할 수 없이 신소재 개발이 이루어지게 될 앞으로를 생각할 때, 연구 면에서나 산업적으로 국제 경쟁력을 갖추기 위해서는 보다 기초적인 측면에 가깝고 보다 효율적인 연구방법을 찾아내어 기존의 연구와 병행할 필요가 있다.

소재에서의 physical metallurgy 를 이해하기 위해 기존의 연구 기법에 추가될 수 있는 막강한 tool 중의 하나가 computer simulation 이다. 다양한 소재의 미세조직 변화를 simulation 하고, 조성·공정 조건이 미세조직에 미치는 영향을 신속한 계산을 통해 예측

할 수 있다면, 이는 소재 개발에 선행되는 엄청난 양의 시행오차를 줄이고 신소재의 개발 속도를 향상시킬 것이다. 전세계 많은 소재 관련 과학자들이 Material Science 에서의 Computer Simulation 분야에 최근 집중적인 연구 투자를 하고 있다는 사실은 이를 반증해주고 있다. 현재, 소재 내부에서 일어나는 상평형, 상변태 현상 및 이로 인한 미세조직 예측을 computer simulation 통해 접근하고자 전세계적으로 시도되고 있는 연구는 크게 두가지 방향으로 나눌 수 있다. 하나는 상평형 열역학 (Equilibrium Thermodynamics)에 이론적 기초를 두고 상평형 모델과 확산 속도론 모델을 결합하여 다원 합금계에서의 평형 상태도 예측은 물론 확산 변태에 의한 제 2 상의 성장 속도, 조성 분포를 simulation 하는 방법으로 본 연구팀 및 유럽에서 진행되는 대표적인 연구기법이고, 다른 하나는 통계물리학에 이론적 기초를 두고 Cahn-Hilliard [1] 의 free energy functional 을 이용, 주로 morphology evolution 을 예측하기 위한 것으로서 Phase Field Method [2,3,4] 라는 이름으로 최근 미국을 비롯 전세계에서 엄청난 관심 속에 연구가 진행되고 있다. 그러나 두가지 접근 방법 역시 한 연구 분야로서의 완성을 위해서는 아직 극복해야 할 많은 난관이 있다. 첫번째 연구 기법의 경우 현재 다원 합금계에서 확산 변태시 조성의 변화를 예측하는 능력은 뛰어나지만, detail 한 면에서는 아직 많은 한계를 내포하고 있고, 무엇보다 확산쌍에서처럼 기하학적으로 1차원이라는 가정이 필요하며 일반적으로 morphology 를 고려할 수 없다는 것이 최대의 단점이다. 반면, 두번째 연구기법의 경우는 재료 미세조직상의 복잡한 morphology 를 고려할 수 있으나 아직은 간단한 2원 합금계에 대한 model simulation 수준에 머물러 있고 실제의 특정 합금계에 응용할 수 있기 위해서는 다원 합금계로의 확장 등 앞으로도 많은 연구가 필요한 실정이다. 즉, 두 연구 기법이 서로 보완적인 상태에 있다고 할 수 있으며, 양자 모두 완성을 위해서는 두 연구 기법이 서로 절충되어야 하는 상황이다.

가장 바람직한 computer simulation 은 상변태 또는 계면 반응에 따른 상분포, 조성 (constitution) 변화를 형상 (morphology) 변화와 함께 재현해 낼 수 있는 상태일 것이다. 그러나 현재까지의 연구 수준에서 constitution 과 morphology 를 같이 재현해 내는 것은 불가능해 보인다. 한편, 본문의 서두에서 예로 들었던 반도체, 금속/세라믹 접합, 철강 연구에서 미지로 남아 있는 문제들은, morphology 보다는 국부적 조성 변화와 더 밀접한 관련이 있는 문제들로, 모두 용질 원소 확산이 관련된 상변태의 일종으로 볼 수 있으며, 따라서 확산 simulation 에 의해 해결책을 찾을 수 있는 문제들이라 할 수 있다.

간단한 morphology 를 가정한다는 한계를 가지더라도, 다원 합금계에 대한 확산 simulation 은 재료 연구에서 학술적으로는 물론 산업적으로도 엄청난 활용성을 가진다. 이러한 확산 simulation 이 재료 연구에서의 기본 tool 로서 아직까지 정착되지 못한 것은 그 활용성에 문제가 있어서가 아니라, 실용 다원 합금계에서의 확산 simulation 을 위한 모델과 관련 프로그램(Algorithm)이 보급되지 못하였기 때문이다. 즉, simulation 을 위한 기술적인 문제들이 아직 해결되지 못하였기 때문이다. 추후 기술하겠지만 다원 합금계의 확산 simulation 에는 확산 속도론적인 요소 못지 않게 상평형의 계산 등 열역학적인 요인이 중요한 비중을 차지한다. 또한 확산 반응의 결과로 이동하는 계면 속도를 계산하는 과정에서 mass balance error 가 유지되지 못한다는 classical 한 문제가 남아있다 (moving boundary problem). 다원 합금계 열역학 계산에 관한 연구 자체가 1970년

대 들어와서 시작되었고, moving boundary problem 이 처음 제기된 것이 1890년이라는 점을 상기하면, 위의 문제들이 기술적으로 쉽게 해결될 수 있었던 문제들은 아니라는 것을 짐작할 수 있을 것이다. 앞서, 소재의 확산 변태시 상분포 및 조성의 변화를 simulation 하기 위한 연구가 유럽을 중심으로 진행되고 있다고 언급하였지만, 대부분은 상평형 계산의 수준의 머물러 있고 확산까지를 고려할 수 있는 연구는 유럽 내에서도 Sweden, Royal Institute of Technology (KTH) 의 Hillert Group (현재 Prof. Ågren Group) 에서만 가능하다. KTH 의 Hillert group 은 원래 상평형 열역학 계산으로 유명한 Group 이며 현재 열역학 계산용으로 전세계에서 가장 많이 활용되고 있는 상용 Program 인 ThermoCalc [5] 를 1980년대 중반에 개발한 바 있다. 위 그룹에서는 1982년 John Ågren 을 시작으로 확산변태 simulation 에 관한 연구를 지속적으로 수행해왔으며, 열역학 계산과 연계된 확산 simulation 용 program 인 DICTRA [6] 를 개발하여 1995년 전세계에 보급을 시작한 바 있다. 이와 같이 열역학 계산 분야에서 막강한 background 를 가지고 개발된 확산 simulation 용 프로그램 DICTRA 는 확산 속도론과 열역학 계산을 성공적으로 결합시켰다는 면에서 평가를 받을 수는 있지만, algorithm 상의 문제로 인해 수치해석적으로 대단히 불안정한 면을 보이고 있으며, 앞서 언급한 mass balance error 의 문제를 여전히 가지고 있다는 점에서 활용성 측면에서 성공적인 평가를 받지 못하고 있는 실정이다. 본 연구는 한편으로는 수치해석적인 안정성과 mass balance error 측면에서 DICTRA 의 한계를 극복할 필요가 있다는 점과, 다른 한편으로는 확산 simulation 이 재료 연구의 종착지가 아니라 새로운 시작이라는 관점에서 다양한 연구 idea 를 simulation 에 반영시키기 위해서는 독자적인 확산 simulation algorithm 및 program source code 를 확보하여야 한다는 필요성에 시작되었다.

제 2 절 연구 목표 및 개요

본 연구는 다양한 합금계에 대해 상평형 열역학, 상변태 속도론 등에 이론적 기초를 두고 수식화된 열역학 및 속도론 (확산계수) 자료들을 이용하여 다원 다상 합금계에서의 상평형 및 확산 변태 simulation 을 가능하게 함으로써 소재 및 공정 개발에의 응용 tool 을 제공하는 컴퓨터 프로그램과 관련 수치 데이터베이스의 개발을 그 목표로 하였다.

즉, 소재 개발시 어려움으로 나타나는 physical metallurgy 에서의 문제를 확산 변태의 관점에서 파악하고, computer simulation 에 의해 예측, 제어의 가능성을 찾고자 하는 것으로, 다원 합금계 상평형 계산 기술의 완성, 다원·다상 합금계 확산 속도론, 핵생성·성장 속도론 이론 정립 및 모델링, 수치해석 algorithm 과 computer 프로그램의 완성 및 관련 수치 데이터베이스의 개발, 실제 합금계 상변태에의 적용 및 평가 등의 순서로 다음과 같은 개요로 진행되었다.

합금내의 모든 상변태는 평형을 향해 가고 있는 과정이다. 따라서 최종 평형 상태에 도달했든 안했든 평형 상태를 미리 아는 것은 상변태를 기술하기 위한 가장 기초적인 출발점이 된다. 따라서 본 연구는 실용 다원 합금계에 대해 상평형, 상태도 계산 기술을 확보하는 것으로부터 출발한다. 어떠한 경로를 통해 변태가 일어나느냐는 속도론의 문제로서 그 내부에는 여러가지 기구 (mechanism) 가 작용할 것이다. 변태에 수반되는 여러

기구 중 가장 느린 기구가 전체 변태 속도를 지배한다고 볼 수 있으며, 본 연구에서 simulation 대상으로 삼는 것은 원자 확산이 전체 변태 속도를 결정짓는, 확산 율속 변태이다.

다상 확산 변태의 경우 (상 계면이 존재하는 경우), 각 상에서의 확산을 개별적으로 다루게 되며, 변태로 인한 제 2 상의 성장·소멸은 계면에서의 flux balance 를 고려하여 계면 이동속도를 계산함으로써 표현된다. 이때 각 상에 대해서는 개별적으로 확산방정식을 풀게 되는데, 대부분의 text label 에서는 비교적 간단한 예에 대하여 error function 등을 이용하여 해석적 (analytic solution) 으로 접근하고 있지만, 다상·다원 합금계의 확산에서 보다 일반적인 경우에 대해 접근이 가능하기 위해서는 수치해석 (numerical solution) 적인 해법이 동원되어야 한다.

다원 합금계에서 인접하고 있는 두 상 간에 반응이 일어날 때, 확산 율속 변태임을 가정한다면, 계면에서 양 상 간에 국부 평형 (local equilibrium) 이 유지된다고 가정할 수 있다. 2 원계의 경우 일정한 온도에서 두 상 간 상경계는 정해지지만 (tie-line 이 결정되므로), 다원계의 경우 두 상 간에 존재하는 무한한 수의 tie-line 중 어느것이 국부 평형에 해당하는지 정해지지 않는다. 실제로 이러한 국부 평형을 나타내는 tie-line 은 일정한 온도하에서도 반응 진행과 함께 항상 변하는 것으로 확인되고 있으며, 이를 simulation 으로 재현해 낼 수 있기 위해서는 확산 방정식을 수치해석적으로 푸는 과정 내에 계면에서의 상평형을 계산하는 과정이 포함되어야 한다.

확산 변태시의 경계 이동, 즉 제 2 상의 성장·소멸을 수치해석적으로 simulation 하기 위한 모델은 지난 수십년간 수많은 연구자들에 의해 연구되었지만, 앞서 언급한 바와 같이 가장 큰 어려움은 계산 과정 중 mass balance 를 유지시키기가 불가능하다는 문제이다. 즉, A-B 2원 합금계에서 초기 B 원자의 분율이 20% 였다면, 확산이 평형상태까지 일어난 후에도 B 원자의 분율 20% 가 지켜져야 하는데 수치해석적으로 경계 이동량을 구하는 과정에서 계산 error 가 발생해 이것이 지켜지지 않는다는 것이다. Mass balance error 가 발생하는 경우 최종 평형상의 상분율에 error 가 발생하고 이는 제 2 상의 성장·소멸 속도를 계산할 때의 error 로 이어지며, 이는 1890 년 Stefan [7] 에 의해 문제가 제기된 이후 100 년이 넘도록 아직까지 완벽하게 풀리지 않은 문제이다.

지금까지 서술한 과정은 상변태에 참여하는 모든 상들이 이미 반응 초기부터 존재할 때의 경우에 국한된다. A_2B , AB , AB_3 3 종류의 금속간 화합물을 포함하고 있는 가상의 A-B 2 원계에 대해 순수 A 와 B 를 접합시킨 경우를 생각해보자. A, B 계면에서 확산 반응이 일어날 것이고 위 3 종류의 금속간화합물들이 형성될 것을 예상할 수 있다. 그렇다면 3 종류의 금속간화합물들이 어떠한 순서로 형성되기 시작할 것이며, 얼마만한 속도로 성장, 소멸될 것인가? 모든 종류의 금속간화합물들이 이미 어느 정도 형성된 후의 속도는 위에 설명한 방법으로 접근이 가능하지만 그 전까지의 과정, 즉 첫번째 문제에 대한 답은 아직 밝혀져 있지 않다. 이에 대한 답을 찾기 위해서는 지금까지의 접근 방법에 핵생성 및 성장 이론을 추가하여 모델링에 통합시켜야 한다.

모든 simulation 에는 input data 가 필요하게 마련이다. 본 연구의 경우도 기본적으로 열역학 모델 상수와 속도론 모델 상수를 필요로 한다. 상평형 계산을 위해 열역학 모델 상수를 수식화하는 연구는 이미 20 여년 전부터 전세계적으로 진행이 되어 왔고, 현재 상당한 양의 데이터들이 database 로 구축되어 있으나, 속도론 모델 상수 (mobility) 를 수식화한다는 개념은 다원계 확산 simulation 이 어느 정도 가능해진 극히 최근에 와서야 연구가 시작된 분야이다. 연구 마무리 단계에 Computer 프로그램이 완성되더라도 그 활용성은 전적으로 관련 합금계에 대한 열역학·속도론 상수의 Database 구축 여부에 좌우된다고 할 수 있다.

이상 열거한 바와 같이 본 연구 목표를 달성하기 위해 기술적으로 해결해야할 과제는

1. 다원 합금계 상평형 계산
2. 다원, 다상 합금계 확산 속도론 모델링
3. 계면 반응시 반응 생성물 핵생성·성장 모델링
4. 상평형 계산과 확산방정식의 연립 수치해석적 해법 algorithm 개발
5. 컴퓨터 프로그램 개발 및 열역학·속도론 상수 database 구축

등으로 요약됨을 알 수 있다.

본 보고서에서는 위의 각각의 요소 기술에 대해, 본 연구에서 채택한, 또는 본 연구를 통해 새로이 개발한 모델 및 수치해석적 접근 방법을 기술하였으며, 최종적으로 본 확산 변태 simulation 기법을 실제 합금계의 확산 변태 simulation 에 적용하여 그 결과를 제시함으로써, 본 과제 연구 결과에 대한 종합적인 평가가 이루어질 수 있도록 하였다.

본 보고서는 합금계 확산 변태 simulation 이라는 연구 기법이 소재 관련 연구자들 사이에 보편화된 연구기법으로서 활용될 수 있도록, 관련 지식을 최대한으로 전달하는데 비중을 두고 작성되었다. 따라서, 주 연구 내용인 확산 simulation algorithm 을 설명하는데 필요한 제반 지식들을 가능한 모두 수록하여 본 보고서 한편으로써도 독립적인 지식의 전달이 가능하도록 하고자 하였다. “상평형 열역학”, “다원 확산 모델링” 및 “계면 반응의 열역학 및 속도론” 이라는 제목으로 기초 지식이 될 수 있는 분야를 제 2, 3, 4 장에 수록하였으며 “확산 변태 수치 모사” 라는 제목으로 본 simulation 연구의 핵심이 되는 algorithm 부분을 제 5 장에 수록하였다. 제 6 장에서는 과제 계획서 제출 당시 언급하였던 합금계들을 중심으로 (+a) 특정 합금계에서의 확산 변태에 대한 적용 예를 수록함으로써, 확산 변태 simulation 기법의 적용 분야를 소개하는 한편 연구 결과에 대한 평가가 이루어질 수 있도록 하였다.

제 2 장 상평형 열역학

합금계에 대한 열역학 계산은 수식화된 열역학 자료를 이용하는 CALPHAD [1] 법에 기초를 두고 있다. 열역학 자료의 수식화란 합금계 각 상에 대해 Gibbs 에너지 모델을 설정하고 관련 상평형 및 열역학 실험 정보들로부터 모델 상수 값을 구해내는 과정을 말한다. 열역학 계산은 기본적으로 Gibbs Energy Minimization 조건에 의해 이루어지게 되며, 본 장에서는 고용체 상에 대한 대표적인 Gibbs 에너지 모델과 Hillert's equilibrium condition [2] 에 의한 상평형 계산 방법을 소개하고자 한다.

제 1 절 열역학 모델

액상의 Gibbs energy 는 일반 아정규용액모델 (subregular solution model) 을 이용하여 표현할 수 있으며, 침입형 원소를 포함하고 있는 고용체상의 Gibbs energy 는 부격자 모델 (sublattice model) [3,4] 을 이용하여 표현한다. 부격자 모델이란, 예를 들어 bcc 고용체 상의 경우, 금속 원소가 차지하는 격자 자리와 침입형 원자 (C, N, O) 와 원자 공공 (vacancies) 으로 이루어진 격자간 자리를 각기 독립적인 부격자 (sublattice) 로 가정하여 이 bcc 격자가 두개의 부격자로 이루어졌다고 보는 것이다. 이 모델은 fcc 및 hcp 고용체 상에 대해서도 같은 방법으로 적용되며, 대표적 stainless 강의 성분을 나타내는 Fe-Cr-Ni-C 합금계 고용체 상의 분자식 (formula unit) 은 다음과 같이 표현된다.

$$\text{Formula Unit} : (\text{Fe,Cr,Ni})_a(\text{Va,C})_c$$

여기서 아래첨자 a 와 c 는 두 부격자 상에서의 자리 비율을 나타내는 정수로서 격자 자리와 8 면체 공공의 자리 비율에 따라 bcc 격자의 경우 $a=1, c=3$, fcc 격자의 경우에는 $a=1, c=1$ 의 값이 이용되고 있으며, hcp 격자의 경우에는 격자 구조상 fcc 격자에서와 같은 값이 이용되어야 하나 상대적으로 격자간 거리가 작은 c 축 방향으로는 매 격자간 자리마다 침입형 원자가 들어서지는 못한다고 가정하여 $a=2, c=1$ 의 값이 이용되고 있다. 이러한 fcc 와 hcp 고용체에 대한 열역학 모델은 각기 같은 격자구조를 갖는 M(C,N) 및 $M_2(C,N)$ 형태의 탄질화물에 대해서도 똑같이 적용된다. 위의 분자식으로 표현되는 상의 분자식 1 몰 당 Gibbs 에너지 식은 다음과 같다.

$$\begin{aligned} G_m = & y_{Fe}y_{Va} {}^oG_{FeVa} + y_{Cr}y_{Va} {}^oG_{CrVa} + y_{Ni}y_{Va} {}^oG_{NiVa} \\ & + y_{Fe}y_C {}^oG_{FeC} + y_{Cr}y_C {}^oG_{CrC} + y_{Ni}y_C {}^oG_{NiC} \\ & + aRT (y_{Fe}\ln y_{Fe} + y_{Cr}\ln y_{Cr} + y_{Ni}\ln y_{Ni}) \\ & + cRT (y_{Va}\ln y_{Va} + y_C\ln y_C) + \Delta G^{mo} + \Delta G^{ss} \end{aligned} \quad [1]$$

위의 식 [1] 에서 y_i 는 각 원소의 해당 부격자 내에서의 자리분율을 나타내며 ${}^oG_{M:Va}$ 는 순수 원소 M 의 비자성 상태에서의 Gibbs 자유에너지를 나타낸다. 또한 ${}^oG_{M:C}$ 는 격자간 자리가 모두 C 로 채워진 가상의 M-C 화합물의 Gibbs 에너지를 나타낸다. aRT 및

cRT 로 시작되는 항은 각각의 부격자 내에서 원자 배열 엔트로피로 인한 Gibbs 에너지 항이며, ΔG^{mo} 는 자기변태에 의한 Gibbs 에너지의 변화를 나타내는 항으로 Inden [5] 및 Hillert 와 Jarl [6] 에 의해 제안된 모델식이 사용된다.

식 [1]의 마지막 항인 ΔG^{xs} 는 이종 원자간의 상호작용을 나타내는 과잉 에너지 항으로 앞서 설명한 항들과는 달리 정해진 수식 형태가 있는 것은 아니며 연구자에 따라 약간씩 다른 형태를 가질 수 있는 항이다. 3가지 이종 원자간의 상호작용, 즉 3원 상호작용 에너지 항까지 고려하였을 경우 ΔG^{xs} 는 다음 형태로 표현될 수 있다.

$$\begin{aligned} \Delta G^{xs} = & y_{Fe}y_{Va}y_C L_{Fe,Va,C} + y_{Cr}y_{Va}y_C L_{Cr,Va,C} + y_{Ni}y_{Va}y_C L_{Ni,Va,C} \\ & + y_{Fe}y_{Cr}y_{Va} L_{Fe,Cr,Va} + y_{Fe}y_{Ni}y_{Va} L_{Fe,Ni,Va} + y_{Cr}y_{Ni}y_{Va} L_{Cr,Ni,Va} \\ & + y_{Fe}y_{Cr}y_C L_{Fe,Cr,C} + y_{Fe}y_{Ni}y_C L_{Fe,Ni,C} + y_{Cr}y_{Ni}y_C L_{Cr,Ni,C} \\ & + y_{Fe}y_{Cr}y_{Ni}y_{Va} L_{Fe,Cr,Ni,Va} \end{aligned} \quad [2]$$

위의 L 상수에 대한 아래 첨자 중 “,” 는 같은 부격자 내의 원소들, “:” 는 서로 다른 부격자 내의 원소들을 구분하는 부호이다. 식 [2]에 나타낸 항 이외에도 필요에 따라 4 원 상호 작용 에너지 항을 추가 할 수도 있으며, 각각의 L 상수는 다시 온도, 또는 조성의 함수 형태를 띌 수도 있다.

대부분의 실용 합금계는 7-8 원계 이상의 많은 원소를 포함하고 있고 이러한 합금계에서 하나의 상에 대해 수식화되어야 하는 모델 상수의 수는 100 여개가 훨씬 넘는 엄청난 양이 된다. 이러한 상수들을 한꺼번에 수식화할 수는 없다. 일반적으로 다원 합금계의 열역학 수식화 시에는 구성 원소간의 2, 3원 합금계에 대한 열역학 수식화가 선행되어 그 결과가 그대로 이용된다. 예를 들어 A-B-C 3원 합금계의 열역학 수식화를 위해서는 A-B, A-C, B-C 2 원계에 대한 열역학 수식화가 먼저 이루어져야하며, 이들 결과를 기초로 하고 A-B-C 3 원계의 실험 정보로 부터 최종 3 원 합금계에 대한 열역학 수식화가 완성되는 것이다. 또한, A-B-C-D 4 원 합금계의 열역학 수식화에는 A-B, A-C, A-D, B-C, B-D, C-D 2원 합금계 외에 A-B-C, A-B-D, A-C-D, B-C-D 3 원 합금계의 열역학 수식화가 선행되어야 한다. 따라서 예를 들어 Fe-Cr-Ni-Mn-Si-C-N 7원 합금계의 완벽한 열역학 수식화가 이루어지기 위해서는 $\tau_{C_2}=28$, $\tau_{C_3}=35$, $\tau_{C_4}=35...$ 등등 수많은 합금계에 대한 열역학 수식화가 이루어져야 한다. 이는 일개 연구자 또는 연구그룹에 의해 이루어질수 없는 방대한 양의 작업이며 실제로 70% 이상 Fe 으로 구성된 합금강종인 경우 이루어질 필요도 없는 일이다. Stainless 강에 포함되는 합금원소 중 Cr, Ni 을 제외한 나머지 모든 원소들의 첨가량은 몰분율로 1% 이하이며, 오스테나이트나 페라이트 Gibbs 에너지에 기여하는 이와 같은 첨가원소들에 의한 3원 상호작용 에너지 항은 Mn, Si, C, N 을 예로 들 경우 다음 식으로 표시된다.

$$y_{Mn}y_{Si}y_C L_{Mn,Si,C} + y_{Mn}y_{Si}y_N L_{Mn,Si,N} + y_{Mn}y_Cy_N L_{Mn,C,N} + y_{Si}y_Cy_N L_{Si,C,N} \quad [3]$$

여기서 자리분율 y 는 몰분율과 크게 다르지 않은 크기의 값을 갖는다. 3원 상호 작용

에너지 상수인 L 은 일반적으로 약 $10^4 - 10^5$ Joule 사이의 값을 갖게 되며 세개의 y 값들의 곱이 10^{-6} 이하의 크기를 가지므로 위의 식 [3] 에서의 각 항들의 크기는 0.1 Joule 이하가 된다. 일반적으로 고온 열량계에 의해 측정된 용액의 엔탈피 값의 실험 오차가 ± 90 cal/mole 정도 인것을 고려하면 위의 3원 상호작용 에너지 항의 크기는 극히 작은 양에 불과하며 이러한 원소들로 구성된 3원계는 수식화에서 제외되더라도 전체 다원 합금계의 계산 결과에 영향을 미치지 않는다는 결론이 나온다. 즉, 현실적인 연구 목적을 빠른 시간 내에 달성하기 위해서는 1% 미만 포함된 원소 간의 3원계 이상 합금계의 열역학 수식화는 생략될 수 있으며 수 % 이상 포함된 합금 원소 간의 합금계라 하더라도 경험적으로 4원계까지 수식화가 진행된다면 최종 대상 합금계에 대한 상평형 계산시 의미 있는 결과를 얻을 수 있는 것으로 인정된다.

제 2 절 상평형 계산

주어진 열역학 조건에서 상평형 계산을 통해 얻을 수 있는 정보는 구성상의 종류와 양 및 조성이다. 상평형 계산은 다음과 같이 표현되는 합금계의 Gibbs energy 가 최소화되는 조건으로 부터 구해진다.

$$G = \sum_p n^p G_m^p \quad [4]$$

위에서 G 는 합금계의 총 Gibbs energy, n^p 는 상 p 의 formula unit 몰수를 나타내며, G_m^p 은 상 p 의 formula unit 1 몰 당 Gibbs energy 로서 식 [1] 과 [2] 를 통해 표현된다. 식 [4] 의 최소화 조건에는 다음과 같은 제약조건이 따른다.

$$n_i = \sum_p n^p x_i^p = \sum_p n^p \sum_s a^{ps} y_i^{ps} \quad [5]$$

$$\sum_j y_j^{ps} = 1 \quad [6]$$

n_i 는 성분 i 의 gram-atom 수를 나타내고 x_i^p 는 상 p formula unit 1 몰 당 성분 i 의 gram-atom 수를 나타낸다. a^{ps} 는 상 p 의 s sublattice 의 자리비율을 나타내는 정수로 1절에서 설명한 a, c 에 해당하는 값을 가진다. y_i^{ps} 는 상 p 의 s sublattice 에서 성분 i 의 자리비율을 나타내는 변수로서 각 상의 각 sublattice 에 대해 자리비율의 합은 정의의 의해 1 이 된다.

일반적으로 제약조건이 따르는 상태에서 어떠한 함수의 최소조건을 구하는 데는 Lagrange Undetermined Multiplier 방법이 사용되는데, 여기서의 L 값은 다음과 같이 정의된다.

$$L = \sum_p n^p G_m^p + \sum_i \mu_i (n_i - \sum_p n^p \sum_s a^{ps} y_i^{ps}) + \sum_{ps} \lambda^{ps} (\sum_i y_i^{ps} - 1) \quad [7]$$

μ_i 와 λ^{ps} 는 각각 식 [5] 와 [6] 에 대한 undetermined multiplier 들이며, 식 [7] 의 L 값의 최소화 조건은 위의 두 undetermined multiplier 외에 모든 변수, 즉 모든 n^p 와 y_i^{ps}

에 대해 최소값을 갖는 조건으로 부터 다음과 같이 구해지게 된다.

$$\frac{\partial L}{\partial n^p} = G_m^p - \sum_i \mu_i \sum_s a^{ts} y_i^{ts} = 0 \quad [8]$$

$$\frac{\partial L}{\partial y_i^{ts}} = n^p \frac{\partial G_m^p}{\partial y_i^{ts}} - \mu_i n^p a^{ts} + \lambda^{ts} = 0 \quad [9]$$

위의 식 [8] 에서 편의상 상 p 가 일반 치환형 고용체라 생각하면 sublattice 는 단 한 개 뿐이고 a 값은 1 이 되며, 이때 G_m^p 는 molar Gibbs energy 가 되고 y_i^{ps} 는 mole fraction x_i 가 된다. 따라서 undetermined multiplier μ_i 는 성분 i 의 chemical potential 임을 알 수 있다.

식 [7] 을 undetermined multiplier μ_i 와 λ^{ps} 로 편미분했을 때 0 이 되어야 한다는 조건으로부터 얻어지는 식 [5], [6] 과 위의 식 [8], [9] 를 종합하면 미지수의 수와 관계식의 수가 같아져 수치해석적 방법으로 해를 구할 수 있는 비선형 연립방정식계가 얻어진다. 실제 이러한 비선형 연립방정식을 풀어서 상평형 계산을 할 수도 있다. 그러나 이 방법은 주어진 열역학 조건 (온도, 압력 및 조성) 하에서 평형을 이루고 있는 상들을 미리 알고 있을 때 각 평형상의 몰분율 및 조성을 구하는 데는 사용될 수 있으나, 평형상의 종류를 미리 알지 못하는 상황에서 열역학적으로 가장 안정한 상의 조합을 계산해 내는 데는 비효율적이다. 또한, 계산량이 많아 시간이 오래 걸린다는 단점이 있다. (비선형 연립방정식을 수치해석적으로 풀 때 Jacobian matrix 크기가 크면서도 대부분의 matrix 원소는 0 의 값을 가짐으로써 비효율적으로 계산량만 많아진다.)

지금부터 소개하는, 상평형 계산을 위한 Hillert's equilibrium condition 에서는 두 개의 식, 식 [8] 과 [9] 를 별도로 iteration 에 활용함으로써 계산을 효율적으로 수행할 수 있다. 상평형 계산은 두 개의 step 으로 나누어져서 수행되는데, 첫 번째 step 에서는 초기값으로 준 조성값 (y_i^{ps}) 들을 이용하여 모든 항을 계산한 후 식 [8] 을 이용하여 chemical potential μ_i 값들을 계산해 낸다. 다음, 두 번째 step 에서는 계산된 μ_i 값들을 식 [9] 에 적용하여 조성에 대한 수정값들을 계산하며, 두 step 을 반복함으로써 상평형 계산이 이루어지게 되는데 구체적인 과정은 다음과 같다.

우선 식 [8] 을 iteration 에 활용할 수 있도록 미분 형식으로 표현한다.

$$dG_m^p = \sum_i \mu_i \sum_s a^{ts} dy_i^{ts} + \sum_i (\sum_s a^{ts} y_i^{ts}) d\mu_i \quad [10]$$

한편 Gibbs energy 의 정의로 부터

$$dG_m^p = V_m^p dP - S_m^p dT + \sum_i \mu_i \sum_s a^{ts} dy_i^{ts} \quad [11]$$

를 얻을 수 있는데, 위 두 식으로 부터 다음과 같은 Gibbs-Duhem 관계식이 얻어진다.

$$0 = \sum_i (\sum_s a^{ts} y_i^{ts}) d\mu_i - V_m^p dP + S_m^p dT \quad [12]$$

V_m^p 과 S_m^p 은 상 p formula unit 1 몰당 부피와 엔트로피이고 P 와 T 는 각각 압력과 온도이다. 상평형 계산을 위한 한 iteration step 을 생각할 때, 초기치로 주어진 y_i^{ps} 와 이로부터 계산된 V_m^p, S_m^p 들을 이용, 식 [12] 로 부터 μ_i, P, T 등에 대한 수정값, $\Delta\mu_i, \Delta P, \Delta T$ 를 계산하게 된다. 식 [8] 을 이용하면 식 [12] 에서 chemical potential 항을 수정값 $\Delta\mu_i$ 대신 μ_i 로 직접 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$G_m^p(0) = \sum_i \left(\sum_s a^{ps} y_i^{ts}(0) \right) \mu_i - V_m^p(0) \Delta P + S_m^p(0) \Delta T \quad [13]$$

여기서 $G_m^p(0)$ 는 $\sum(\sum a^{ps} y_i^{ps}(0))\mu_i(0)$ 에 해당하며, (0) 는 직전 iteration 단계에서의 결과로서 계산된 값들을 의미한다.

합금계에서의 열역학 상태는 세기성질 (intensive properties) μ_i, P, T 등의 값이 결정 되면 정의될 수 있다. 이러한 세기성질의 개수는 성분의 수가 C 일 때 $C+2$ 가 된다. 한편 식 [13] 은 평형상태에서 공존하는 각 상에 대해 정의되므로 그러한 상의 개수를 P 라고 하면 식 [13] 형태의 식의 수도 P 가 된다. $C+2-P(=f)$ 는 Gibbs phase rule 에서 자유도가 되며, $C+2-P=0$ 가 성립하는 경우 위의 식 [13] 이 주는 연립방정식을 풀면 μ_i, P, T 등을 모두 계산할 수 있게 된다. 즉, 상평형 열역학 계산이 가능하게 되는 것이다. 자유도 f 가 0 보다 큰 경우에, 식 [13] 만으로 열역학 계산이 가능하기 위해서는 μ_i, P, T 중 f 개 만큼에 대해 특정한 값을 주어야 한다. 온도와 압력에 대해 특정한 값을 주었다면, 식 [13] 에서 $\Delta P, \Delta T$ 는 0 이 되므로 미지수는 C 개의 μ_i 만 남는다. 평형상의 개수가 C 인 경우 식 [13] 만으로 열역학 계산이 가능해 지지만, C 보다 적은 경우는 적은 수 만큼 μ_i 중의 일부에 대해 값을 지정하거나, 그렇지 못한 경우에는 또다른 관계식이 식 [13] 에 추가되어야 한다. 이러한 관계식을 도입하기 전에, 열역학 계산의 두 번째 step 에서, 식 [9] 를 이용하여 어떻게 세기성질로 부터 조성 y 에 대한 수정값들을 계산할 수 있는지 알아볼 필요가 있다.

G_m^p 가 P, T 및 y_i^{ps} 의 함수라는 사실로 부터 $\frac{\partial G_m^p}{\partial y_i^{ts}}$ 를 다음과 같이 미분 형태로 표현한다.

$$d \left(\frac{\partial G_m^p}{\partial y_i^{ts}} \right) = \frac{\partial V_m^p}{\partial y_i^{ts}} dP + \frac{\partial S_m^p}{\partial y_i^{ts}} dT + \sum_j \frac{\partial^2 G_m^p}{\partial y_i^{ts} \partial y_j^{ts}} dy_j^{ts} \quad [14]$$

앞서 식 [12] 를 식 [13] 으로 바꾸어 표현한 것 처럼, 위의 식 [14] 를 한 iteration step 에서의 계산에 해당하는 것으로 생각하고 식 [9] 의 관계식을 적용하면 다음과 같은 관계식을 얻을 수 있다.

$$a^{ts} \mu_i - \frac{\partial G_m^p(0)}{\partial y_i^{ts}} - \frac{\partial V_m^p(0)}{\partial y_i^{ts}} \Delta P + \frac{\partial S_m^p(0)}{\partial y_i^{ts}} \Delta T = \sum_j \frac{\partial^2 G_m^p(0)}{\partial y_i^{ts} \partial y_j^{ts}} \Delta y_j^{ts} + \frac{\lambda^{ts}}{n^p} \quad [15]$$

또한 식 [6] 으로부터 다음의 관계식을 얻는다.

$$0 = \sum_j \Delta y_j^{ps} \quad [16]$$

식 [15] 에서 왼쪽에 있는 항들은 첫 번째 step (식 [13]) 에서 계산되었거나 조성 y_i^{ps} 에 대한 초기값을 이용하여 그 값을 계산할 수 있는 항 들이다. 미지수는 조성에 대한 수정치, Δy_i^{ps} 와 λ^{ps}/n^p 뿐이며, 식 [15] 와 [16] 은 이 미지수들에 대한 선형 방정식이 된다. 이 선형방정식에서 미지수의 개수는 “ Δy_i^{ps} 의 수 + 해당 상의 부격자의 수” 이고, 식 [15], [16] 으로부터 같은 수의 선형 관계식이 제공된다. 식 [15], [16] 으로 이루어지는 선형연립방정식은 언제나 해석적으로 (analytically) 해를 구할 수 있으며, Δy_i^{ps} 를 다음과 같이 μ_i , ΔP , ΔT 의 함수 형태로 표현할 수 있다.

$$\Delta y_j^{ps} = e_{0j}^p + \sum_i e_{ij}^p \mu_i + e_{Pj} \Delta P + e_{Tj} \Delta T \quad [17]$$

Iteration 의 두 번째 step 에서 식 [17] 을 통해 조성에 대한 수정치가 구해지면 새로운 조성이 계산되고, 이 새로운 조성은 다음 iteration 첫 번째 step 에서의 계산 (식 [13]) 에 보내어져 새로운 μ_i , P , T 를 구하는 데 사용된다. 식 [17] 을 이용한 조성의 계산은 모든 상에 대해, 적용된 열역학 모델에 관계없이 개별적으로 행해질 수 있다.

앞서, 평형상의 수, 즉 식 [13] 으로 주어지는 관계식의 수가 미지수로 존재하는 μ_i , P , T 의 수보다 적을 경우 또다른 관계식이 식 [13] 에 추가되어야 한다는 점을 언급한 바 있다. 식 [17] 에서 Δy_i^{ps} 가 μ_i , ΔP , ΔT 의 선형 함수 형태로 표현될 수 있다는 사실은, 경우에 따라서는 식 [17] 형태의 관계식이 식 [13] 과 연립되어 iteration 의 첫 번째 step 에서의 계산에 활용될 수 있다는 점을 내포한다. 만약, 특정 상에 대해 한 (또는 몇) 성분의 조성을 미리 알고 있는 조건에서 열역학 계산이 행해진다면, 그 조성에 해당하는 y_i^{ps} 값은 이미 식 [17] 과 같은 계산을 통해 그 값이 구해져야 하는 미지수가 아니다. 즉, 그러한 조성에 대한 Δy_i^{ps} 값은 0 가 되며, 이에 해당하는 식 [17] 은 다음과 같이 바뀌게 된다.

$$- e_{0j}^p = \sum_i e_{ij}^p \mu_i + e_{Pj} \Delta P + e_{Tj} \Delta T \quad [18]$$

이 식은 μ_i , ΔP , ΔT 간의 관계식으로 식 [13] 과 똑같은 형태를 가진다. 즉, 식 [13] 과 함께 iteration 의 첫 번째 step 에서 사용될 수 있는 식이 된다. 압력과 온도가 일정한 상태에서, 3원계 등은 상태도 상의 2 상 간 평형 (tie-line) 을 결정하려는 경우, 세 성분의 chemical potential 이 미지수로 남지만 식 [13] 형태의 관계식은 두 개 밖에 존재하지 않는다. 이때 전체 조성 (overall composition) 이 정해져 있지 않다면 적어도 한 상에서 한 용질 원소의 조성을 미리 알고 있어야 한다. 이 경우 그 용질 원소의 조성에 해당하는 Δy_i^{ps} 값이 0 이 되어 이에 해당하는 식 [17] 형태의 식이 하나 없어지는 대신 식 [18] 형태의 관계식이 얻어지고, 식 [13] 과 연립되어 chemical potential 에 대한 계산이 가능해지게 되는 것이다.

상평형의 계산에서 특정 원소의 chemical potential 이나, 특정 상 내 특정 원소의 조성에 대해 미리 값을 부여하고 계산을 시도하는 경우는 흔하지 않다. 보다 일반적으로 주어지는 조건은 압력, 온도 및 전체 조성이 주어진 상태에서 평형상의 종류, 양 및 조성을 계산하는 것이다. 통상 합금계의 몰수를 (예를 들면 1 gram-atom 으로) 지정한 상태에서 전체 조성이 주어졌다는 것은 각 원소의 몰수가 지정되었다는 것과 같다. 앞서 예로 들었던, 주어진 압력, 온도에서 특정 상 간의 상평형을 계산하는 경우 각 상의 조성 및 각 원소의 chemical potential 이 최종적으로 계산되는 내용이지만, 평형을 이루는 상의 종류가 미리 주어지지 않고 대신 각 원소의 몰수가 주어진 경우에는 평형을 이루는 상의 종류 및 각 상의 양이 추가로 계산되어야 한다. 평형을 이루는 상의 종류를 어떻게 찾아내는가를 알아보기 전에 우선 각 원소의 몰 수가 지정되었다는 사실이 어떠한 수식적 형태로 상평형 계산에 반영되는지를 알아볼 필요가 있다. 이를 위해 식 [5] 를 미분형태로 다시 표현한다.

$$dn_i = \sum_p \left(\sum_s a^{ps} y_i^{ps} \right) dn^p + \sum_p n^p \sum_s a^{ps} dy_i^{ps} \quad [19]$$

위 식을 한 iteration step 에 해당하는 형태로 고치고 식 [5] 를 적용하여 재배열하면 다음과 같은 식을 얻을 수 있다.

$$n_i + \Delta n_i = \sum_p \left(\sum_s a^{ps} y_i^{ps}(0) \right) n^p + \sum_p n^p(0) \sum_s a^{ps} \Delta y_i^{ps} \quad [20]$$

n_i 는 계산 조건으로 값이 주어져 있으므로 이 경우 Δn_i 는 0 이다. Δy_i^{ps} 를 식 [17] 로 대체하면 식 [20] 은 식 [13] 과 같이 μ_i , ΔP , ΔT 간의 선형관계식이 된다. 다만 n^p 가 미지수로 포함되어 있다는 점이 다르다. 그러나 식 [13] 과 식 [20] 을 합친 형태의 연립방정식을 생각할 때, 임의의 원소 개수 C 와 임의의 상의 개수 P 에 대해, 식 [13] 형태의 관계식은 P 개, 식 [20] 형태의 관계식은 C 개가 얻어지고, 미지수는 C 개의 μ_i , P 개의 n^p 로 같은 수가 된다. 따라서 식 [13] 과 [20] 을 합친 형태의 선형 연립방정식은 항상 해를 구할 수 있으며, iteration 의 첫 번째 step 에서 식 [13] 과 [20] 을 연립으로 풀고, 두 번째 step 에서 식 [17] 을 풀어 새로운 조성 값을 구하며, 이러한 두 step 을 반복함으로써 상평형의 계산이 이루어지는 것이다.

평형을 이루는 상의 조합을 찾아내기 위해서는 위에 설명한, 두 개의 step 으로 된 iteration 을 여러 상들의 조합을 가정한 상태에서 수행하여 가장 열역학적으로 안정한 상의 조합을 찾아내야 한다. 이러한 평형상들의 조합을 trial & error 에 의해 찾는 것은 아니다. 일반적으로 액상은 어느 합금계에나 존재하고 전 조성 범위에 걸쳐서 Gibbs energy 가 정의되어 있으므로 처음에 평형상이 액상 하나뿐이라고 가정한 상태에서 주어진 조건에서의 상평형 계산을 수행할 수 있다. 압력, 온도, 조성이 주어진 경우, 상평형 계산을 통해 얻어지는 정보는 그 조건에서의 각 원소들의 chemical potential 이 된다. Chemical potential 이 결정되면, 식 [17] 을 이용하여 (이 경우 ΔP , ΔT 는 0 이다) 액상 이외의 모든 상들에 대해서도 개별적으로 metastable 한 상태에서의 조성을 구할 수 있게 된다. 이러한 조성 및 chemical potential 을 이용하면 식 [13] 에서 왼쪽의 Gibbs energy 와 오른쪽의 첫 항을 계산할 수 있는데 그 차이는 해당 상이 평형상으로 존재할

driving force 가 된다. 즉, 왼쪽의 Gibbs energy 값이 오른쪽의 첫 항 보다 크면 그 상은 현재의 평형상 조합에 비해 불안정한 것이고, 작으면 그 상은 현재의 평형상 조합(액상 단상) 보다 안정한 것이 된다. 현재의 평형상 조합보다 안정한 상이 발견되면 그 상을 추가하여 다시 two-step iteration 을 통한 상평형 계산을 시도한다. 각 상의 조성 과 새로운 chemical potential 값이 계산되면 다시 조합에서 빠진 다른 모든상에 대해 driving force 를 계산한다. 이러한 계산 과정에서, 평형상 조합에 속해 있었던 어떤 상에 대해 평형 상분율 n^p 가 음의 값으로 계산되면 그 상은 제외시키고, 조합에서 제외되었던 다른 상들 중 새로 안정한 상이 발견되면 그 상은 새로이 조합에 추가하여 상평형 계산을 다시 시도한다. 이러한 과정을 더 이상 안정한 상이 나타나지 않을 때까지 반복하면, 최종적으로 평형을 이루는 상의 조합과 상분율 및 각 상의 조성, 즉 평형 상태가 계산되는 것이다.

일반적으로 상평형을 계산하는 조건은 대단히 다양하다. 위에서는 평형에 참여하는 상이 이미 주어진 경우, 또는 평형상 조합을 모르는 상태에서 합금 조성 만이 주어진 경우를 예를 들었지만, 평형에 참여하는 상의 일부만 주어지는 조건도 있을 수 있고, 합금 원소 일부에 대해서만 조성이 주어지는 경우도 있을 수 있으며, mole fraction 대신 weight fraction 이 주어지는 경우, 일부 원소의 절대량 대신 상대 비율이 일정하게 주어지는 경우 등 다양한 열역학적 조건이 상정될 수 있다. 이러한 모든 조건들은 다 수식적으로 표현될 수 있을 것이며, 한 iteration 에 대한 수식으로 바뀌어 식 [13] 과 함께 첫 번째 step 에서의 계산에 활용된다. 수식적으로, 첫 번째 step 에서 식 [13] 과 함께 풀리는 연립방정식에서 미지수의 개수와 관계식의 개수가 같기만 하면 상평형 계산은 언제든지 행해질 수 있게 된다.

실용 다원 합금계에는 앞의 1절에서 설명한 부격자 모델로는 그 열역학 특성을 효율적으로 나타낼 수 없는 많은 종류의 상들이 존재한다. 이러한 상들의 Gibbs energy 를 보다 효율적으로 표현할 수 있도록, 물리·화학적 특성에 기초를 두고 많은 열역학 모델들이 발표되고 있다. 예를 들면 이온을 포함하고 있는 산화물계의 액상을 위한 이온 용액 모델 [7], 산화물 상들을 위한 compound energy model [8], σ , x , μ 상 등을 위한 부격자 모델들이 그것이다. 이와 같은 다양한 상들의 열역학 모델에 대해서는 참고문헌 [9] 을 참고할 수 있으며, 실용 철강 합금계의 열역학 수식화 현황 및 신뢰성에 대해서는 많은 논문들이 이미 발표된 바 있다 [10-13]. 또한 CALPHAD method 에 대해 전반적인 소개를 실은 text [14] 가 최근에 출판되기도 하였다.

제 3 장 다원 확산 모델링

본 장에서는 다원 (3원계 이상) 단상 합금 내에서의 확산을 모델링하는 문제를 다루었다. 2원 합금 확산에서는 나타나지 않으면서 다원 합금 확산에서만 나타나는 대표적인 현상으로 uphill diffusion 을 들 수 있다. 이는, 2원계 합금에서는 용질 농도의 증가가 항상 용질 원소의 화학포텐셜 증가를 수반하지만 다원 합금계에서는 반드시 그 변화의 방향이 같지 않다는 데서 유래한다. 즉, 특정 용질 원소의 농도가 증가하더라도 타 성분의 영향으로 그 원소의 화학포텐셜은 오히려 감소할 수도 있다는 사실 때문이다. 따라서 현상학적으로 용질 원소 확산 구동력을 그 원소 농도 기울기로 나타내서는 안되며 화학포텐셜 기울기로 나타내는 것으로 출발해야 한다. 그러나 확산 구동력을 농도 기울기로 표현하는 것이 전통적으로 익숙하게 사용해 온 방법일 뿐 만 아니라 (Fick's 법칙) 실제 확산계수를 측정하는 실험에서도 일반적으로 사용하는 방법이라는 점을 생각하면, (확산 구동력을 농도 기울기로 표현하는) 전통적인 방법을 사용할 때의 편리성을 무시할 수는 없다. 본 장에서는 확산구동력을 화학포텐셜 기울기로 나타내는 것으로 출발해서, 전통적인 방법에 따라 확산구동력을 농도 기울기로 표현하는 식으로 변환하는 과정에서 다원 확산계수가 어떻게 행렬의 형태를 가지게 되는지, 확산계수 행렬의 각 요소에는 속도론적 요인과 열역학적 요인이 어떻게 반영되어 있고, 또 확산계수 상호간에는 어떠한 관계를 가지는 지에 대해 설명할 것이다. 아울러, 확산방정식을 finite difference method 로 푸는 과정을 Darken [1] 의 uphill diffusion 에 대한 simulation 결과와 함께 소개할 것이다.

제 1 절 다원 확산 계수 모델

다원 확산 계수에 대한 이론적 모델은 Onsager [2-4] 로 부터 Darken [5], Kirkaldy [6-16] 를 거쳐 Andersson 과 Ågren [17] 에 이르기 까지 수 많은 연구자들에 의해 연구되어 왔으며 이들의 연구 결과를 종합적으로 간략하게 요약하면 다원 확산 계수 모델 표현식을 다음과 같이 유도할 수 있다.

1. 기본 가정 및 정의

본 다원 확산 계수 모델에서 기본적인 가정은 고용상의 몰부피 (molar volume) 에 대해서 이루어진다. 일반적으로 몰부피, V_m 는 조성에 따라 변하며 구성 원소의 분몰부피 (partial molar volume) 와 조성의 함수 형태로 다음과 같이 표현된다.

$$V_m = \sum_{k=1}^n x_k V_k \quad [1]$$

x_k 와 V_k 는 각각 원소 k 의 몰분율 및 분몰부피를 나타낸다. 각 원소의 분몰부피는 원소마다 다를 뿐 아니라 한 원소에 대해서도 조성에 따라 달라질 수 있다. 여기서는 수식을 단순화하기 위해 모든 치환형 원소의 분몰부피는 동일하고 조성에 관계없이 상수 (V_S) 이며, 모든 침입형 원소는 0 의 분몰부피를 가진다고 가정한다.

$$V_j = V_S \quad \text{for } j \in S \text{ (substitutional)} \quad [2]$$

$$V_j = 0 \quad \text{for } j \notin S \quad [3]$$

“ $j \in S$ ” 는 원소 j 가 치환형 (substitutional) 원소임을 나타낸다. 이러한 가정에 의해 몰부피는 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$V_m = \sum_{k=1}^n x_k V_k = V_S \sum_{k \in S} x_k \quad [4]$$

식 [4] 에 따르면, 침입형 고용체의 몰부피는 상수가 아니고 상 내 전체 치환형 원소의 몰분율에 따라 변하게 된다. 수식을 단순화하기 위해 식 [2], [3] 에서와 같은 가정을 한 만큼, 이제 몰부피는 침입형, 치환형 원소 구분없이 원자 1 몰 당 상 부피로 정의하는 것 보다는 치환형 원자 1 몰 당 상 부피로 정의하여 V_S 라는 상수로 취급하는 것이 편리할 것이다. 한편, 확산 구동력을 농도 기울기로 표현한다고 할 때, 농도 C_k 는 단위 부피당 원소 k 의 몰 수로 정의되는데 이는 몰부피와 다음과 같은 관계를 가지게 된다.

$$C_k = \frac{x_k}{V_m} = \frac{x_k}{\sum_{j \in S} x_j} / V_S = u_k / V_S \quad [5]$$

u_k 는 치환형 원소 1 몰 당 원소 k 의 몰 수를 나타내는 새로운 농도 변수로서 다음과 같이 정의된다.

$$u_k = x_k / \sum_{j \in S} x_j \quad [6]$$

실제 둘 이상의 서로 다른 상 간 확산 반응을 simulation 할 때, 새로운 농도 변수 u_k 는 C_k 대신에 매우 유용하게 사용되며 이는 제 5 장에서 다시 상세히 언급될 것이다.

확산을 정량적으로 다룰 때는 좌표 (frame of reference) 를 어떻게 설정하느냐에 따라 서로 다른 개념의 확산 계수가 정의된다. 확산 계수를 실험적으로 측정하거나, simulation 결과를 실험 측정 결과와 비교할 때 가장 편리한 좌표는 부피고정좌표 (volume fixed frame of reference) 이며, 이때 측정되는 (또는 사용되는) 확산 계수는 상호확산계수가 된다. 부피고정좌표계에서 각 확산 원소의 분몰 부피 (partial molar volume) V_k 와 확산 유속 (diffusional flux) J_k 간에는 다음의 관계가 성립한다.

$$\sum_{k=1}^n V_k J_k = 0 \quad [7]$$

그러나, 위에서 언급한 몰부피에 관한 가정을 고려하면 식 [7] 은 다음과 같이 바뀐다.

$$\sum_{k \in S} J_k = 0 \quad [8]$$

이는, 애초에 정의한 확산 좌표계 (부피고정좌표계) 가 치환형 원자에 대한 원자수고정좌표계 (number fixed frame of reference wrt. substitutional atoms) 로도 간주될 수 있음

을 의미한다. 어느 좌표계의 관점에서든 확산 유속에 대한 표현은 항상 식 [7], [8] 을 만족해야 하는데, 침입형 원소는 분몰 부피를 0 으로 가정하였으므로 식 [7] 을 항상 만족하며, 치환형 원소의 확산 유속은 다음의 관계식을 통해 임의의 좌표계로 부터 부피고정좌표계로 변환시킬 수 있다.

$$J_k = \hat{J}_k - u_k \sum_{i \in S} \hat{J}_i \quad [9]$$

위의 식 [9] 에서 \hat{J}_k 는 임의의 좌표계로 표현된 확산 유속을 나타내고, J_k 는 부피고정좌표계로 표현된 확산 유속을 나타낸다. u_k 의 치환형 원소에 대한 합이 1 이 된다는 사실로 부터 식 [9]의 J_k 가 항상 식 [7] 과 [8]의 조건을 만족함을 쉽게 유도할 수 있다.

2. 다원 확산 계수 모델식의 유도

다원 확산 계수의 유도는 확산 유속의 구동력이 해당 원소 농도 구배가 아니라 해당 원소의 화학포텐셜 구배라는 경험식 (phenomenological equation) 으로부터 출발한다. 이에 따라 임의의 확산 좌표계에서 개개 원소의 확산 유속은 다음의 식 [10] 으로 표현된다.

$$J_i = - L_i \nabla \mu_i \quad [10]$$

식 [10] 에서 화학포텐셜 μ_i 는 확산좌표계 상의 거리의 함수이지만 조성, 즉 구성 성분 농도의 함수이기도 하므로 다음과 같이 변환시킬 수 있다.

$$J_i = - L_i \sum_j^* \frac{\partial \mu_i}{\partial C_j} \nabla C_j = - \sum_j^* [L_i \frac{\partial \mu_i}{\partial u_j} V_S] \nabla C_j \quad [11]$$

여기서 \sum 부호에 나타나는 성분 j 는 원소 i 의 화학포텐셜에 영향을 미치는 모든 성분을 나타내며, 전체 구성 원소 외에 침입형 고용체의 경우 격자간 자리에서의 원자공공을 포함하게 된다. 따라서 원소의 수가 n 인 경우 식 [11] 의 n^* 는 치환형 고용체의 경우는 n 이 되지만 침입형 고용체의 경우는 $n+1$ 이 되며, $n+1$ 번째 원소는 침입형 자리의 원자공공이 되는 것이다. 한편, 치환형 원소의 확산 유속은 식 [9] 를 이용, 부피고정좌표계로 다음과 같이 변환시킨다.

$$\begin{aligned} J_k &= \hat{J}_k - u_k \sum_{i \in S} \hat{J}_i = \sum_{i \in S} \delta_{ik} \hat{J}_i - \sum_{i \in S} u_k \hat{J}_i = \sum_{i \in S} (\delta_{ik} - u_k) \hat{J}_i \\ &= - \sum_j^* [\sum_{i \in S} (\delta_{ik} - u_k) L_i \frac{\partial \mu_i}{\partial u_j} V_S] \nabla C_j \end{aligned} \quad [12]$$

위의 식 [10]-[12] 에서 L_i 는 i 원자의 이동도 (mobility) 를 나타내는 항으로, i 원자의 확산이 원자공공과의 자리바꿈 (vacancy mechanism) 에 의해 이루어진다고 가정할 경우 다음과 같은 식으로 표현할 수 있다.

$$L_i = u_i y_{va} M_{iVa} \quad [13]$$

여기서 y_{Va} 는, 일반적 의미의 격자 (치환형 격자) 외에 원자 공극을 또하나의 격자 (침입형 격자) 로 간주할 경우 각 격자 내에서 원자공공 (vacancy) 의 자리 분율을 나타내는 변수이다. M_{iVa} 는 원자공공 기구에 의한 i 원자의 일종의 격자이동 빈도 (jumping frequency) 에 해당하는 모델 변수이다. 식 [11], [12] 에서 V_S 는 상수로 가정한 (치환형 원자당) 몰 부피이고 식 [13] 에서 M_{iVa} 는 실험 데이터로 부터 수식화되어야 하는 모델 변수이므로 둘 다 오차를 포함하고 있는 항으로 별도로 구체적인 수치를 부여할 필요는 없다. 또한, 침입형 격자의 경우 y_{Va} 는 의미를 가지고 있는 변수지만 (제 2 장에서의 식 [1], [2] 참조), 치환형 격자의 경우 y_{Va} 값을 정확히 알기란 불가능하다. 치환형 격자 내에서 원자공공이 열역학적 평형에 해당하는 분율을 가지고 항상 균일하게 분포되어 있다고 가정하면 이 경우의 y_{Va} 또한 구체적인 수치를 주기위해 노력할 필요가 없는 항이 된다. 따라서 치환형, 침입형 격자 각각에 대해 실험 데이터로부터 수식화되어야 하는 새로운 모델 변수를 다음과 같이 정의한다.

$$\Omega_i = y_{Va} M_{iVa} V_S \quad \text{for substitutional } i \quad [14a]$$

$$\Omega_i = M_{iVa} V_S \quad \text{for interstitial } i \quad [14b]$$

이상의 과정을 통해 치환형 원소 및 침입형 원소 각각에 대해 확산 유속에 대한 표현을 정리하면 다음과 같다.

$$J_k = - \sum_{j=1}^{n^*} \left[\sum_{i \in S} (\delta_{ik} - u_k) u_i \Omega_i \frac{\partial \mu_i}{\partial u_j} \right] \nabla C_j \quad \text{for substitutional } k \quad [15a]$$

$$J_k = - \sum_{j=1}^{n^*} \left[u_k y_{Va} \Omega_k \frac{\partial \mu_k}{\partial u_j} \right] \nabla C_j \quad \text{for interstitial } k \quad [15b]$$

식 [15a] 와 [15b] 에서 J_k 는 용매 원자를 포함한 모든 원소의 확산 유속이 될 수 있으며, ∇C_j 는 용매 원자는 물론 침입형 격자에서의 원자공공까지 포함한 모든 성분의 농도 기울기가 된다. 그러나 식 [7], [8] 의 관계식에 의해 모든 원소의 확산 유속이 독립적인 것은 아니므로, 일반적으로 확산 simulation 에서 용매 원자의 확산 유속은 독립적으로 고려를 하지 않는다. 또한, 치환형 원자 1 몰 당 부피, V_S 를 상수로 가정한이므로 단위부피당 치환형 원소 몰 수 및 침입형 성분 몰 수, 즉 각 격자 (치환형, 침입형) 상에서 해당 성분 농도의 합은 역시 상수가 되며, 각 격자에 대해 다음의 관계식이 성립한다.

$$\sum_j \nabla C_j = 0 \quad [16]$$

여기서 성분 j 는 치환형 격자에서는 모든 치환형 원소가 되고 침입형 격자에서는 원자공공을 포함한 모든 성분을 나타낸다. 식 [16] 에 나타난 바와 같이, 식 [15a] 및 [15b] 에 포함된 모든 성분의 농도 기울기가 독립적인 것은 아니며, 치환형 고용체의 경우는 하나, 침입형 고용체의 경우는 두 종류의 격자에서 하나씩 두 개의 성분에 대한 농도 기울기 항을 소거할 수 있게 된다. 대개 치환형 격자에서는 용매 원소의 농도 기울기를 소거하고, 침입형 격자에서는 원자공공의 기울기를 소거하게 되며, 이로 부터 모든 용질 원소

의 확산 유속을 다음과 같은 형태로 표현할 수 있게 된다.

$$J_k = - \sum_{j=1}^{n-1} D_{kj}^n \nabla C_j \quad [17]$$

식 [17] 은 n 성분계에서의 확산 계수가 $(n-1) \times (n-1)$ 크기의 행렬 형태가 된다는 것을 보여주고 있다. \sum 부호에 의한 합은 식 [11] 이나 식 [15a], [15b] 에서와는 달리 용질 원소에 대해서만 이루어지게 되며, 확산 계수 D_{kj}^n 에서의 n 은 확산 유속을 식 [17] 에서와 같이 용질 원자 농도 기울기항 만의 합으로 표현했을 때의 확산 계수임을 나타낸다. 최종적으로 위와 같은 확산 계수에 대한 수식적 표현은 다음과 같다.

$$D_{kj}^n = \sum_{i \in S} (\delta_{ik} - u_k) u_i \Omega_i \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial u_j} - \frac{\partial \mu_i}{\partial u_n} \right) \quad \text{for substitutional } k \quad [18a]$$

$$D_{kj}^n = u_k y_{Va} \Omega_k \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial u_j} - \frac{\partial \mu_k}{\partial u_n} \right) \quad \text{for interstitial } k \quad [18b]$$

각 식의 u_n 에 대한 편미분 항에서 성분 n 은, 성분 j 가 치환형 원소일 때는 용매 원소, 성분 j 가 침입형 원소일 때는 원자공공을 나타낸다.

제 2 절 다원 확산 계수의 속도론적, 열역학적 의미

본 절에서는 앞서 유도한, 다원 확산 계수에 대한 수식적 표현에서, 속도론적 요인과 열역학적 요인이 어떤식으로 포함되어 있으며, 특히 대부분의 확산 simulation 에서는 구체적인 값을 구할 수가 없어 생략되고 있는, 확산 계수 행렬 상의 off-diagonal 항이, 어떠한 의미가 있고 diagonal 항과는 어떠한 관계를 가지고 있는지에 대해 구체적으로 설명하고자 한다.

1. 치환형 2 원 합금 (Fe-M) 에서의 확산 계수

Fe-M 2 원계 치환형 합금은 한 개의 부격자 (치환형 부격자:(Fe,M)₁) 로 이루어졌다고 볼 수 있으며, Fe 원자와 M 원자의 확산 유속은 식 [7], [8] 의 관계식으로 인하여 독립적인 양이 아니므로 M 원자 만의 확산 유속으로 모든 확산 거동을 정량화할 수 있다. 또한, M 원자의 확산 유속을 식 [17] 과 같은 형태로 표현할 경우, $\nabla C_{Fe} + \nabla C_M = 0$ 의 관계식으로 부터 ∇C_{Fe} 항은 소거되고 ∇C_M 항 만 남게 된다. 이때, M 원자의 확산 계수는 1×1 크기의 행렬 형태를 가지며 식 [18a] 에 의해 표현된다. 치환형 합금의 경우 농도 변수로 사용된 u_k 는 통상적인 몰분율 x_k 및 열역학 모델에서 사용되는 자리분율 y_k 와 같은 의미가 되므로, 여기서는 u_k 대신 y_k 를 이용하여 M 원자의 확산 유속을 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$J_M = -[y_{Fe} y_M \Omega_M \left(\frac{\partial \mu_M}{\partial y_M} - \frac{\partial \mu_M}{\partial y_{Fe}} \right) - y_M y_{Fe} \Omega_{Fe} \left(\frac{\partial \mu_{Fe}}{\partial y_M} - \frac{\partial \mu_{Fe}}{\partial y_{Fe}} \right)] \nabla C_M$$

$$\begin{aligned}
&= - \left[y_{Fe} y_M \Omega_M \frac{d\mu_M}{dy_M} - y_M y_{Fe} \Omega_{Fe} \frac{d\mu_{Fe}}{dy_M} \right] \nabla C_M \\
&= - \left[y_{Fe} \Omega_M RT + y_M \Omega_{Fe} RT \right] \left(1 + \frac{d \ln \gamma_M}{d \ln y_M} \right) \nabla C_M \quad [19]
\end{aligned}$$

본 확산 모델에서 부피고정좌표계로 확산 유속을 표현하고 있으므로, 식 [19]에서 $-\nabla C_M$ 을 제외한 부분은 Fe-M 2원 합금에서의 상호확산계수가 되어야 하며, 실제로 2원 상호확산계수에 대한 Darken's relation 과 동일한 수식 형태를 가짐을 알 수 있다. 여기서 [] 안의 항은 순수하게 속도론적인 항이 되고, () 안의 항은 thermodynamic factor 가 된다. 2원 합금계의 확산 거동을 정량적으로 다룬 대부분의 연구에서 확산계수를 상수로 처리하고 계산하는 경우가 많으나, 이 경우 여러 조성에서의 확산 거동을 정확하게 모사할 수 없고, 특히 실용 다원 합금계의 확산 거동을 정량적으로 다루려 할 때, 합금 원소가 추가됨에 따른 특정 원소의 확산계수의 변화를 고려하는데 제한을 받게 된다. 다원 합금계의 열역학 수식화를 행할 때 구성 2원 합금계의 열역학 수식화 결과를 그대로 이용함으로써 효율적인 수식화가 이루어질 수 있는 것처럼, 2원 합금계의 확산 계수로 부터 다원 합금계의 확산 계수를 예측할 때 예측 능력을 부여 받기 위해서는 2원 합금의 확산 계수에 대해 체계적인 수식화가 이루어져야 한다.

식 [19]에서 thermodynamic factor 는 수식화된 열역학 상수로 부터 직접 계산이 가능한 반면, mobility 에 해당하는 Ω_M, Ω_{Fe} 등은 확산 계수에 대한 실험 정보로 부터 새로이 수식화되어야 하는 항이다. 확산계수에 대한 실험 데이터가 상호확산계수 (interdiffusion coefficient) 외에 추적확산계수 (tracer diffusion coefficient), 추적불순물 확산계수 (tracer impurity diffusion coefficient), 자기확산계수 (self diffusion coefficient) 등 4 가지로 분류되어 발표된다는 점 [18] 을 염두에 두고, mobility 에 대한 보다 체계적인 수식화를 위해서는 식 [19]의 확산 계수에 대한 수식적 표현을 좀 더 면밀히 분석할 필요가 있다.

원소 M 의 추적확산계수를 구하는 실험을 위해서는 M 원소의 방사성 동위원소를 추가하여야 한다. 이를 M^* 로 표시하고 Fe-M- M^* 으로 주어지는 3원 합금계에 대해 $\nabla C_{Fe} = 0, \nabla C_M + \nabla C_{M^*} = 0$ 및 $\Omega_M = \Omega_{M^*}$ 의 관계를 고려하여 식 [15a] 로 부터 식 [19]를 다시 유도하면 다음의 결과를 얻는다.

$$J_{M^*} = - \Omega_M RT \nabla C_{M^*} \quad [20]$$

여기서 $\Omega_M RT$ 는 바로 M^* 의 추적확산계수가 된다. 이는 엄밀하게는 $\Omega_{M^*} RT$ 로 표현되어야 하나 순수 속도론적 요소인 Ω 가 양자 간에 서로 다를 필요가 없으므로 그대로 식 [20] 처럼 표현할 수 있다. 원자 확산이 열적 활성화 과정임을 고려할 때, 위의 추적확산계수는 다음과 같이 Arrhenius type 으로 표현할 수 있다.

$$\Omega_M RT = \Omega_M^0 \exp[-Q_M/RT] \quad [21]$$

Ω_M^o 는 원자 진동수와 관련된 항이고 Q_M 는 활성화 energy 가 되나, 이들 역시 상수는 아니며 각각 C_{M+M^*} 에 해당하는 원소 M 의 조성의 함수가 된다. 이는 합금 상의 Gibbs energy 가 조성의 함수로 표현되는 것과 같은 형태로 (mixing entropy term 은 제외), y_{Fe} 와 y_M 의 함수로 표현될 수 있다.

식 [20] 및 [21] 로 표현되는 추적확산계수는 조성에 따라 다른 이름으로 불리우는데, 원소 M 의 조성이 1 인 경우, 즉 순수 M 에서의 추적확산계수는 자기확산계수라는 이름으로, 또한 원소 M 의 조성이 0 에 가까우면 추적불순물확산계수라는 별도의 이름으로 각각 발표된다. 각각의 경우를 수식으로 표현하면 다음과 같다.

$$D_M^{self} = \Omega_M^o(y_M=1) \exp[-Q_M(y_M=1)/RT] \quad [22]$$

$$D_M^{*impurity} = \Omega_M^o(y_M=0) \exp[-Q_M(y_M=0)/RT] \quad [23]$$

Ω_M 에 포함된 모델상수 (Ω_M^o , Q_M) 중 $y_M=0$ 과 $y_M=1$ 의 극한에 해당하는 상수들은 식 [22], [23] 에 보이는 바와 같이 실험적으로 보고된 자기확산계수 또는 추적불순물확산계수로부터 수식화할 수 있으며 나머지 모델상수 (상호작용항) 들은 여러 조성에서 보고된 추적확산계수 데이터를 이용하여 수식화가 가능하다. 또한 Ω_{Fe} 에 포함된 모델상수들도 같은 방법으로 해당 실험자료로 부터 수식화가 가능하며, 실험자료의 미비로 일부 모델상수에 대한 수식화가 불가능할 경우, 모델상수의 수를 줄이고 상호확산계수 등 가능한 실험자료로 부터 나머지 모델상수들을 수식화할 수 있다.

2. 침입형 2 원 합금 (Fe-C) 에서의 확산 계수

Fe-C 2원계 fcc 합금의 분자식은 $(Fe)_1(Va,C)_1$ 로 표현된다. 여기서는 침입형 부격자 내 C 원자의 확산 유속만이 관심의 대상이 되고 치환형 부격자 내 Fe 원자의 유속은 없다고 볼 수 있다. C 원자의 확산 유속을 식 [17] 의 형태로 표현할 경우 ∇C_C 하나의 항으로 표현할 수 있으며, C 원자의 확산 계수는 식 [18b]에 의해 다음과 같이 표현된다.

$$\begin{aligned} J_C &= - y_C y_{Va} \Omega_C \left(\frac{\partial \mu_C}{\partial y_C} - \frac{\partial \mu_C}{\partial y_{Va}} \right) \nabla C_C \\ &= - y_C y_{Va} \Omega_C \frac{d\mu_C}{dy_C} \nabla C_C \end{aligned} \quad [24]$$

여기서는 u_C 를 직접 y_C 로 바꾸어 표현하였지만 이는 fcc 합금에서 격자자리와 격자간 자리의 비율이 1 이기 때문에 가능한 것이고 $(Fe,M)a(Va,C)c$ 의 분자식으로 표현되는 일반적인 침입형 고용체에 대해 u 와 y 간에는 다음과 같은 관계가 성립한다.

$$u_j = y_j \quad \text{for substitutional } j \quad [25a]$$

$$u_j = \frac{c}{a} y_j \quad \text{for interstitial } j \quad [25b]$$

C 원자의 mobility Ω_C 는 C 원자 확산에 관한 실험자료로부터 식 [21] 과 같은 온도, 조성의 함수로 수식화된다. Ågren [19] 은 과정은 다르지만 결국 식 [24] 와 같은 형태의 확산계수 표현식을 유도하였으며, 이에 기초를 두고 Gustafson [20] 에 의한 Fe-C 계 열역학 수식화 자료와 해당 확산 실험자료 [21] 를 이용하여 Ω_C 를 다음과 같이 수식화한 바 있다.

$$\Omega_C RT = 4.529 \cdot 10^{-7} \exp\left[-\frac{(1-2.221 \cdot 10^{-4} \cdot T)}{RT}(-72007y_C + 147723y_{Va})\right] \quad [26]$$

3. Fe-M-C 3 원 합금에서의 확산 계수

Fe-M-C 3 원계에서 fcc 고용체는 부격자모델을 적용하여 $(Fe,M)_1(C,Va)_1$ 의 분자식으로 표현된다. 여기서는 Fe, M, C, Va 등 4 개의 성분에 대한 확산 유속이 정의되나 앞서 밝힌 바와 같이 Fe 와 M 및 C 와 Va 간에 각각 $J_{Fe}+J_M=0$ 및 $J_{Va}+J_C=0$ 의 관계식이 성립하므로 Si 와 C 에 대한 확산 유속 만으로 모든 확산 거동을 기술할 수 있다. 또한, Fe 와 M, C 와 Va 사이에 $\nabla C_{Fe}+\nabla C_M=0$, $\nabla C_{Va}+\nabla C_C=0$ 의 관계가 성립하므로 식 [17] 및 식 [18a], [18b] 에 의해 C 와 Si 의 확산 유속은 다음과 같이 표현된다.

$$\begin{aligned} J_C &= -y_C y_{Va} \Omega_C \left(\frac{\partial \mu_C}{\partial y_C} - \frac{\partial \mu_C}{\partial y_{Va}} \right) \nabla C_C - y_C y_{Va} \Omega_C \left(\frac{\partial \mu_C}{\partial y_M} - \frac{\partial \mu_C}{\partial y_{Fe}} \right) \nabla C_M \\ &= -D_{CC}^{Fe} \nabla C_C - D_{CM}^{Fe} \nabla C_M \end{aligned} \quad [27a]$$

$$\begin{aligned} J_M &= -[y_{Fe} y_M \Omega_M \left(\frac{\partial \mu_M}{\partial y_C} - \frac{\partial \mu_M}{\partial y_{Va}} \right) - y_M y_{Fe} \Omega_{Fe} \left(\frac{\partial \mu_{Fe}}{\partial y_C} - \frac{\partial \mu_{Fe}}{\partial y_{Va}} \right)] \nabla C_C \\ &\quad - [y_{Fe} y_M \Omega_M \left(\frac{\partial \mu_M}{\partial y_M} - \frac{\partial \mu_M}{\partial y_{Fe}} \right) - y_M y_{Fe} \Omega_{Fe} \left(\frac{\partial \mu_{Fe}}{\partial y_M} - \frac{\partial \mu_{Fe}}{\partial y_{Fe}} \right)] \nabla C_M \\ &= -D_{MC}^{Fe} \nabla C_C - D_{MM}^{Fe} \nabla C_M \end{aligned} \quad [27b]$$

C 와 M 각각의 확산 유속은 C 와 M 두 원소 농도 기울기의 선형 함수 형태로 표현되며, 이 경우 확산 계수는 2×2 크기의 행렬 형태가 된다.

일반적으로 Fe-M-C 3 원 합금상에서의 확산 반응에 의한 농도 변화를 simulation 하기 위해서는 위의 식 [27a], [27b] 에 나타난 4 가지 확산 계수의 값을 알아야 한다. 위에서 부터 4가지 확산 계수를 구하기 위해서는 (μ_i 를 조성의 함수로 표현하기 위한) 열역학 상수의 수식화 이외에 각 원소의 Ω 값을 수식화해야 한다는 점을 알 수 있다. 그러나, 현재까지도 많은 확산 simulation 연구에서는 확산 계수 행렬의 요소 중 off-diagonal 항 (D_{CM}^{Fe} , D_{MC}^{Fe}) 의 정확한 값을 실험적으로 구할 때의 어려움 때문에 이를 생략하고 확산 유속을 diagonal 항 만으로 표현하는 경우가 많다. 또는, off-diagonal 항의 중요성을 인식하고 이를 simulation 에 포함시키더라도 실제 이의 값을 구하는데 어려

움을 겪기도 한다. Kirkaldy [6] 의 경우, Darken 의 uphill diffusion (Fe-Si-C 3원계) 을 simulation 하려는 시도에서 $D_{\text{CSi}}^{\text{Fe}}$ 값을 구하는 데에 실제로 많은 시행착오를 겪었다. 그러나, 식 [27a], [27b] 에 의하면, 특정 원소의 확산 계수 중 off-diagonal 항에 해당하는 확산 계수는 diagonal 항의 확산 계수에 비해 열역학 항이 다를 뿐 속도론 항은 같다는 것을 알 수 있다. 이는, 각 원소의 화학포텐셜 μ_i 가 이미 조성의 함수 형태로 수식화되어 있고, Ω_C 와 Ω_{Fe} , Ω_M 이 diagonal 항의 확산 계수, $D_{\text{CC}}^{\text{Fe}}$, $D_{\text{MM}}^{\text{Fe}}$ 에 대한 수식화 과정을 통해 결정되면 off-diagonal 항의 확산 계수는 저절로 수식화된다는 것을 의미한다.

앞서, 각 원소 mobility, Ω_i 는 온도 뿐 아니라 구성 원소 조성의 함수 형태를 가진다는 것을 언급한 바 있다. Fe-M-C 3원 합금계에서 Ω_C , Ω_{Fe} , Ω_M 는 Fe, M, C 세 원소의 조성의 함수가 되어야 한다. 해당 3원 합금에서의 확산 계수에 대한 실험 정보가 충분히 보고되어 있는 경우 Ω_i 를 3원 조성의 함수로 수식화하는 데는 문제가 없지만, 대개의 경우는 충분한 실험 정보를 구하기 힘들다. 이런 경우 근사치로서, Ω_C 는 Fe-C 2원계에서 수식화된 값을, Ω_{Fe} 와 Ω_M 은 Fe-M 2원계에서 수식화한 값을 사용하게 되는데, 이때 제 3 원소의 영향은 thermodynamic factor 를 통해서 나타나게 된다.

4. Fe-M-C 3 원 확산 계수와 상태도 간의 관계

본 장의 서두에서 언급한 바와 같이 다원계 확산의 2원계 확산에서 찾을 수 없는 특징은 uphill diffusion 이 나타날 수 있다는 점이다. Uphill diffusion 의 대표적인 예는 Fe-Si-C 3원 합금과 Fe-C 2원 합금 간 확산쌍에서 행해진 Darken [1] 의 실험일 것이다. 이 실험에서 C 원자의 uphill diffusion 이 확산쌍의 한 쪽 합금에 Si 를 첨가한 때문이라는 것은 잘 알려진 사실이다. Si 가 C 원자의 mobility 에 크게 영향을 줄 이유가 없는 만큼, Si 의 첨가 효과라는 것은 uphill diffusion 이 열역학적 요인에 의한 것임을 암시한다. 한편, Fe-Si-C 3원 합금에서 C 의 확산 유속을 식 [27a] 와 같이 표현할 경우, 식 [27a] 의 첫 번째 항 만으로는 절대로 uphill diffusion 이 나타날 수 없다. $D_{\text{CC}}^{\text{Fe}}$ 가 음수가 아닌 한 농도가 낮은 쪽으로 확산이 일어날 것이기 때문이다. 따라서, uphill diffusion 을 야기하는 항은 식 [27a] 의 두 번째 항이라고 볼 수 있다. 즉, $D_{\text{CSi}}^{\text{Fe}}$ 가 uphill diffusion 에 중요한 기여를 한다고 보게 되는 것이다. 대개 확산 계수란 (확산 율속 변태에서) 속도론적 특성을 대표하는 양으로 인식되고 있다. 한편으로는 uphill diffusion 이 열역학적 요인에 의한 것이라고 하면서, 또 한편으로는 속도론적 요소인 확산 계수가 이의 발생에 중요한 기여를 한다고 하는 것은 일견 모순인 것 처럼 보인다. 아니면 확산 계수에 자체에 단순한 thermodynamic factor 이상의 열역학적 의미가 포함되어 있는지도 모른다. 이를 밝히기 위해 Fe-Si-C 3원계 fcc 상에서의 C 의 확산 유속을 식 [27a] 의 형태로 다음과 같이 다시 써 보자.

$$J_C = - y_C y_{\text{Va}} \Omega_C \frac{d\mu_C}{dy_C} \nabla C_C - y_C y_{\text{Va}} \Omega_C \frac{d\mu_C}{dy_{\text{Si}}} \nabla C_{\text{Si}} \quad [28]$$

식 [27a] 와의 차이점은 확산 계수에 대한 표현에서 편미분 형태가 전미분 형태로 바뀌었다는 점이다. 이는 치환형 부격자나 침입형 부격자 내에 각각 두가지 성분씩만 존재할 때 가능한 것으로, 여기에 또다른 치환형 합금 원소나 침입형 원소들이 추가될 때는 식이

성립하지 않는다는 것을 밝혀 둔다. 즉, Fe-M-C 또는 Fe-M-N 형태의 3원계에 대해서만 가능한 방법이다. 열역학 모델에서 y_C 와 y_{Si} 는 서로 독립적인 변수라는 점을 상기하면서 다음의 식을 보자.

$$D_{CSi}^{Fe} = y_C y_{Va} \Omega_C \left(\frac{d\mu_C}{dy_{Si}} \right)_{y_C} \quad [29]$$

$$D_{CC}^{Fe} = y_C y_{Va} \Omega_C \left(\frac{d\mu_C}{dy_C} \right)_{y_{Si}} \quad [30]$$

$$D_{CSi}^{Fe} / D_{CC}^{Fe} = \left(\frac{d\mu_C}{dy_{Si}} \right)_{y_C} / \left(\frac{d\mu_C}{dy_C} \right)_{y_{Si}} = - \left(\frac{dy_C}{dy_{Si}} \right)_{\mu_C} \quad [31]$$

식 [31] 은 D_{CSi}^{Fe}/D_{CC}^{Fe} 가 상태도 상에서 C 의 등활동도(또는 등포텐셜) 곡선 기울기와 관계있음을 나타낸다. 즉 Fe-Si-C 3원계 등온상태도를 y_{Si} 와 y_C 를 각각 x, y 축으로 표시하여 나타냈을때 C 등활동도 곡선 기울기의 음수가 된다. 이로부터 확산 계수 자체는 속도론적 요인과 열역학적 요인을 모두 포함하고 있지만, uphill diffusion 에 결정적인 영향을 미치는 off-diagonal 항과 diagonal 항의 상대적 크기는 순전히 열역학적 요인에 지배된다는 사실을 알 수 있다. Uphill diffusion 이 발생하는 열역학적 조건을 결론적으로 정리하면, 확산속도가 상대적으로 느린 치환형 용질원소의 첨가가, 빠른 확산속도를 가진 침입형 용질원소의 화학포텐셜을 증가시키는 경우에는 항상 침입형 용질원소의 uphill diffusion 이 발생한다고 할 수 있다.

등활동도 곡선은 일정한 C 활동도 하에서 고용체 내 C 용해도를 측정함으로써 얻어지는 것으로 일반 연구자들이 수식화된 열역학

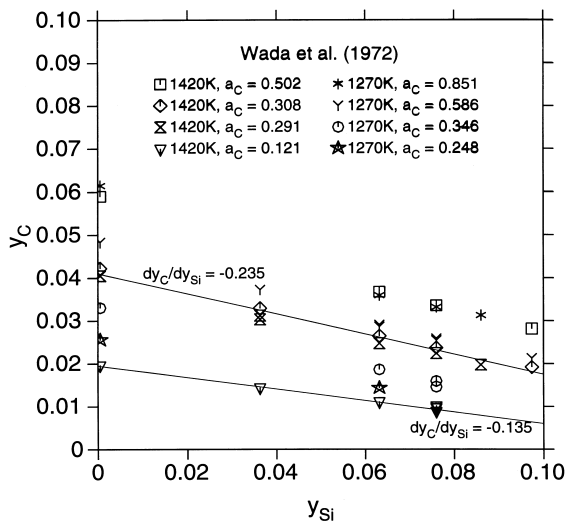


Fig.3.1

Experimental carbon isoactivity data in the fcc Fe-Si-C ternary alloys at 1420 and 1270K [22].

자료보다는 훨씬 수월하게 구할 수 있는 실험정보이다. Fe-Si-C 계 fcc 상에서 여러 C 활동도에서의 C 용해도를 보여주는 실험 자료 [22] 를 Fig.3.1 에 나타내었다. 등활동도 곡선은 직선이 아니므로 그 기울기는 상수가 아니고 조성에 따라 변하게 된다. Darken 의 실험 [1] 이 행해진 조성 영역, 즉 $y_C=0.014-0.028$ (0.3-0.6 wt% C) 영역에서 D_{CSi}^{Fe}/D_{CC}^{Fe} 는 Fig.3.1 로부터 약 0.135-0.235 사이의 값이 얻어진다. 이 값을 이용하여 Darken 의 실험을 모사한 후 실험 자료 또는 수식화된 열역학 자료를 이용하여 계산한 결과와 비교하면 앞서 유도한, 침입형 원소의 확산 계수와 상태도 (침입형 원소의 등포텐셜 곡선) 간 관계의 타당성을 확인할 수 있을 것이다.

제 3 절 확산 방정식의 수치해석적 해법

자유표면에서의 확산 유속이 없을 때, 단상 확산 문제에서 확산 simulation 결과로 구해지는 것은 시간에 따른 농도 profile 의 변화이다. 이는 Fick's 2 법칙으로 알려진 다음의 mass balance equation 의 해로부터 얻어진다.

$$\frac{\partial C_k}{\partial t} = -\nabla \cdot J_k = \sum_{j=1}^{n-1} \nabla \cdot (D_{kj}^n \nabla C_j) \quad [32]$$

다원 합금계 확산에서는 위의 확산방정식을 각 용질 원소별로 독립적으로 풀어서 해를 구하게 된다. 확산쌍에서의 확산 유속이 단면적에 수직한 방향으로만 일어난다고 간주하면 모든 수식을 Cartesian coordinate 상의 1차원에 해당하는 식으로 바꿀 수 있으며, C 및 Si 에 대한 확산 방정식은 다음과 같이 표현된다.

$$\frac{\partial C_C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D_{CC} \frac{\partial C_C}{\partial x} + D_{CSi} \frac{\partial C_{Si}}{\partial x} \right] \quad [33a]$$

$$\frac{\partial C_{Si}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D_{SiC} \frac{\partial C_C}{\partial x} + D_{SiSi} \frac{\partial C_{Si}}{\partial x} \right] \quad [33b]$$

본 연구에서는 위의 확산 연립 방정식을 풀기 위해 유한 차분법 (FDM : finite difference method) 을 사용하였다. 수치해석적 과정에 대한 보다 상세한 내용은 본 보고서 제 5 장에서 다룰 것이며, 여기서는 식 [33a], [33b] 에 나타나는 미분항들을 차분화하는 과정 만을 다음과 같이 소개한다.

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{C_i^{j+1} - C_i^j}{\Delta t} \quad [34]$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} \right] = \frac{1}{\Delta x} \left[\frac{D_{i+1} + D_i}{2} \frac{C_{i+1}^j - C_i^j}{\Delta x} - \frac{D_i + D_{i-1}}{2} \frac{C_i^j - C_{i-1}^j}{\Delta x} \right] \quad [35]$$

위의 식 [34], [35] 에서 아래첨자 i 는 grid 번호, 즉, 좌표계의 원점으로 부터의 거리를 나타내는 부호이고, 위첨자 j 는 시간 step 을 나타내는 부호이다.

수치해석적 방법으로 확산방정식을 푸는 과정에서 가장 유의해야할 점은 mass conservation 이다. 즉, simulation 전후에 각 용질 원소의 총량이 일정하게 유지되어야 한다는 점이다. 위의 식 [35] 는 확산계수가 조성에 따라 값이 변한다는 점이 고려된 것이며, 확산계수를 상수로 가정하여 차분식을 세울 경우 mass balance error 가 발생할 수 있으므로 유의하여야 한다.

1. Darken 의 uphill diffusion 에 대한 simulation

위와 같은 FDM 을 이용하여 Fe-Si-C 합금에서의 Darken [1] 의 uphill diffusion 에 대한 simulation 을 시도하였다. C 확산 계수 행렬의 off-diagonal 항을 결정하기 위해

두가지 방법을 이용하였는데, 하나는 수식화된 열역학 상수들을 이용하는 것이고 다른 하나는 앞 절에서 제시한 것 처럼 Fe-Si-C 계 fcc 상에서 C 등포텐셜 곡선의 기울기 (Fig.3.1) 를 이용하는 것이다. Fe-Si-C 계의 열역학 수식화 자료 [23] 는 문헌상에서 확보할 수 있으며, 각 원소의 mobility 중 Ω_C 는 Fe-C 2원계에서 수식화된 자료 [19] 를, Ω_{Fe} 는 순수 fcc Fe 의 자기확산계수 [24] 로 부터, Ω_{Si} 는 Fe-Si 2원계를 통해 수식화된 자료 [25] 를 각각 이용하였다.

수식화된 열역학 자료를 이용한 경우의 계산 결과는 Fig.3.2a 에 나타낸 바와 같다. 또한, D_{SiC}^{Fe} 를 무시하고 D_{CSi}^{Fe}/D_{CC}^{Fe} 에 대해 Fig.3.1 로 부터 구한 값 (0.135-0.235) 의 중간치인 0.185 를 주었을 경우, 계산 결과는 Fig.3.2b 에 나타낸 바와 같다. 두 결과의 비교를 통하여 상태도 정보로부터 구한 확산계수를 이용한 계산 결과가 수식화된 열역학 정보를 이용한 계산 결과에 비해 결코 나쁘지 않다는 것을 알 수 있다. Darken 의 실험이 1323K 에서 이루어진 반면 Fig.3.1 의 실험 자료들은 1420 및 1270K 에서 측정된 것이고, 본질적으로 직선이 아닌 등활동도 곡선을 무리하게 직선으로 생각하여 기울기 값을 구한 만큼 0.185 라는 값이 상당히 근사적인 값임에도 불구하고 Fig.3.2b 는 우수한 계산 결과를 보이고 있다. 이는 앞서 유도한 3원 확산 계수와 상태도 간의 관계가 타당하다는 것과, 또한 수식화된 열역학 자료를 구할 수 없는 경우 침입형 원소의 등포텐셜 곡선을 이용하는, 본 연구에서 제시하는 방법이 off-diagonal 항의 확산 계수를 구해내기 위한 차선의 방법으로 활용될 수 있음을 보여주는 것이다. 이는 앞서 밝힌 바와 같이 Fe-M-C 또는 Fe-M-N 형태, 즉 하나의 침입형 원소를 포함하는 3원 합금계에 대해 적용되는 방법이지만, 4원계 이상 다원 합금계에 대해서도 구성 3원계로 부터 얻어낸 D_{CM}^{Fe}/D_{CC}^{Fe} 또는 D_{NM}^{Fe}/D_{NN}^{Fe} 값을 그대로 이용함으로써 적용이 가능할 것이다.

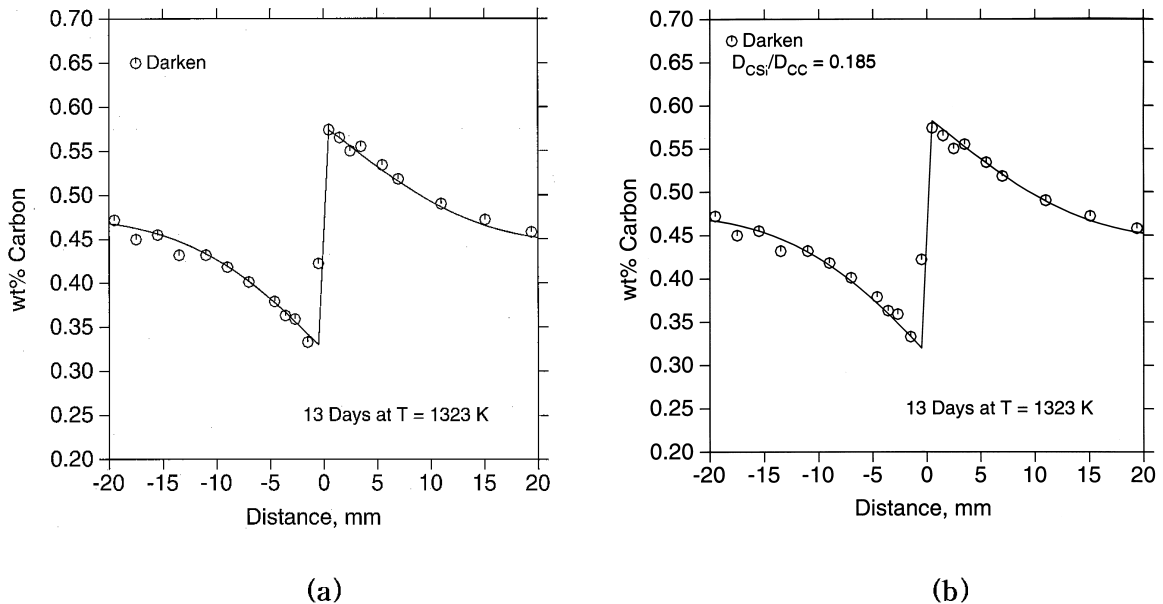


Fig.3.2

Simulation of Darken's uphill diffusion [1] in a weld between Fe-3.8wt%Si-C and Fe-C alloys. The simulation was performed using D_{CSi} evaluated (a) from critically assessed thermodynamic data and (b) from experimentally reported carbon isoactivity data.

제 4 장 계면 반응의 열역학 및 속도론

앞의 제 3 장에서는 다원 단상 용체 내에서의 확산에 대한 모델링을 다루었었다. 표면에서 각 성분의 확산속이 없는 단상 확산의 경우, 확산 simulation 을 통해 얻을 수 있는 정보는 앞서 언급한 바와 같이 시간에 따른 농도 변화 뿐이다. 그러나, 표면에서 성분의 유속이 있는 경우, 또한 계면을 형성하고 있는 서로 다른 두 상 간에 확산 반응이 일어나는 경우, 합금계의 특성에 따라서는 새로운 상이 layer 형태로 표면, 또는 계면에 형성될 수 있다. 이러한 계면 반응은 서로 다른 두 소재의 접합 (soldering, brazing, composite materials) 과정에서 빈번하게 일어나며, 이때 계면 반응 생성물로서 어떠한 상이 형성되는냐는 접합 특성에 결정적인 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 두 소재의 접합체를 하나의 합금계로 생각한다면, 각각의 소재는 그 합금계 상태도 상의 한 상에 해당한다. 평형 상태도 상에서 두 상 사이에 tie-line 이 존재한다면, 즉, 두 상이 평형 관계를 유지하면서 존재할 수 있다면 두 상 (소재) 사이의 계면에서는 어떠한 새로운 상도 형성되지 않을 것이지만, 두 상 사이에 다른 상들이 존재한다면 이러한 상들의 일부가 계면에 형성될 것을 예상할 수 있다. 따라서 계면 반응 생성물을 예측하는 문제는 상태도 상의 두 상 사이에 존재하는 여러 다른 상들 중 어떠한 상들이 어떠한 순서로 형성되며 반응 진행에 따라 어떠한 변화 과정을 거치면서 성장·소멸하는지를 예측하는 문제, 즉 확산 경로 (diffusion path) 및 이의 변화를 예측하는 문제로 귀착된다.

반응 진행에 따른 확산 경로 변화의 예측이라는 문제와 관련하여, 계면에 이미 형성된 중간상의 성장·소멸 거동은 확산 simulation 을 통해 구현될 수 있다. 그러나 이를 위해서는, 여러 중간상들 중 어떠한 상이 어떤 순서로 계면에 형성될지가 simulation 이전에 결정되어야 한다. 서로 다른 두 상 사이의 계면반응 생성물을 예측하는 문제는 지난 20여년간 여러 연구자들에 의해 연구되어 왔으나, 그 수준은, 열역학적으로 가능한 확산경로와 불가능한 확산경로를 정성적으로 구분해 낼 수 있는 정도이며, 보다 구체적으로 어떠한 확산경로가 형성될 것인지, 특히 중간상들의 형성순서에 대해서는 아직 만족할만한 성과를 거두지 못하고 있는 실정이다.

본 연구에서는 열역학 계산을 근간으로 하고 확산 속도론을 고려하여 계면 반응 생성물의 형성 순서 및 생성·소멸 과정을 보다 충실하게 예측해 낼 수 있는 모델을 제시한 바 있다. 제 4 장에서는 본 연구에서 새로이 제시한 계면 반응 예측 모델의 적용 예와 한계, 보다 완벽한 이론으로서의 완성을 위해 추가적으로 연구가 이루어져야 할 부분 등을, Cu/solder 반응, Ti/Al₂O₃ 반응 및 metal/Si 계면에서의 silicide 형성 반응을 예들 들어 소개하고자 한다.

제 1 절 계면 반응 예측 모델

합금내 모든 상변태는 평형을 향해 가고 있는 과정이다. 따라서 최종 평형상태에 도달했든 안했든 평형상태를 미리 아는 것은 상변태를 예측하기 위한 가장 기초적인 출발점이 된다. 또한, 어떠한 경로를 통해 변태가 일어나느냐는 속도론의 문제로서 그 내부

에는 여러가지 기구 (mechanism) 가 작용할 것이나, 본 연구에서 대상으로 삼는 이중 소재 간 계면 반응은 원자의 확산이 전체 반응속도를 결정짓는, 확산율속변태를 가정할 수 있는 경우에 한한다. 계면 반응 예측과 관련 본 연구에서 우선 관심의 대상으로 삼는 부분은, 이중 소재 간 계면 반응시 계면 반응 생성물로서 어떠한 중간상들이 어떠한 순서로 생성될 것이나, 특히 가장 먼저 형성되는 중간상을 어떠한 방법으로 예측할 것이나 하는 점이다. 이미 layer 로 형성된 중간상의 성장·소멸 거동은 확산 simulation 을 통해 기술해야할 성질의 것이므로 이는 본 보고서 제 6 장에서 다루게 될 것이다.

접촉하고 있는 두 소재의 계면에서의 조성은 각 소재의 내부와 같지는 않을 것이다. 확산 율속 변태를 가정한다면, 계면에서 국부평형 (local equilibrium) 을 가정할 수 있다. 이중 소재간 계면 반응 형성물 예측을 위한 본 연구의 기본적인 idea 는, 아직 계면에 아무런 중간 화합물이 형성되지 않았을때, 계면에서의 국부 평형 조성은 계면을 형성하고 있는 두 상 간의 준안정 상평형 (metastable equilibrium) 을 계산함으로써 예측될 수 있을 것이라는 접근 방법으로부터 출발한다. 이 상태에서 다른 모든 상들의 형성구동력을 계산할 수 있으며, 이때 가장 큰 형성 구동력을 가지는 금속간화합물이 계면 반응 생성물로서 가장 먼저 형성(핵생성)될 것이라는 것이 본 계면 반응 예측 모델의 핵심이다.

주어진 열역학 상태에서 형성구동력 만을 고려하여 임의의 상의 핵생성 여부를 예측하려는 것은 실질적으로 충분하지 못하며, 보다 정확한 예측을 위해서는 핵생성 속도론이 검토되어야 한다. 고전핵생성 이론 [1] 은 1900년대 초 완성된 이후 커다란 변화나 수정 없이 현재까지도 그 골격을 유지하고 있다. 이에 따르면, 형성 구동력을 가지고 있는 상의 핵생성 여부 및 핵생성 속도를 예측하기 위해서는, 핵생성을 유발하는 요소로서 형성 구동력, 핵생성에 장애가 되는 요소로서 계면에너지, misfit strain energy 등에 대한 정보가 기본적으로 필요하고, 보다 정확한 계산을 위해서는 이외에도 확산속도, 핵생성 site 밀도, cluster 크기 분포 등에 대한 정보가 필요한 것으로 되어 있다. 기본적인 3개 요소 중 형성 구동력은 본 연구에서도 이미 확보하고 있는 열역학계산을 통해 계산이 가능하나, 계면에너지와 변형에너지에 대한 계산은 현재까지도 커다란 연구과제로 되어 있다. 형성구동력과 계면에너지, 변형에너지는 그 종합적인 효과가 핵생성에 대한 에너지장벽 (energy barrier) 으로 나타나게 되는데, 여러 중간화합물 중 핵생성 에너지 장벽이 가장 낮은 상이 등은 반응에서는 가장 먼저, 승온 과정에서는 가장 낮은 온도에서부터 계면에 형성되기 시작할 것이라 볼 수 있다. 본 연구에서는 현실적으로 계면에너지와 변형에너지에 대한 계산이 현재로서는 불가능하다는 점과, 확산 율속 변태가 의미를 갖는 고온 반응에서 상대적으로 변형에너지 항의 기여가 작을 것이라는 점, 또한 본 연구대상인 계면 반응에서는 이미 높은 에너지를 가지는 계면이 존재하고 있음으로써 새로운 상의 출현으로 인한 계면에너지 증가가 크지 않을 것이라는 점을 들어, 형성구동력을 계면 핵생성 에너지 장벽의 크기를 가늠하기 위한 유일한 척도로 가정하였다. 즉, 주어진 열역학 조건에서 형성구동력이 가장 큰 상이 핵생성 에너지 장벽이 가장 낮아 가장 처음 형성될 것이라 보았으며, 반응상이 형성되기전 계면의 열역학 상태는 앞서 언급한 바와 같이 초기 상 사이의 준안정 국부평형 (local equilibrium) 에 해당한다는 가정하에 상평형 계산을 통해 계면 조성을 구하고자 하였다.

2원 합금계의 경우, 두 상 간의 국부 평형 조성은 온도와 압력이 정해지면 곧바로 결정된다. 이는 상평형 계산을 통해 쉽게 구할 수 있다. 그러나 두 상 간의 준안정 상평형을 계산한다 하더라도 2원계가 아닌 다원계의 경우에는 국부 평형 조성이 unique 하게 결정되지 않는다는 점이다. 다원 합금계 상태도 상에서 평형을 이루고 있는 두 상 사이에는 무수한 타이라인(tie-line) 들이 존재한다. 계면에서 국부평형을 이루고 있는 양 상의 조성은 이러한, 두 상 사이의 무한한 수의 tie-line 중 하나에 해당될 뿐이며 이 또한 반응 시간에 따라 변하게 된다. 3원 합금계의 경우 다른 상과 평형 관계에 있는 고용체 상의 조성, 즉 상경계는 상태도 등은 단면도 상에서 하나의 선으로 표시된다. 특정 순간의 국부 평형 조성이 그 선 상의 어느 위치에 놓이는지를 결정하기 위해서는 3원 확산 방정식을 풀어야 하며, 확산 simulation 은 바로 이러한 문제를 해결하기 위해서도 활용될 수 있는 것이다. (확산 simulation 중 계면에서의 flux balance equation 으로 주어지는 연립 방정식의 해를 구하는 과정에서 계면 조성을 결정할 수 있다. 다원 합금계 확산 반응시 계면에서의 flux balance equation 이 연립방정식을 이룬다는 점과 이의 해를 구하는 과정에서 상평형 계산이 어떻게 이용되고 양 상의 계면 조성이 어떻게 결정되는지에 대한 보다 자세한 사항은 다음의 제 5 장에서 소개될 것이다.)

제 2 절 다원계 이중 소재간 계면 반응 예측

일반적으로 다원 합금계에서 국부평형 관계에 있는 두 상의 상경계 조성은, 앞서 밝힌 바와 같이 확산 simulation 에 의해 구해질 수 있지만, 경우에 따라서는 확산 simulation 을 통하지 않고도 근사적인 예측을 할 수 있다. 반응하고 있는 한쪽 상이 액상인 경우, 즉 두 상 간에 확산 속도의 차이가 현격한 경우에는 확산 simulation 없이도 계면 조성에 대한 예측이 가능하며, 반응하고 있는 두 상이 모두 고상인 경우도 용질 원소 간에 확산 계수의 차이가 클 때는, 그 상대적인 차이를 정성적으로 고려함으로써 국부 평형이 가능한 조성 범위를 대폭 좁힐 수 있다. 본 연구에서는 위의 두 경우를 Cu 기판/액상 solder 간의 계면 반응과 Ti/Al₂O₃ 계면 반응을 예로들어 분석하였으며, 양자의 경우 모두 본 모델에 기초한 열역학계산 만으로도 계면 반응 양상이 (실험결과와 좋은 일치를 보이면서) 성공적으로 예측될 수 있음을 보일 것이다.

1. Cu/solder 계면 반응

전자회로의 크기가 계속 작아지고 환경 문제로 인한 Pb 규제 움직임이 가시화됨에 따라 low-Pb 또는 Pb-free solder 의 개발이 활발히 이루어지고 있다. 새로운 solder 의 개발에서 Cu 기판에의 젖음성 (wettability) 은 중요한 합금설계 요인 중의 하나이며, 접합체의 기계적 특성과 함께, Cu 기판과 액상 solder 간에 생기는 계면 반응 생성물의 종류와 성장 거동에 큰 영향을 받는다. 특히 기판에의 젖음성이 좋아지기 위해서는 soldering 초기 계면에서 중간 화합물이 신속하게 형성되어야 하는 것으로 알려져 있다. 기판과 solder 와의 반응성은 이러한 중간 화합물의 형성 구동력을 계산함으로써 예측을 위한 척도로 삼을 수 있고, solder 합금 성분 변화에 따른 형성 구동력의 변화를 계산함으로써 wettability 를 고려한 합금 설계에 활용할 수 있다. 그러나 이에 앞서 해결하여야 할 두가지 문제가 있다. 하나는 solder 합금 성분에 따라 기판/solder 계면에서 형성

되는 금속간 화합물의 종류가 달라진다는 점이고, 또 하나는 형성 구동력을 어떠한 조건에서 계산할 것이냐는 문제이다. Cu/solder 계면에서 soldering 초기 형성되는 중간 화합물은 Pb-Sn, Sn-Ag, Sn-Bi 계의 경우 Cu_6Sn_5 , Sn-In 계의 경우 $Cu_2(In,Sn)$ 또는 Cu_2In_3Sn , Sn-Zn 계의 경우에는 $CuZn_v$ 인 것으로 알려져 있으나, 이와 같이 달라지는 이유에 대해서는 보고된 바 없고, 따라서 Sn 에 Ag, Zn, In, Bi, Sb 등을 다양한 비율로 혼합한 solder 의 경우에는 더욱 예측 가능성이 희박하다. 본 연구에서는 앞서 소개한 이중 소재간 계면 반응 예측 scheme 을 Cu/solder 간 계면 반응에 다음과 같이 적용하였으며, 이를 통해 기존의 알려진 결과들을 성공적으로 예측할 수 있었다.

우선, 본 계면 반응 예측 scheme 을 구체적으로 설명하기 위해 pre-tinning 시의 계면 반응, 즉 Cu 와 순수한 Sn 사이의 계면 반응을 고려한다. Fig.4.1 은 Cu-Sn 2원계에 대해 계산된 상태도이다. Soldering 초기 아직 계면 반응 생성물이 형성되기 전, Cu 기판과 액상 solder 사이에 국부 평형을 가정하면, 그 평형 조성은 Cu-rich fcc 상과 액상 사이의 metastable equilibrium 을 계산하여 얻을 수 있다. 또한, 계면에 가장 먼저 형성되는 중간 화합물은 위의 metastable equilibrium 상태에서 형성구동력이 가장 큰 화합물이 될 것이라 생각할 수 있다. 이와 같은, fcc/액상 간 준평형 상경계는 Fig.4.2 에 굵은선으로 나와 있다. 대표적인 soldering 온도, $250^{\circ}C$ 에서의 fcc 상과 액상 간의 상경계는 Fig.4.2 에서 “●” 로 표시되어 있으며, 이는 계면 반응 생성물이 생성되기 전 국부 평형을 이루고 있는 두 상의 계면 조성에 해당한다고 생각되는 조성이다. 이러한 국부 평형 상태에서 다른 중간상 들의 형성구동력을 계산하는 방법은 Fig.4.3 에 나타낸 바와 같다.

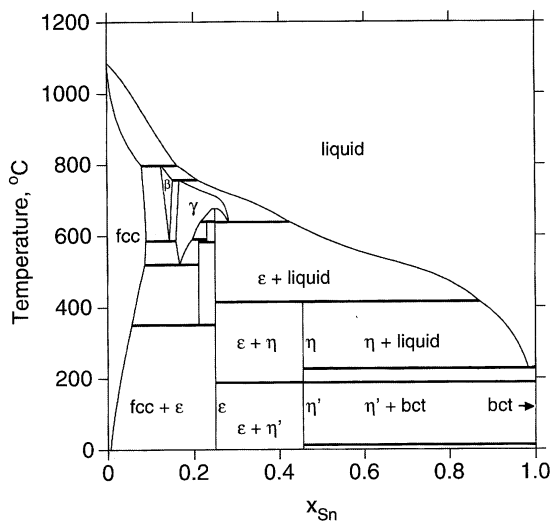


Fig.4.1

Calculated phase diagram of Cu-Sn binary system.

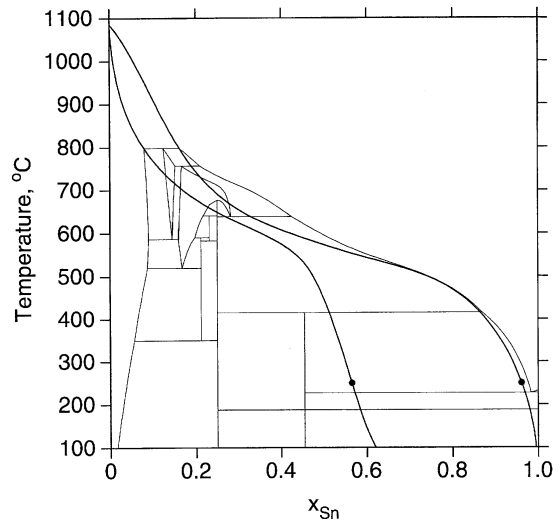


Fig.4.2.

Overlapping of calculated metastable phase boundaries between Cu-rich fcc and liquid (thick lines) in Cu-Sn binary system, with equilibrium diagram (thin lines). The metastable equilibrium compositions of fcc and liquid at $250^{\circ}C$ are indicated with “●”.

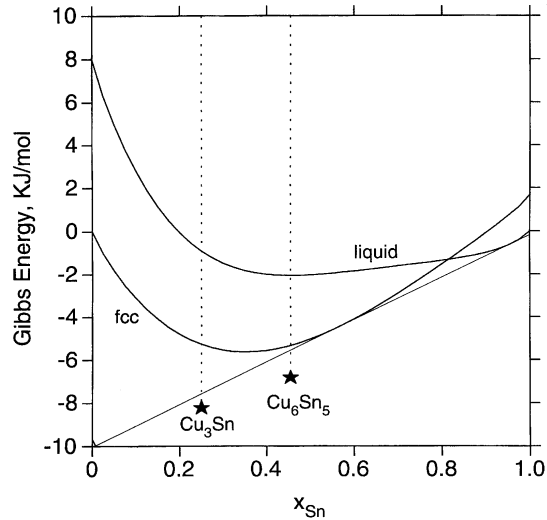


Fig.4.3.

Illustration of drivingforces of formation for Cu_3Sn and Cu_6Sn_5 under the metastable equilibrium between fcc and liquid at 250°C in the Cu-Sn binary system. Thick lines are the Gibbs energy curves of fcc and liquid, thin line is common tangent for the metastable equilibrium. The Gibbs energies of Cu_3Sn and Cu_6Sn_5 are denoted by "★". The vertical distances between the common tangent and the Gibbs energies of Cu_3Sn and Cu_6Sn_5 correspond to the driving forces of formation for individual phases.

Fig.4.3 에서 두 상의 Gibbs energy 곡선 (굵은 실선) 에 대한 공통 접선 (가는 실선) 은 해당 온도에서의 국부평형 상태를 나타내고 있으며, 이러한 열역학 상태에서 다른 중간상 (Cu_3Sn , Cu_6Sn_5) 들의 형성 구동력은 이 공통 접선과 중간상들의 Gibbs energy (★) 간의 수직 거리로 정의된다. Fig.4.3 은 250°C , Cu-Sn 2원계 fcc/액상 간 준평형 상태에서 Cu_6Sn_5 의 형성구동력이 Cu_3Sn 의 형성구동력 보다 2 배정도 큰 것을 보여주고 있다. 따라서 Cu 기판과 Sn solder 사이에서 가장 먼저 형성되는 중간화합물은 Cu_6Sn_5 일 것이라는 예측이 가능하며, 이는 실제 실험상으로도 널리 알려진 사실이다.

위와 같은 접근방법을 Pb-Sn계 solder 와 Cu 기판 간의 계면 반응에 적용하여 보자. Pb-Sn 계 solder 는 74at% Sn 의 조성을 갖는 공정 합금이 사용되고 있다. Fig.4.4 는 대표적 soldering 온도 250°C 에서 Cu-Sn-Pb 3원계의 등온 단면도를 계산한 결과이고, Fig.4.5 는 같은 온도에서 계산한 Cu-rich fcc 와 액상 간 준평형 상태를 나타낸다. 국부평형을 이루고 있는 Cu-rich fcc 상과 액상의 조성은 준평형 상태도에서 양 상 간에 놓여 있는 무수한 타이라인 (tie-line) 중의 하나에 해당할 것이고, 이를 정확히 알아내기 위해서는 사실은 3원계 확산 방정식을 풀어야 한다. 확산 방정식을 풀기 위해서는 양 상에서 각 원소의 확산계수에 대한 정보가 필요하나 다양한 합금계에 대해 필요한 모든 확산계수 정보를 구할 수 없는 현 상황에서는 어려움이 있다. 그러나, 반응 초기 Cu 기판과 반응한 solder 원소의 절대량이 매우 작고, 액상에서 확산이 매우 빠르다는 점을 고려하면, 국부 평형 상태에 있는 계면에서의 액상내 Pb/Sn 비율이 원래 solder 에서의 비율과 같을 것이라는 가정을 할 수 있다. 이때 액상의 국부평형 조성은 상태도 등온 단면도 상에서 순수 Cu 와 solder 초기 조성을 잇는 선과 Cu-fcc+liquid/liquid 상경계가 만나는

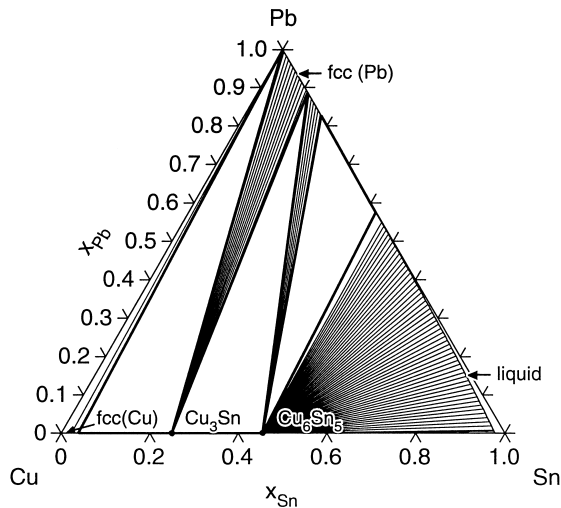


Fig.4.4
Calculated isothermal section of the
Cu-Sn-Pb ternary system at 250°C.

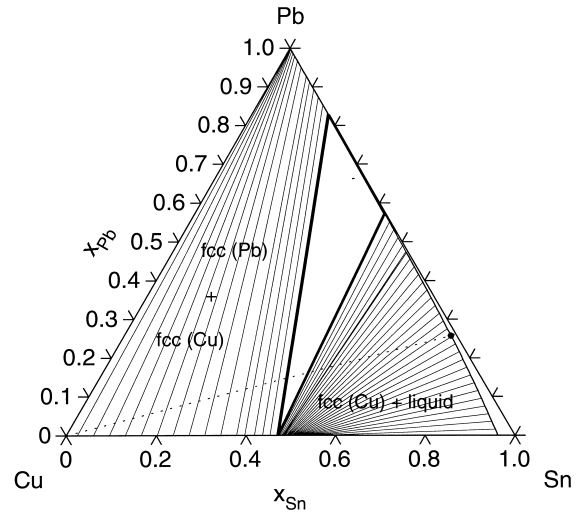


Fig.4.5
Calculated metastable phase equilibria among
Cu-rich, Pb-rich fcc and liquid in the Cu-
Sn-Pb ternary system at 250°C.

점이 된다. 이 점은 Fig.4.5 상태도 상에 "●" 로 표시되어 있으며, 이러한 조성의 액상과 국부 평형을 이루는 Cu-rich fcc 상 조성이 Cu_6Sn_5 의 조성에 가까이 위치한다는 점을 알 수 있다. 이러한 국부평형 상태에서 형성 구동력이 가장 큰 화합물은 예상할 수 있는 바와 같이 Cu_6Sn_5 로 계산되며, 이로부터 Cu 기판과 Pb-Sn solder 사이에 가장 먼저 형성되는 계면반응 생성물은 Cu_6Sn_5 라는 실험적 사실을 예측해 낼 수 있다.

Cu 기판과 Sn-Ag 계 solder 사이의 계면 반응에서는 역시 Cu_6Sn_5 가 가장 먼저 형성되는 것으로 알려져 있다. 이를 확인하기 위해 본 예측 방법을 적용해 보자. Fig.4.6 과 Fig.4.7 에는 각각 250°C, Cu-Sn-Ag 3원 합금계의 평형상태도와 Cu-rich, Ag-rich fcc 및 액상 간의 준평형 상태도의 계산 결과가 제시되어 있다. Sn-Ag solder 의 조성은 약 3.8at% Ag 에 해당하는데, 이로부터 예상되는 Cu/solder 계면에서의 액상 solder 조성은 Fig.4.7 에 "●"로 표시되어 있고, 계면에서의 열역학 상태는 "●"로 부터 출발하는 tie-line 에 해당하는 것으로 생각할 수 있으며, 이러한 열역학 상태에서 가장 큰 형성 구동력을 가지는 상은 Cu_6Sn_5 로서 실험적으로 알려진 사실과 일치한다.

같은 방법으로 Cu 기판과 Sn-Zn 계 solder 간의 계면 반응 생성물을 예측할 수 있다. Fig.4.8 은 Cu-Sn-Zn 3 원계의 250°C 등은 단면도를 계산한 결과이며, Fig.4.9 는 Cu-rich fcc 상과 액상 간의 준평형 상태도를 계산한 결과이다. Sn-Zn 계 solder 합금의 공정 조성은 약 15at% Zn 이다. Fig.4.9 의 결과로부터 액상 solder 합금과 국부 평형을 이루고 있는 Cu-rich fcc 상의 계면 조성은 Cu-72at%Zn 정도가 되고 이는 $\text{CuZn}_v + \text{CuZn}_\varepsilon$ 2상 평형 영역에 해당한다는 것을 알 수 있다. 이때 각 상의 형성 구동력에 대한 계산 결과는 CuZn_v 의 형성구동력이 CuZn_ε 의 형성구동력 보다 훨씬 큰 것으로 나타났으며, 따라서 soldering 초기에 형성되는 계면반응 생성물이 CuZn_v 임을 예측하게 해준다. 이는 역시 실험적 사실과 일치하는 결과이며, Cu/solder 간 계면반응 예측에 대한 보다 자세한 사항은 참고 문헌 [2] 를 통해 발표한 바 있다.

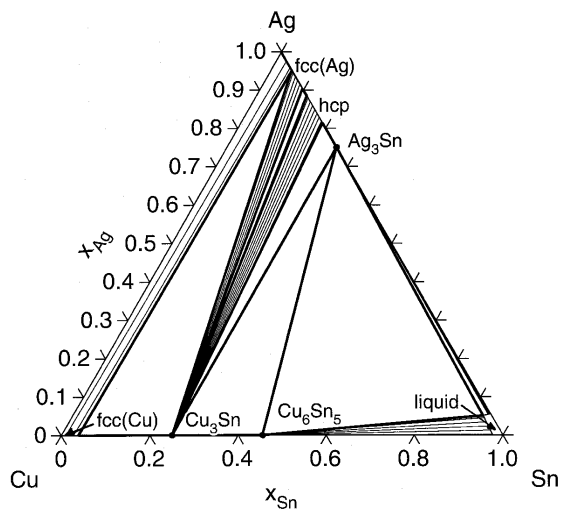


Fig.4.6
Calculated isothermal section of the Cu-Sn-Ag ternary system at 250°C

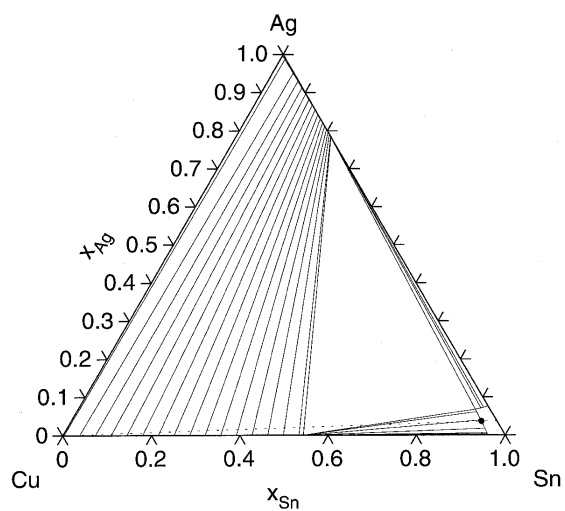


Fig.4.7.
Calculated metastable phase equilibria among Cu-rich, Ag-rich fcc and liquid in the Cu-Sn-Ag ternary system at 250°C.

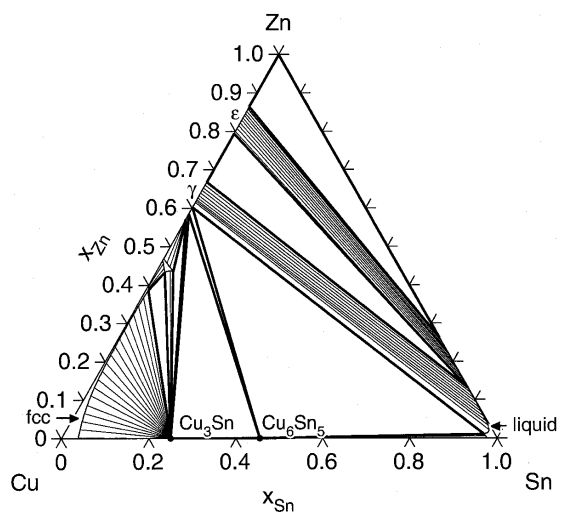


Fig.4.8.
Calculated isothermal section of the Cu-Sn-Zn ternary system at 250°C.

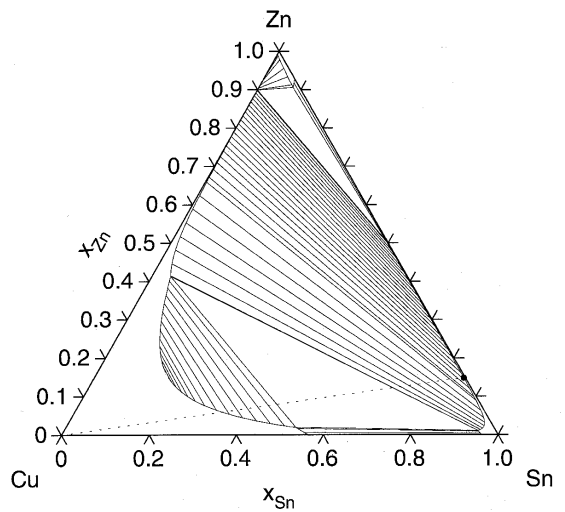


Fig.4.9.
Calculated metastable phase equilibria among Cu-rich, Zn-rich fcc and liquid in the Cu-Sn-Zn ternary system at 250°C.

2. Ti/Al₂O₃ 계면 반응

알루미늄에 Ti 를 증착시키거나 Cu-Ti 계 브레이징 합금을 이용하여 접합시키는 경우, 계면에 Ti-oxides (TiO) 가 형성되는지 Ti-alumides (Ti₃Al, TiAl) 가 형성되는지는 접합체의 기계적 특성에 커다란 영향을 준다고 알려져 있다. 그러나, 이러한 계면 반응 생성물은 계면층의 미세함과 측정 장비의 한계로 인해 정확한 확인이 어려우며 일반적으로 연구자 사이에도 많은 이견이 존재해 왔던 것이 사실이다. 알루미늄과 Ti (또는 Cu-Ti 합금) 사이의 계면반응생성물을 규명하기 위해 수많은 연구자들의 연구와 논쟁이 이어져 왔음에도 불구하고, 실제 계면에 순수 Ti 의 경우에는 Ti-alumides 가, Cu-Ti 합금의 경우에는 Ti-oxides 가 형성된다는 것이 분명히 알려지기까지는 오랜 시간을 필요로 하였다. 순수 Ti 와 Al₂O₃ 간의 계면 반응에 관해서는 최근의 면밀한 실험 결과 [3-5] 들이 Ti-alumides 의 형성을 명확히 보여주고 있는데, 여기서는 본 연구에서 제시하는 계면 반응 생성물 예측 기법을 적용함으로써, 간단한 열역학 계산과 구성 원소의 확산을 정성적으로 고려하는 것만으로도 위와 같은 실험적 사실이 쉽게 예측될 수 있었던 것이라는 점을 보일 것이다.

Ti-Al-O 3원계의 상태도는 최근 Lee 와 Saunders [6] 에 의해 계산된 바 있다. 이에 의한 1100°C 등온 단면도는 Fig.4.10 에 나타낸 바와 같다. 알루미늄은 Fig.4.10 에서 Al₂O₃ 로 표현되었다. Ti₂O₃ 와 Al₂O₃ 는 결정 구조가 같아 하나의 상으로 간주되는데, 현재까지 보고된 상평형 자료에 의하면 Al₂O₃ 가 Ti-oxides 와 평형을 이루고 있건

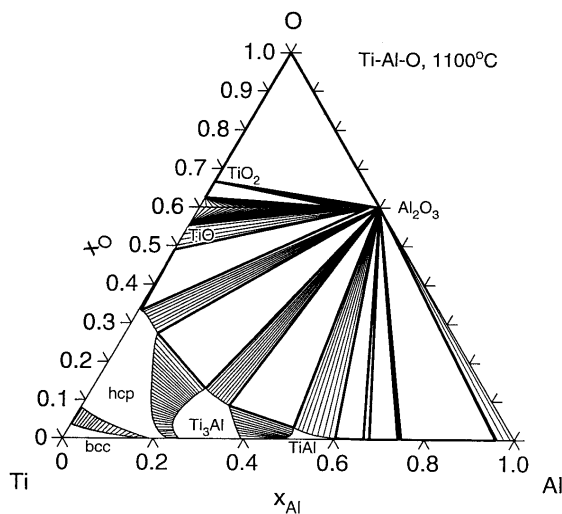


Fig.4.10
Calculated isothermal section of the
Ti-Al-O ternary system at 1100°C.

Ti-alumides 와 평형을 이루고 있건 간에 Al₂O₃ 에서 Ti 가 Al 을 치환하여 들어가는 일은 거의 없는 것으로 보인다 (이는 Fig.4.10 의 계산 결과에도 잘 나타나 있다). 따라서, 알루미늄에 순수 Ti 가 접하고 있는 경우, 계면에서는 알루미늄이 분해되어 생긴 Al 원자와 O 원자가 인접한 Ti 기지 속으로 확산되어 들어가고 있다고 생각할 수 있다. 확산이 진행됨에 따라 계면에 인접한 Ti 기지 내에는 Al 과 O 의 농도가 점차 증가하기 시작할 것이고 상태도 상의 순수 Ti 상 영역 (1155K 이상에서 bcc β-Ti) 을 벗어나면 hcp α-Ti 상을 비롯한 여러 종류의 중간 화합물들이 형성되게 될 것이다. 문제는 어떤 상들이 어떠한 순서로 석출될 것이냐 하는 것이다.

Ti/Al₂O₃ 간 계면 반응 예측을 위해 앞절에서 설명한 접근 방법을 활용한다면, 계면 반응 생성물이 형성되기 직전 Ti 와 Al₂O₃ 의 계면에는 국부 평형이 이루어진다고 가정할 수 있다. 이때의 계면 조성은 반응 온도가 1100°C 일 경우 상태도 상에서 β-Ti 와 Al₂O₃ 간의 준안정 상경계 선상에 위치할 것이라 볼 수 있으며 그 계산 결과는 Fig.4.11 에 제시된 바와 같다. Fig.4.11 에서 가는 점선은 평형 상태도를 나타내고 가는 실선은

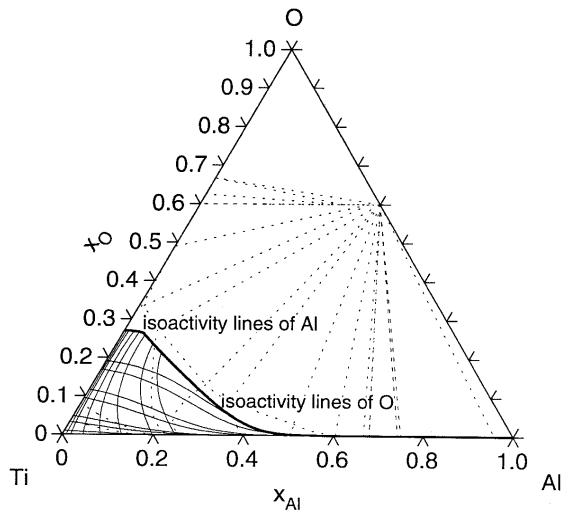


Fig.4.11

Calculated metastable phase boundary between β -Ti and Al_2O_3 (thick line) in the Ti-Al-O system at 1100°C , overlaped with equilibrium isothermal section (broken lines) and isopotential curves of oxygen and aluminium in β -Ti (thin lines).

β -Ti 상 내에서 Al 과 O 의 등활동도 곡선 ($a_{\text{Al}}=10^{-4}, 2\cdot 10^{-4}, 5\cdot 10^{-4}, 10^{-3}, 2\cdot 10^{-3}, 5\cdot 10^{-3}, 10^{-2}; a_{\text{O}}=10^{-18}, 5\cdot 10^{-18}, 10^{-17}, 5\cdot 10^{-17}, 10^{-16}, 5\cdot 10^{-16}, 10^{-15}$) 을 나타내며, 굵은 실선은 β -Ti/ β -Ti+ Al_2O_3 준안정 상경계를 나타낸다. 실제 계면에서 β -Ti 상 조성은 Fig.4.11 의 굵은 실선, 즉 준안정 상경계를 따라 이동할 것이라는 점은 앞서 밝힌 바와 같다. 정확한 위치는 속도론적인 요소에 의해 결정되며, 그 위치에 따라 나타나는 계면 반응 생성물이 달라지게 된다. 계면에서 처음으로 나타나는 반응 생성물은 앞절에서 밝힌 바와 같이 국부 평형 조성에서 다른 모든 상들의 형성 구동력을 계산하여 예측하게 되는데, 국부평형 조성이 Ti_3Al 안정 영역에 해당할 경우 Ti_3Al 상이 계면 반응 생성물로 가장 먼저 석출되고 α -Ti 안정 영역에 해당할 경우는 α -Ti 상이 계면에 가장 먼저 형성될 것이다. 각 상 간 계면 조성은 다시 해당 상 간

의 국부 평형에 의해 결정되게 되며 그 결과에 따라 제 2, 제 3 의 계면 반응 생성물이 나타날 수 있다. 이러한 과정을 통해 계면 반응 생성물의 종류 및 형성, 배열 순서를 예측할 수 있게 되는 것이다. 반응 초기 β -Ti/ Al_2O_3 계면 조성이 Fig.4.11 의 굵은 실선 중 어디에 해당할지를 알기 위해서는 앞서 밝힌 바와 같이 확산 simulation 에 의존해야만 하나, 확산 용질 원자 Al 과 O 의 확산 속도를 정성적으로 고찰하고, 이를 Fig.4.11 의 열역학 계산 결과와 결부시킴으로써, 예측 영역을 다음과 같이 대폭 줄일 수 있다.

확산에 대한 경험식은 확산의 구동력을 포텐셜 기울기로 표현하고 있다. 개개 원소의 확산은 각 원소 포텐셜기울기를 감소시키는 방향으로 일어날 것이다. 이 중 확산 속도가 가장 빠른 원소의 포텐셜기울기가 가장 빨리 감소될 것이다. 확산 속도가 빠르다는 것은 주어진 시간 내에 평형에 도달하는 속도가 빠르다는 것을 나타내며 다른 원소들이 아직 평형에 도달하지 않은 상태에서 이상적으로 확산 속도가 월등히 빠른 한 원소만이 평형에 도달한 경우 확산 경로는 그 원소에 대한 등포텐셜 곡선 중의 하나와 일치하게 될 것이다. β -Ti 기지 내에서 Al 과 O 원자의 상호 확산계수는 1100°C 에서 각각 $7.8\cdot 10^{-9}$ 와 $7.7\cdot 10^{-7} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ 인 것으로 보고되어 있다 [7]. O 의 확산 계수가 Al 보다 100배 가량 크다. 이를 고려하면, 실제의 경우 O 가 평형에까지 도달하지는 않았더라도 반응 초기 β -Ti 상 내에서의 확산 경로는 적어도 Al 보다는 O 의 등포텐셜 곡선에 가까운 모양을 하게 될 것이라는 예상을 할 수 있다. Fig.4.11 에서 순수 Ti 로부터 준안정 상경계 방향으로 O 의 등포텐셜 곡선에 평행하게 (그러나 약간씩 증가하도록) 확산 경로를 설정하면 β -Ti 상의 계면 조성은 준안정 상경계를 나타내는 굵은 실선 상에서 저 Al 영역 보다는 고 Al 영역에 위치하게 된다. 이로부터 Ti/ Al_2O_3 계면 반응생성물은 Ti-oxides 가 아닌 Ti-alumides 이어야 한다는 결론을 얻을 수 있는 것이다.

이상으로, Ti/Al_2O_3 계면 반응에서 Ti-oxides 가 아니라 Ti-alumides 가 형성된다는 사실은 열역학 계산과 확산 속도론에 대한 정성적인 고려만으로도 쉽게 예측될 수 있었던 것임을 보였다. 실제 Ti/Al_2O_3 계면 반응에 대한 실험 연구에 의하면, 계면에 Ti-alumides 가 관찰되기는 하지만, 초기 조건 (Ti-layer 두께) 에 따라 그 종류가 달라지는 것으로 보고되고 있다 [3,4]. 이러한 계면 층상 구조의 변화는 확산 simulation 을 활용할 경우 보다 충실하게 예측·설명될 수 있으며, 이에 대한 보다 상세한 사항은 정확한 초기 반응 생성물의 예측과 함께 본 보고서 제 6 장에서 다시 다루어질 것이다.

제 3 절 Metal/Si 계면에서의 silicide 형성 반응 해석

형성구동력을 핵생성 거동의 주요 척도로 삼는 본 접근 방법은 핵생성 에너지 크기를 정량적으로 고려하지 못한다는 결정적 한계를 내포하고 있기 때문에, 핵생성시 수반되는 계면에너지와 변형에너지의 향이 상대적으로 낮은 비중을 가지는 고온 반응에서는 차선의 접근 방법으로 인정될 수 있지만, 이들 향의 기여가 상대적으로 높아지는 저온 반응에서는 적용에 한계가 있을 것으로 예상된다. 따라서, 본 연구에서는 저온 반응에 본 모델을 적용함으로써 그 한계를 확인하고, 보다 완벽한 이론으로서의 완성을 위해 추가 연구가 이루어져야 할 부분을 도출하고자 하였다. 대상 합금계로는 학술적, 산업적 impact 가 큰 silicide 형성, 즉 metal/Si 계면 반응으로 정하였으며, 열역학적 접근 방법으로는 계면 반응 양상을 설명할 수 없다고 알려진 대표적 합금계인 Co/Si, Ti/Si 계면 반응에 대해 구체적인 분석을 시도하였다.

반도체 공정에서 필수적인 Si/Metal 간 계면 반응에서 계면에 형성되는 silicide 형성 기구가 밝혀진다면 엄청난 양의 실험이 행해지고 있는 다양한 Metal/Si 반응 실험 자료에 대해 이해의 폭이 넓어질 뿐만 아니라 반도체 제조 공정에서 최대의 performance 를 얻기 위한 합금 및 공정설계에 커다란 도움이 될 수 있을 것이다. 이러한 이유로 인해 관련 산업계와 학계에서는 silicide 형성 기구, 즉 Metal-Si 2원 합금계 상태도 상에 존재하는 여러 종류의 silicide 중 계면 반응을 통해 형성되는 silicide 의 순서 및 이의 예측, 조절 능력이 중요한 연구 대상이 되어 왔다. 예를 들어, Co-Si 상태도 상에는 (α Co), (β Co) 등의 Co-rich 고용상 및 diamond Si 상 이외에도 ϵ Co, Co_3Si , Co_2Si , $CoSi$, $CoSi_2$ 등 5 가지의 중간상이 존재하고 있는데, 실제 Co/Si 계면 반응의 경우 온도 상승에 따라 $Co_2Si \rightarrow CoSi \rightarrow CoSi_2$ 의 순서로 (이 순서는 일반적으로 알려져 있는 순서이나, 본 연구에서는 이것이 정확한 해석이 아님을 밝힐 것이다.) 계면 반응 생성물의 변화가 일어나며 결국 Si 기판 위에 $CoSi_2$ 층 만이 남는 것으로 알려져 있다. 속도론적으로, 핵생성 속도는 기지내 확산 계수와 핵생성 에너지 장벽 크기의 강력한 함수이다. 낮은 확산 속도로 인해 상온에서는 핵생성이 일어나기 어려우며, 어느 정도 온도가 상승해야만 핵생성이 가능하게 된다. 즉, 어느 온도 이하에서는 아무리 반응 시간이 길어도 핵생성이 불가능한, 소위 “핵생성 온도” 라는 것이 존재하게 된다. 핵생성 단계에 있는 silicide 의 종류에 관계 없이 기지내 확산 속도는 온도에 따라 일정한 값을 가질 것이므로 핵생성 온도는 주로 에너지 장벽 크기에 따라 결정될 것이고, 따라서 각 silicide 마다 핵생성 온도가 다를 것이기 때문에 상온으로부터 온도를 상승시킬 경우 각 silicide 의 핵생성은 순차적으로

일어나게 될 것이다. 이때, Si 기판위에 증착된 Co 층이 워낙 얇기 때문에 한 종류의 silicide 가 핵생성되자마자 Co 층 거의 전체로 성장할 것이며, 결과적으로 많은 경우 여러 종류의 silicide 가 계면층에 multilayer 의 형태로 나타나기 보다는 위에 예시한 바와 같이 단일층으로 형성되면서 온도에 따라 상전이가 일어나는 것처럼 보이는 것으로 이해할 수 있다. 또한, 증착된 Co 량 보다는 기판내의 Si 량이 훨씬 많기 때문에 반응이 진행될수록 silicide 의 상전이는 Co-rich silicide 로 부터 Si-rich silicide 방향으로 일어날 것이며, 결국은 평형에 이르러 상태도 상에서 가장 Si-rich 한 silicide 만이 Si 기판 위에 남을 것이라는 점도 쉽게 이해할 수 있다. 문제는 왜 특정 silicide 로 부터 계면 반응물의 형성 및 상전이가 일어나느냐 하는 점과 이를 어떻게 예측할 것이냐 하는 점이다.

Metal/Si 계면 반응에서 silicide 형성 순서를 각 silicide 의 형성 구동력 (대부분의 경우 형성 자유에너지로 대신함) 과 연관지어 해석하려는 시도는 오래전부터 있어 왔다. 그러나 많은 metal/Si 계에서 가장 처음 (또는 승온시 가장 낮은 온도) 나타난다고 보고된 silicide 들은 해당 합금계에서 가장 낮은 형성 자유에너지를 가진 silicide 가 아니었다. 이는 열역학이 silicide 형성 반응에 있어서 결정적인 영향을 주는 요인이 아니라는 인식을 야기시켰으며, 열역학 보다는 속도론적 요인이 silicide 형성 순서 및 변화 과정을 지배한다는 인식은 관련 학계에서 이제 공론으로 받아들여지고 있다.

Metal/Si 계면 반응에서 가장 처음 형성되는 silicide 가 가장 낮은 형성 자유에너지를 가지는 상이 아니라는 것은 실험적 사실이고, 본 연구에서 이를 부정하고자 하는 것은 아니다. 다만, 계면에서의 국부평형에 해당하는 열역학 상태에서 가장 큰 형성구동력을 가지는 상이 항상 가장 낮은 형성 자유에너지를 가지는 상인지에 대해서는 확인을 할 필요가 있다. 계면의 열역학 상태에서 가장 큰 형성 구동력을 가지는 상이 가장 낮은 형성 자유에너지를 가지는 상이 아닐 경우, 이러한 상이 가장 처음 형성된다면 이는 열역학을 위배하는 것이 아니라, 오히려 본 연구에서 제시하는, 열역학에 기초한 계면 반응 예측 모델에 정확히 부합하는 것이기 때문이다.

본 연구는 metal/Si 계면 반응에서, silicide 의 형성 구동력을 계면에서의 열역학 상태를 고려하여 (형성 자유에너지로 근사하는 것 보다는) 보다 물리적 의미에 맞게 정의하고, 열역학에 기초한 본 계면 반응 예측 모델을 적용할 경우, 어느 정도까지나 다양한 조건에서의 silicide 형성 순서 및 변화 과정에 대한 실험적 관찰 결과를 해석 또는 예측해 낼 수 있는지를 확인 하는 것을 목적으로 하였다. 대상 합금계는 앞서 밝힌 바와 같이 기존의 열역학적 접근 방법으로는 해석이 불가능한 Co/Si, Ti/Si 계면 반응으로 정하였으며, 각각에 대한 분석 과정과 결과는 다음과 같다.

1. Metal/Si 계면 반응 해석을 위한 기본적인 접근 방법

Metal/Si 박막 계면 반응에서 silicide 형성 순서 및 변화 양상에 대한 실험 연구 결과들은 일반적으로 심한 불일치를 보이고 있으며, 반응 조건 (열처리 조건, 박막두께, 불순물 정도 등등) 뿐 아니라 측정 방법 (장비) 에 따라서도 그 결과가 민감하게 달라지는 것으로 알려져 있다.

실험 연구 결과에서의 이러한 불일치를 야기시키는 주요 요인의 하나는 열처리 조건인 것으로 생각된다. 앞서, 계면에서 각 silicide 는 각각 다른 핵생성 온도를 가질 것이라고 언급한 바 있다. 계면에서의 열역학 상태에서 형성 구동력이 큰 silicide 는 핵생성 온도가 낮고, 형성 구동력이 작은 silicide 는 상대적으로 높은 핵생성 온도를 가질 것이다. 따라서, 계면 반응 온도가 낮아질수록 핵생성이 가능한 silicide 수는 줄어들고, 가장 핵생성 온도가 낮은 silicide, 즉 가장 큰 형성구동력을 가진 silicide 가 가장 낮은 온도에서 먼저 핵생성되고 성장하여 실험적으로 관찰될 것이라 예상할 수 있다. 반면, 고온으로 갈수록 핵생성이 가능한 silicide 의 수는 증가하며, 궁극적으로 양(+)의 형성 구동력을 가지는 모든 silicide 들이 계면에 핵생성될 수 있을 것으로 예상된다. 이 경우 silicide 형성 여부를 결정하는 요인은 핵생성 에너지 또는 형성 구동력이 아니라 생성된 핵의 성장 속도가 된다. 계면 상에서 가장 빠른 성장 속도를 가지는 상이 반드시 계면에서 가장 큰 형성 구동력을 가지는 상과 일치해야 할 필요는 없다. 따라서 상대적으로 고온 반응에서는 형성 구동력이 가장 큰 silicide 가 먼저 핵생성되었다고 다른 silicide 상이 먼저 성장하여 최초의 계면 반응 생성물로서 관찰될 수도 있는 것이다.

Metal/Si 박막 계면 반응에서의 또 다른 특징은 결정 silicide 형성 이전에 계면에 amorphous layer 가 형성되고, 합금계에 따라서는 solid state amorphization (SSA) 현상이 나타난다는 점이다. Ti/Al₂O₃ 계면 반응의 경우 반응 온도에서 가장 먼저 형성되는 것으로 예측된 TiAl 상의 형성 구동력은 $0.2RT$ 정도인 것으로 계산된 바 있다. 반면, silicide 형성 반응의 경우 200°C 정도의 반응 온도에서 silicide 들의 형성구동력은 $6RT$ 를 상회하는 값을 보이는 것으로 계산된다. 형성 구동력이 크다는 것은 metal-Si 간 결합력이 그만큼 크다는 것을 의미하고 이는 핵생성시 broken bond energy 와 밀접한 관계를 갖는 계면 에너지, 즉 핵생성 에너지 장벽이 또한 크다는 것을 의미한다. Metal-Si 두 원소가 만나고 있는 계면에서 에너지를 낮추기 위해서는 어떠한 형태로든 이중 원자 간 결합이 이루어져야 하는데, 에너지 장벽이 높아 결정화가 어려운 상황에서 결정 silicide 대신 amorphous 형태로 결합이 이루어짐은 지극히 자연스러운 현상일 것이다. 따라서 silicide 형성 반응에서는 계면에 가장 먼저 형성되는 것이 amorphous 상이고, 이는 결정 silicide 들이 핵생성될 수 있는 preferred nucleation site 로서, metal/Si 계면이 아니라 metal/amorphous, amorphous/Si 두 종류의 서로 다른 열역학 상태에 있는 계면이 존재할 수 있음을 의미한다. 따라서, 결정 silicide 형성을 위한 형성 구동력 또한 초기 metal/Si 상 간 국부평형이 아니라 metal/amorphous, amorphous/Si 상 간 국부평형으로 부터 계산되어야 한다. 이 경우 두 계면에서 서로 다른 두 종류의 silicide 들이 각각 최초 계면 반응 생성물로서 형성될 수도 있다. 또한, metal 이나 Si layer 중 하나가 너무 얇을 때는, 합금계에 따라서는 SSA 가 진행됨에 따라, 즉 계면에 최초로 형성된 amorphous layer 가 온도 상승으로 성장함에 따라 얇은 layer 가 모두 소진되는 경우도 있을 수 있다. Metal layer 가 SSA 과정 중 모두 소진되는 경우, 결정 silicide 가 핵생성·성장하는 온도에 이르렀을 때 metal/amorphous 계면은 이미 존재하지 않는다. Si layer 가 SSA 과정 중 소진되는 경우는 반대로 amorphous/Si 계면이 존재하지 않는다. 각각의 경우 해당 계면에서 최초 계면 반응 생성물로 형성되어야 할 silicide 는 형성될 수가 없다. 따라서 SSA 가 나타나는 metal/Si 계에서는 앞에서 언급한 열처리 조건외에 각 layer 의 초기 두께에 따라서는도 최초 계면 반응 생성물로 관찰되는 silicide 의 종류가

달라질 수 있는 것이다.

연구자에 따라 특정 metal/Si 계면 반응에 대한 실험 결과에 커다란 차이가 나타나는 것은 위와 같은 상세한 반응 조건이 다르기 때문이며, 따라서 문헌상의 실험 자료를 분석할 때는 이러한 모든 조건을 고려한 상태에서 실험 결과의 해석을 시도하여야 한다.

2. Co/Si 계면 반응

Co/Si 계면 반응에 대해서는 많은 연구자들이 Co_2Si 를 최초로 형성되는 silicide 로 보고하고 있으나 일부 CoSi 를 보고하는 연구자들도 있다. Co/Si 계면 반응에 본 계면 반응 예측 모델을 적용하고 평가하기 위해서는, 우선 실험적으로 어떠한 silicide 상이 먼저 형성되고 어떻게 변화해 가는지를 명확히할 필요가 있다. 이를 위해 Co/Si 계면 반응에 관한 문헌상의 연구 결과 중, 특별히 silicide 형성 순서에 관심을 기울인 연구 결과들을 면밀히 분석하였다. 본 연구에서 분석한 문헌상의 연구 결과들은 Table 4.1 에 정리한 바와 같다.

Table 4.1 List of investigations for first-forming silicide in the Co/Si interfacial reaction

Si	Sample Preparation	Heat Treatment	Measurement	amorphous /SSA	First Silicide	ref.
<100> or <111>	electron-beam deposition bilayer (Co: 1000 nm)	isothermal (3hr at 400°C)	XRD	-	Co_2Si	8
crystal <100>	electron-gun evaporation bilayer (Co: 200nm)	isothermal (4hr at 350°C)	MeV H^+ Backscattering	-	Co_2Si	9
amorphous	electron-gun evaporation bilayer (Co: 80nm)	isothermal (40min at 450°C)	RBS	-	Co_2Si	10
crystal <100>	electron-gun deposition bilayer (Co: 80-150nm)	isothermal (30min at 430°C)	RBS/XRD	-	Co_2Si	11
amorphous	electron-beam evaporation bilayer (Co: 156nm)	RTA (490°C) isothermal(370°C)	MeV H^+ Backscattering	-	Co_2Si	12
crystal <100>	electron-gun deposition bilayer (Co < 65nm)	isothermal (20min at 460°C)	RBS	-	Co_2Si	13
crystal <111>	e-beam evaporation bilayer (Co: 47nm)	isothermal (30min at 400°C)	RBS	-	Co_2Si	14
amorphous	ion beam sputtering multilayer (L: 9.6nm)	isothermal (30min at 300°C)	<i>in situ</i> TEM	yes ^b no SSA	Co_2Si	15
amorphous	e-beam evaporation four-layer (Co: 20nm)	RTA ^a to 300°C for 10s	TEM	yes no SSA	CoSi Co_2Si	16
amorphous	electron-beam system trilayer (Ti:6/Co:2-20/Ti:6)	RTA (250°C)	TEM	- no SSA	CoSi	17
amorphous	electron-beam evaporation multilayer (L: 14-100nm)	heating (20K/min to 307°C)	DSC/XRD/TEM EDX-STEM	yes no SSA	CoSi	18
amorphous	R.F. magnetron sputtering multilayer (L: 80nm)	isothermal (30min at 250°C)	DSC/XRD	- no SSA	CoSi	19
<100>& amorphous	electron-gun evaporation bilayer (Co: 220nm)	isothermal (25min 380-490°C)	RBS	-	Co_2Si CoSi	20

^a RTA : Rapid Thermal Annealing.

^b "yes" means observation of interfacial amorphous solid solution in as-deposited state, and SSA means observation of solid state amorphization (growth of the amorphous layer).

Table 4.1 의 결과로 부터 두가지 특징을 찾을 수 있다. 하나는 대부분의 TEM 결과들이 초기 계면에 amorphous 상의 형성을 보고하고 있다는 점이다. Co/Si 계면 반응에서 SSA 는 일어나지 않는다는 점에서도 모든 TEM 결과들이 일치를 보이고 있다. 기타 Backscattering 에 의한 분석 결과에서 amorphous 상이 보고되지 않는 것은 분석 특성상 당연한 것으로 보여진다. 또다른 특징은 Co_2Si 를 최초 반응생성물로 보고한 연구에서의 열처리 조건과 CoSi 를 최초 반응생성물로 보고한 연구에서의 열처리 조건이 온도 면에서 명백하게 구분된다는 점이다. 전자의 경우 반응 온도가 최소한 300°C 를 넘어서고 있고 반응시간 또한 수십분에 해당한다. 반면 후자의 경우 307°C 까지 $20\text{K}/\text{sec}$ 의 승온속도로 가열한 것을 제외하고는 모두 300°C 이하이고 반응시간도 상대적으로 짧다. 이로 부터, Co/Si 계면 반응에서, 가장 저온에서 최초로 생성되는 silicide 는 CoSi 이지만, 고온에서 가장 빨리 성장하는 silicide 는 Co_2Si 라는 결론을 얻을 수 있다.

위와 같은 실험 분석 결과를 설명하기 위해 본 계면 반응 예측 모델을 적용해 보자. 우선 Co 와 Si 의 계면에 어떠한 계면 반응 생성물도 형성되지 않았을 때, 계면의 열역학 상태를 Co-rich hcp 고용체와 Si 간 국부 평형에 해당하는 것으로 생각한다. 이러한, 계면에서의 열역학 상태와 그 상태에서 다른 상들의 형성 구동력은 Fig.4.12a 와 같은 도식을 통해 나타낼 수 있다. Fig.4.12a 에서 곡선은 용체상 (hcp, amorphous) 의 Gibbs 자유에너지를 조성의 함수로 나타낸 것이고, ☆ 는 순수 Si 및 line compound 로 가정한 silicide 들의 형성 Gibbs 자유에너지를 나타낸 것이며, 직선은 hcp 와 Si 간의 공통접선으로 Co-rich hcp 상과 순수 Si 간 계면에서의 열역학 상태를 나타낸다. 공통접선으로 나타내어진 계면에서의 열역학 상태에서 각 silicide 상들의 형성 구동력은 그 접선과 각 silicide 상들의 Gibbs 자유에너지 간 수직거리로 나타내어지며, 형성 구동력이 접선으로부터 아래쪽으로 멀리 떨어질수록 그 silicide 상의 형성 구동력이 큰 것이 된다. Fig.4.12a 에 의하면 Co/Si 계면에서 amorphous 상은 다른 세 종류의 silicides, Co_2Si , CoSi, CoSi_2 에 비해 형성 구동력이 작은 것으로 나타나 있다. 그럼에도 불구하고 amorphous 상이 먼저 형성되는 이유에 대해서는 여러 가지 설명이 있을 수 있으나, 여기서는 이에 대한 구체적인 논의는 피하고, 단지 metal/Si 계면 반응에서 amorphous 상이 계면에 항상 먼저 형성된다는 실험적 사실을 기정 사실로 받아들이면서, 이로 부터 모든 논의를 시작하고자 한다.

Co/Si 계면에 amorphous layer 가 형성되면 기존의 계면은 새로이 형성된 Co/amorphous, amorphous/Si 로 대체된다. 새로운 두 계면에서의 열역학 상태와 이 상태로 부터 각 silicide 상들의 형성 구동력 역시 다시 정의되어야 하며 이는 Fig.4.12b 에 나타낸 바와 같다. 이에 의하면 Co/amorphous, amorphous/Si 두 계면에서 형성 구동력이 가장 큰 silicide 는 공히 CoSi 인 것으로 나타난다. 따라서 본 계면 반응 예측 모델은, Co/Si 계면 반응의 경우 가장 낮은 온도에서 가장 먼저 형성되는 결정 silicide 상이 CoSi 일 것이라는 예측을 할 수 있게 해 주며, 이는 앞서 실험 연구에 대한 분석 결과와 일치하는 결과이다. 여기서 한가지 더 언급해야 할 것은 metal/amorphous, amorphous/Si 두 계면 모두 silicide 에 대해 각 상 내부보다는 더 좋은 핵생성 장소가 될 수 있으나, amorphous 와 단결정 (또는 amorphous) Si 간의 계면보다는 amorphous 와 다결정 metallic 고용상 간의 계면이 격자 결함 측면에서나 계면에너지 측면에서 더 좋은 핵생성

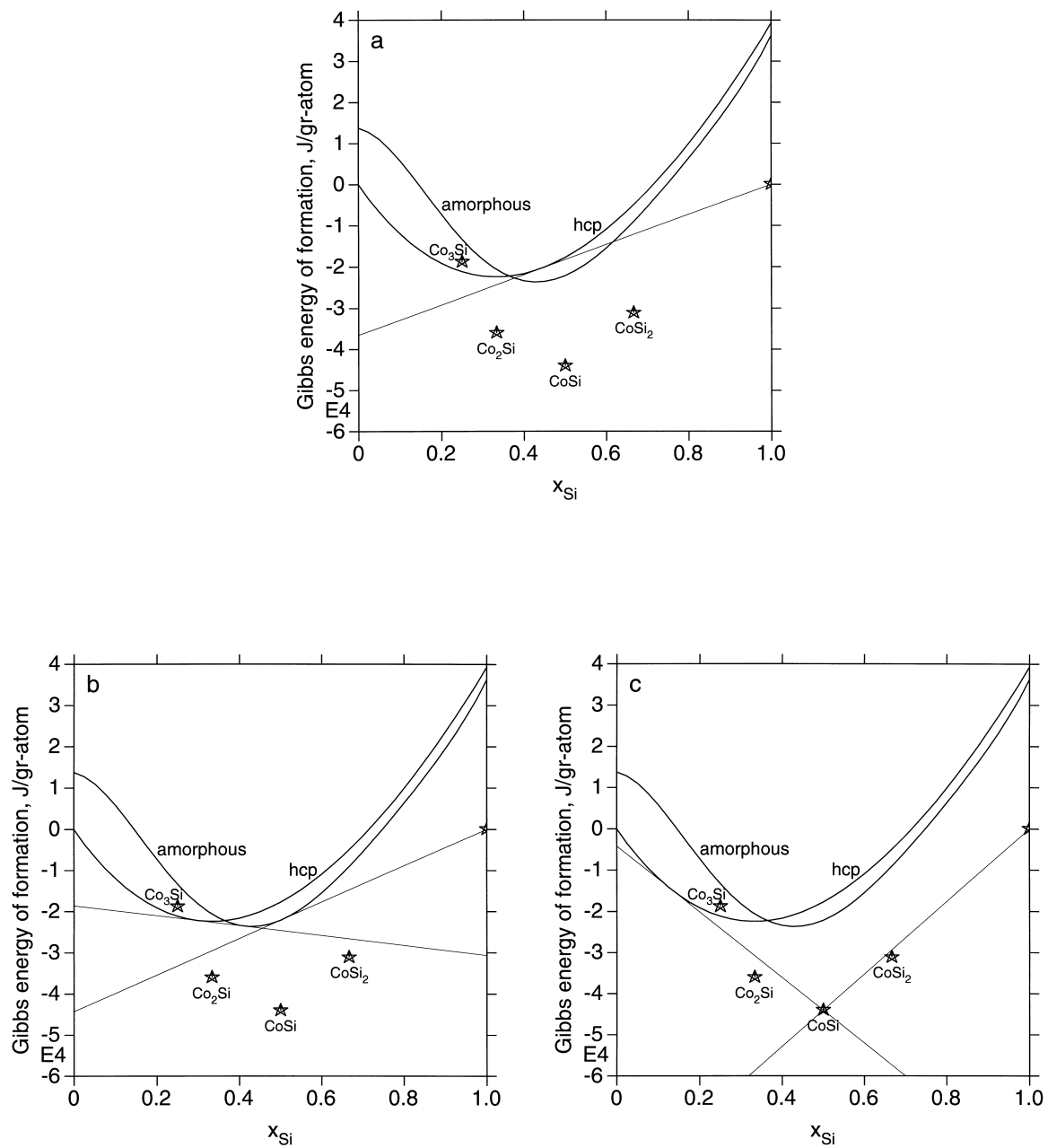


Fig.4.12

Calculated Gibbs energy vs composition diagram for the Co-Si binary system at 200°C. Thin straight lines are the common tangent lines that indicate the thermodynamic states at the (a) Co-rich hcp/Si, (b) hcp/amorphous and amorphous/Si, (c) hcp/Cosi and Cosi/Si interfaces.

장소가 될 수 있을 것이라는 점이다. 따라서, 양 계면에서 각 최대 형성 구동력 간의 차이가 미비할 때는 metal/amorphous 계면에서 최대 형성 구동력을 가지는 silicide 상이 먼저 핵생성될 것으로 가정할 수 있다. Co/Si 계면 반응의 경우 양 계면에서 최대 형성 구동력을 가지는 상이 서로 같으므로 위 문제는 더 이상 논의의 대상이 되지 않으나, 뒤에 논의될 Ti/Si 계면 반응에서는 위와 같은 가정이 한 번 더 언급될 것이다.

Co/Si 계면에 CoSi가 핵생성·성장하여 연속층 (continuous layer)을 형성하게 되면 계면에서의 열역학 상태는 다시 한 번 바뀌게 된다. Fig.4.12c에서 보이는 바와 같이 Co/amorphous/Si 층구조는 Co/CoSi/Si 층구조에 비해 열역학적으로 불안정하다. 따라서 일단 CoSi가 형성되면 이는 amorphous 층을 소진시키면서 성장할 것이 예상되고 기존의 계면은 Co/CoSi와 CoSi/Si의 두 계면으로 대체될 것이다. Co/CoSi 계면에서 Co₂Si의 형성 구동력과 CoSi/Si 계면에서 CoSi₂의 형성 구동력은 Figs.4.12b와 4.12c에서 볼 수 있는 바와 같이 이전 Co/amorphous나 amorphous/Si 계면에서 보다는 현격하게 작아진다. 이는 또한 이전 계면 구조에서 CoSi의 형성 구동력에 비해서도 훨씬 더 작다. 즉, Co/amorphous 계면에서 Co₂Si 핵생성 온도가 CoSi 핵생성 온도에 비해 높음은 물론, 일단 CoSi가 amorphous 층을 없애고 연속층을 형성하게 되면 Co/CoSi 계면에서 Co₂Si의 핵생성 온도는 더욱 더 높아지는 것이다. 따라서 Co/CoSi 계면에서 Co₂Si가 형성되기 위해서는 Co/amorphous 계면에서 CoSi가 형성되었던 온도보다 열처리 온도를 더 높여 주어야 하며, CoSi/Si 계면에 CoSi₂가 형성되기 위해서는 더욱 더 높은 열처리 온도가 필요한 것이다. Co/CoSi 계면에 Co₂Si가 형성되면, Co/CoSi/Si의 층 구조 보다는 Co/Co₂Si/CoSi/Si의 층구조가 열역학적으로 더 안정하기 때문에 Co 층이 남아 있는 한 Co₂Si의 성장은 계속된다. Co 층이 모두 소진되고 나면 Co₂Si의 성장은 더 이상 열역학적으로 구동력을 잃게 되며, CoSi 층이 Co₂Si와 Si 층을 소모시키면서 다시 성장하게 된다. CoSi/Si 층구조는 반응온도가 더 올라가면 계면에 CoSi₂가 형성되어 결국 CoSi/Si의 안정한 층구조가 남게 된다. 이 같은 논의는 초기 Si 층의 atom 량이 Co 층의 atom 량 보다 2배 이상 많은 조건에서만 유효한 것이나, 대개의 반도체 공정에서 실제 상황이 이러한 조건에 해당하므로 본 연구에서의 논의는 이러한 상황을 기초로 한다.

위의 논의는 반응 온도가, Co/amorphous 계면에서 CoSi는 핵생성될 수 있고 Co₂Si는 핵생성될 수 없는 온도 범위 (약 250-300°C로 추정)에 해당될 때의 경우에 대한 것이고, 이 보다 고온에서 반응이 진행될 때는 silicide 형성 거동에 변화가 생길 수 있다. Co/amorphous 계면에서 Co₂Si의 핵생성 온도 보다 높은 (300°C 이상 추정) 고온 반응의 경우에는 Co/amorphous 계면에 CoSi와 Co₂Si가 거의 동시에 핵생성되거나, CoSi가 짧은 승온 과정 중 먼저 핵생성 되었다고 하더라도 아직 계면에서 연속층을 형성하지는 못했을 상황이 될 것이다. 일반적으로 연속층을 형성한 상의 성장은 계면에 수직인 방향으로 일어나고 이 속도는 상을 통과하는 원소의 확산 속도에 의해 결정된다. 이러한 경우의 층상 구조의 성장·소멸 과정은 확산 simulation에 의해 기술될 수 있다. 그러나 핵생성된 여러 종류의 상들이 연속층을 이루지 못하고 계면상에 각각 island의 형태로 존재하고 있을 경우, 각 상의 성장은 주로 계면에 평행한 방향으로 일어나고, 각 상 간에는 연속층을 형성하기 위한 경쟁이 일어날 것이다. 이러한 island 상의 성장을 결정하는 요소로서 각 상 내부에서의 확산은 의미가 없으며, 상의 성장에 필요한 구성 원소들이 얼마

나 계면 주위로 부터 공급되느냐가 상의 성장을 결정하는 요소가 될 것이다. 이는 핵생성된, 성장을 위한 경쟁을 하고 있는 각 상의 조성과 계면 주위의 조성이 얼마나 일치하느냐가 중요한 요인이 될 것으로 생각할 수 있다. 이러한 관점에서 Fig.4.12b 를 다시 보자. Co/amorphous 계면에서 각 상의 조성은 국부 평형에 의해 결정되며, 이는 각 상의 Gibbs energy 와 공통접선과의 접점에 해당한다. Fig.4.12b 의 계산 결과에 의하면 Co/amorphous 계면에서 각 상의 조성은 약 30at% Si, 47at% Si 에 해당한다. (이 계산은 200°C 에서 행한 것이고 Co₂Si 와 CoSi 가 동시에 핵생성되어 경쟁을 할 수 있는 온도는 300°C 이상이 될 것으로 예상되지만 silicide 합금계에서는 100-200°C 온도 범위에서 Fig.4.12b 와 같은 계산 결과가 크게 차이가 나지 않기 때문에 그 결과를 그대로 이용하여 논의를 계속할 수 있다. 또한, thin film 반응의 경우를 bulk property 인 열역학 계산을 이용해서 논의할 수 있는가에 대한 의문이 있을 수 있지만, 문헌상의 atomic simulation 결과를 볼 때, 계면 효과는 원자 다섯 층 정도에 국한되므로 수 nm 이상의 thin film 반응 특성을 열역학 계산으로 논의하는 것은 하자가 없음을 밝힌다.) Co₂Si 이 조성은 33at% Si 이고 CoSi 의 조성은 50at% Si 이다. Co₂Si 의 조성은 계면 양 상의 조성 사이에 위치하므로 필요한 Co:Si=2:1 에 해당하는 원소 비율을 유지하면서 성장하는데 문제가 없으나, CoSi 의 경우 계면 양 상의 조성 범위에서 벗어나기 때문에 성장을 위해서는 Si 가 항상 부족하고 Si 층으로 부터 amorphous 상을 통과하여 Si 원자가 공급되지 않는 한 성장에 제한을 받게 된다. 즉, 계면에 연속층을 형성하기 위한 경쟁에서 주위의 조성 여건은 CoSi 보다는 Co₂Si 의 성장에 유리하게 작용한다. 따라서 Co₂Si 가 먼저 연속층을 형성하고, Co/amorphous/Si 층상 구조보다는 Co/Co₂Si/Si 층상 구조가 열역학적으로 보다 안정하므로 Co₂Si 층의 성장이 Co 층이 소진될 때까지 계속될 것임을 예상할 수 있다. Co₂Si 가 계속 성장하는 동안 계면 이동으로 인한 불안정성으로 인해 CoSi 의 추가 핵생성 및 성장은 유보될 것이며, Co 층이 모두 소진되어 Co₂Si 의 성장 구동력이 소멸된 후 CoSi 의 성장, 보다 고온에서 CoSi₂ 로의 전이가 앞서 설명한 바와 같이 진행될 것이다. 이 경우 계면 반응을 통해 가장 먼저 관찰되는 silicide 는 Co₂Si 가 되며, Table 4.1 에 정리한, Co₂Si 를 최초 계면 생성상으로 보고한 실험 연구들은 모두 이러한 조건 (고온 반응) 에서 이루어진 것이라는 해석을 할 수 있다.

결론적으로, Co/Si 계면 반응의 경우, 300°C 이하 저온에서 반응을 시작할 때와 그 이상 온도에서 반응을 시작할 때, silicide 형성 거동이 온도 상승에 따라 각각 CoSi→Co₂Si→CoSi→CoSi₂ 와 Co₂Si→CoSi→CoSi₂ 의 서로 다른 전이 과정을 거칠 것이라는 점을 본 계면 반응 예측 모델을 통해 예상할 수 있었으며, 이는 실험적으로 보고된 바와 일치하는 것임을 밝힌다.

3. Ti/Si 계면 반응

Ti/Si 계면 반응에 대한 문헌상의 실험 연구 결과는 Table 4.2 에 요약·정리한 바와 같다. Ti/Si 계면 반응에서 최초 반응 생성 silicide 에 대한 보고는 연구자 간에 극심한 불일치를 보이고 있으며, Table 4.2 로 부터 알 수 있는 바와 같이 상태도 상의 5 개 silicide 중 Ti₅Si₃, Ti₅Si₄, TiSi 및 TiSi₂ 등 4 개의 silicide 상들이 각기 최초 형성물로 보고되고 있는 실정이다.

Table 4.2 List of investigations for first-forming silicide in the Ti/Si interfacial reaction

Si	Sample Preparation	Heat Treatment	Measurement	amorphous SSA	First Silicide	ref.
crystal <111>	triode d.c. sputtering bilayer (Ti: 95, 400nm)	isothermal (30min at 500°C)	XRD/TEM	-	Ti ₅ Si ₃ & TiSi	21
crystal <111>	electron-gun deposition bilayer (Ti: 300nm)	isothermal (120min at 500°C)	RBS	-	TiSi ^a & TiSi ₂	22
poly-crystal	magnetron S-gun sputtering bilayer (Ti: 100nm)	isothermal (40min at 600°C)	XRD	-	TiSi & TiSi ₂	23
crystal <100>	evaporation bilayer (Ti: 100nm)	isothermal (30min at 750°C)	RBS/XRD	-	TiSi & TiSi ₂	24
amorphous or <100>	electron-gun deposition bilayer (Ti: 90nm)	isothermal (20min at 450°C)	Backscattering Spectrometry	-	TiSi	25
crystal <111>	electron-beam evaporation bilayer (Ti: 3nm)	isothermal (30min at 600°C)	TEM	-	TiSi & TiSi ₂	26
crystal <100>	conventional HV sputtering bilayer (Ti: 30nm)	isothermal (60min at 650°C)	RBS/TEM	-	TiSi ₂	27
crystal <100>	electron-gun evaporation bilayer (Ti: 140nm)	isothermal (120min at 550°C)	RBS/XRD/TEM	-	TiSi ₂ ^b	28
amorphous	electron-beam evaporation trilayer (30/Ti:10-100/30)	isothermal (~300s at 560°C)	TEM	yes SSA	Ti ₅ Si ₃	17
amorphous or <100>	sputter deposition trilayer (Ti: 23nm)	isothermal (60min at 500°C)	TEM/RBS	yes SSA	TiSi ₂	29
crystal <100>	sputter deposition bilayer (Ti: 25-35nm)	isothermal (30min at 460°C)	HRTEM/EDS	yes SSA	TiSi ₂	30
crystal <111>	UHV e-beam evaporation trilayer (Ti: 30nm)	isothermal (30min at 450°C)	<i>in-situ</i> RHEED/HRTEM	yes SSA	Ti ₅ Si ₃ ^c	31
poly Si	rf sputtering bilayer (Ti: 55nm)	heating (10°C/min) to 510°C	XTEM/STEM	yes SSA	TiSi ₂	32
crystal <100>	magnetron sputtering bilayer (Ti: 32, 51nm)	heating (15°C/min) to approx. 800°C	IR-abs. spect. XRD	yes SSA	TiSi ₂	33
crystal <100>	magnetron sputtering bilayer (Ti: 32, 46nm)	heating (3,20°C/s) to approx. 800°C	<i>in-situ</i> XRD	-	Ti ₅ Si ₃ /Ti ₅ Si ₄	34

^a at 500°C, 120min, Ti/TiSi/TiSi₂/Si

at 500°C, 30min, Ti/Ti₅Si₃/TiSi/TiSi₂/Si

^b at 550°C, 120min, RBS shows only TiSi₂

at 600°C, 8min, RBS shows only TiSi₂

at 600°C, 44min, RBS shows TiSi₂ with TiSi and Ti-rich silicides (Ti₅Si₃), but XRD shows only TiSi and Ti-rich silicides with TiO_x

^c at 500°C, 5min, Ti₅Si₃ forms at amorphous/Ti interface

7min, Ti₅Si₄ and TiSi form at amorphous/Si interface

10min, C49 TiSi₂ forms at amorphous/Si interface

Ti/Si 계면 반응은 결정 silicide 상들이 형성되기 전에 계면에 amorphous layer 가 형성된다는 면에서 Co/Si 계면 반응과 같지만, 승온 중 그 amorphous layer 가 약 20-30 nm 두께까지 성장하는, 즉 SSA 현상이 나타난다는 점에서 Co/Si 계면 반응의 경우와는 차이가 있다. 이러한 SSA 는 계면 층상 구조에 결정적인 영향을 미칠 수 있으며, 따라서 Ti/Si 계면 반응에 대한 실험 연구 결과를 분석할 때에는 앞서 Co/Si 계면 반응 연구 결과를 분석할 때 고려했던 열처리 온도 영향 이외에 초기 박막의 두께를 함께 고려해야 한다.

Ti/Si 계면 반응이 시작되기 직전이라고 생각되는 400°C 에서 각 상의 Gibb energy 는 Fig.4.13 에 제시한 바와 같다. 모든 논의는 Ti/Si 계면에 amorphous layer 가 형성된 상태에서 시작된다. Fig.4.13 에는 Ti-rich hcp/amorphous 및 amorphous/Si 계면의 열역학 상태에 해당하는 공통 접선이 표시되어 있으며, 이 접선 및 각 상의 Gibbs 자유 에너지 값으로 부터, 각 계면에서 각 상의 형성 구동력을 계산할 수 있다. Fig.4.13 의 계산 결과에 따르면 Ti/amorphous 계면에서는 Ti_5Si_3 가, amorphous/Si 계면에서는 $TiSi$ 가 가장 큰 형성 구동력을 가지는 것으로 나타나고 있으며, 따라서 이러한 상들이 각 계면에서 가장 먼저 핵생성될 것으로 예상할 수 있다. 그러나, Co/Si 합금계에서와는 달리 각 silicide 간에 형성구동력의 차이가 크지 않으며, 특히 amorphous/Si 계면에서는 $TiSi$, Ti_5Si_4 및 $TiSi_2$ 의 형성 구동력 차이가 계산 오차 범위내에 있는 것으로 생각된다. 각 계면에서 각 상들의 온도에 따른 형성 구동력의 변화를 좀더 자세히 표현하면 Fig.4.14 와 같다.

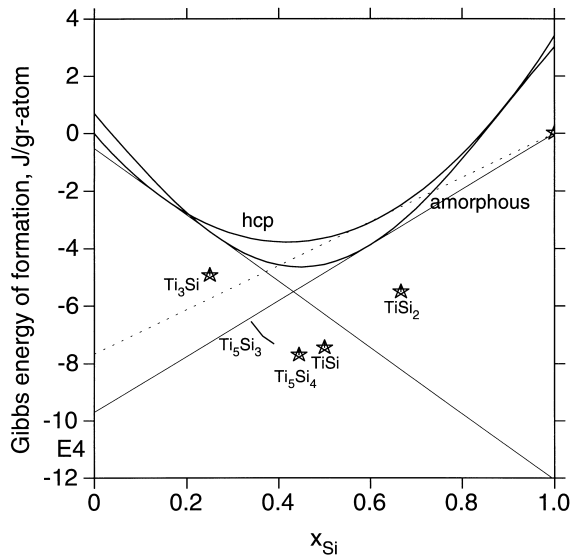


Fig.4.13

Calculated Gibbs energy vs composition diagram for the Ti-Si binary system at 400°C. Thin broken line is the common tangent line between Ti-rich hcp and Si. Thin solid lines are the common tangent lines between hcp and amorphous, and amorphous and Si.

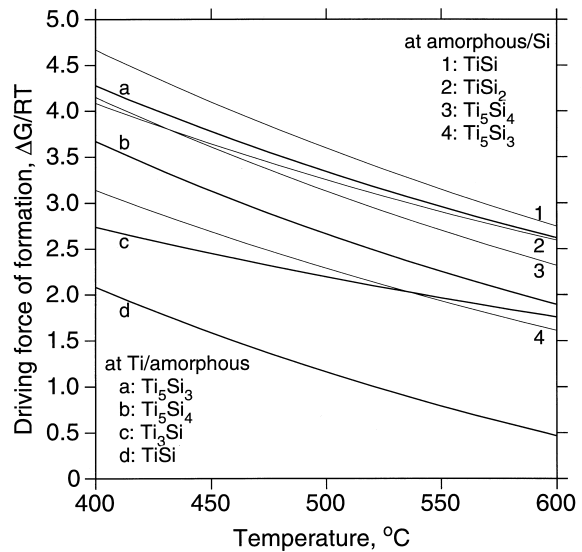


Fig.4.14

Calculated driving forces of formation for various Ti-silicides vs. temperature. Thick lines are the driving forces at the Ti/amorphous interface, and thin lines are those at the amorphous/Si interface.

Ti/amorphous 계면에서 Ti_5Si_3 의 형성 구동력은 다른 상들과 비교적 의미있는 차이를 보이며, 따라서 이 계면에서 가장 낮은 온도에서 가장 먼저 핵생성되는 상은 Ti_5Si_3 라고 예상할 수 있다. 그러나, amorphous/Si 계면에서는 앞서 언급한 대로 $TiSi$, Ti_5Si_4 및 $TiSi_2$ 세 상이 모두 비슷한 크기의 형성 구동력을 가진다. 각 상 간에 형성 구동력의 차이가 작다는 것은 해당 계면에서 각 상의 핵생성 온도가 비슷하다는 것을 의미하며, 이는 어떤 특정한 상만이 핵생성·성장할 수 있는 온도 범위를 찾기가 사실상 불가능하다는 것을 의미한다. 따라서, 본 열역학적 접근 방법에 의하면, Ti/Si 계면 반응에서는 Ti/amorphous 계면에 Ti_5Si_3 가, amorphous/Si 계면에는 $TiSi$, Ti_5Si_4 , $TiSi_2$ 세 종류의 silicide 상이 거의 동시에 핵생성될 것으로 예상된다. 이때, 다결정 Ti 고용상과 amorphous layer 간의 계면이 단결정 Si의 계면 보다는 좀더 좋은 핵생성 장소로 작용할 것이기 때문에 (이에 대해서는 앞질의 Co/Si 반응에 대한 논의에서 언급한 바 있다), Ti/amorphous 계면에서 Ti_5Si_3 상의 핵생성이 amorphous/Si 계면에서의 핵생성 보다 좀더 낮은 온도에서 이루어질 수 있을 것으로 예상되나, Ti_5Si_3 만이 형성되어 관찰될 수 있는 온도 영역은 역시 대단히 좁을 것으로 생각된다.

앞질에서 핵생성 온도는 형성구동력을 통해 상대적인 비교가 가능하지만, 생성된 핵이 연속층을 형성하기 위해 성장하는데는 핵생성된 상의 조성과 계면 주위의 조성을 비교할 필요가 있다고 강조한 바 있다. Fig.4.13에서 확인할 수 있는 것처럼, Ti/amorphous 계면에서 핵생성·성장이 예상되는 Ti_5Si_3 의 조성은 계면 양 상의 조성범위에서 벗어나 있다. Amorphous/Si 계면에서 핵생성되고 성장을 위한 경쟁이 일어날 것으로 예상되는 $TiSi$, Ti_5Si_4 , $TiSi_2$ 세 silicide 상들의 조성은 $TiSi_2$ 만이 계면 양 상의 조성 범위에 속해 있고, 나머지 두 상은 계면 조성 범위에서 벗어나 있다. 따라서, 위의 4 silicide 상들이 해당 계면에서 모두 핵생성될 수 있는 온도 범위에서 반응이 시작된다면, Ti/amorphous 계면에서는 Ti_5Si_3 가, amorphous/Si 계면에서는 $TiSi$, Ti_5Si_4 , $TiSi_2$ 가 모두 핵생성되지만, 가장 먼저 연속층을 형성하고 다른 상들의 성장을 억제하면서 두께 방향으로 성장하는 상은 $TiSi_2$ 가 될 것으로 예상된다. 실제로 silicide 형성 초기 단계를 비교적 상세히 관찰한 Wang 과 Chen [31]에 의하면, $450^\circ C$ 에서는 Ti/amorphous 계면에 Ti_5Si_3 의 형성만 관찰되고, $500^\circ C$ 에서는 Ti_5Si_3 (5분 후) 외에 amorphous/Si 계면에서 $TiSi$, Ti_5Si_4 (7분 후) 및 $TiSi_2$ (10분 후)가 핵생성되지만 곧 $TiSi_2$ 만이 반응층 전체로 성장하는 것이 관찰되어, 본 예측과 좋은 일치를 보인다. Table 4.2에서 $TiSi_2$ 를 최초 반응 생성물로 보고한 실험연구들의 실험조건을 면밀히 살펴보면 대부분 비교적 고온에서 장시간 열처리한 경우에 해당하며, 위와 같은 변화 과정을 거친 후의 관찰 결과라 생각된다.

앞서 반응 초기에 나타나는 SSA가 계면 층상 구조에 결정적인 영향을 미칠 수 있다고 언급한 바 있다. 박막 계면 반응의 경우 SSA 과정에서 Ti 층 또는 Si 층이 모두 amorphous layer 성장으로 인해 소진되는 경우가 있을 수 있다. SSA 과정 중 Ti 층이 모두 소진되면, Ti/amorphous 계면은 존재하지 않으므로 Ti_5Si_3 의 형성은 이루어질 수 없다. 또, SSA 과정 중 Si 층이 모두 소진되면 amorphous/Si 계면이 존재하지 않으므로 이때는 Ti_5Si_3 만이 형성되어 관찰될 것이다. 실제로 Nathan [17]은 Si/Ti/Si의 trilayer 구조에서 Ti 두께를 변화시키면서 초기 계면 반응 생성물을 분석한 결과, Ti 층 두께가 얇을 때는 $TiSi_2$ 의 형성을, Ti 층 두께가 두꺼울 때는 Ti_5Si_3 의 형성을 관찰한 바 있다.

위와 같이 반응 온도, 반응 시간, 초기 박막 층의 두께를 모두 고려하고, 본 계면 반응 예측 모델을 적용함으로써, Table 4.2 에 정리된 연구 결과들의 대부분을 해석할 수 있었으며, 보다 상세한 내용은 참고 문헌 [35] 에 정리되어 있다. 결론적으로, 초기 Ti 층의 두께가 SSA 에 의해 소진되지 않을 정도로 충분하고 Si 층의 atom 량이 Ti atom 량의 2배 이상인 상태에서, Ti_5Si_3 만이 핵생성될 수 있는 온도 범위 ($450^\circ C$ 이하로 추정) 에서 반응이 시작되는 경우에는 $Ti/Ti_5Si_3/amorphous/Si$ 의 층상 구조로 부터 시작하여 온도 상승에 따라 $Ti/T_5Si_3/amorphous/TiSi, Ti_5Si_4, TiSi_2/Si \rightarrow Ti/T_5Si_3/TiSi, Ti_5Si_4, TiSi_2/Si \rightarrow TiSi_2/Si$ 로의 변화를 예상할 수 있으며, 모든 silicide 의 핵생성이 가능한 온도 범위에서 반응이 시작되는 경우에는 $Ti/T_5Si_3/amorphous/TiSi, Ti_5Si_4, TiSi_2/Si \rightarrow TiSi_2/Si$ 로의 변화가 급격히 일어나는 것으로 예상할 수 있다. 따라서 전자의 경우에는 Ti_5Si_3 가 최초 반응상으로 보고되고, 후자의 경우에는 반응 초기 상태를 얼마나 면밀히 관찰하였느냐에 따라, 또한 Si 의 상태 (crystal/amorphous), 불순물의 영향 등에 따라 Ti_5Si_3 외에 $TiSi, TiSi_2$ 등 다양한 상들이 최초 반응 상으로 보고되는 것이다.

지금까지 본 계면 반응 예측 모델을 Co/Si, Ti/Si 계면 반응에 적용하여, 기존 문헌상의 실험 연구 결과들에 대한 해석을 시도하였으며, 그 예측 가능성을 알아보았다. 반응 초기 metal/Si 계면에 amorphous layer 상의 형성을 기정 사실로 인정하고, metal/amorphous 및 amorphous/Si 계면에서 각 silicide 상들의 형성 구동력을 조사함으로써 계면 반응에 대한 분석을 시작하였다. 그 결과, 모든 silicide 들이 각 계면에서 핵생성될 수 없는 상대적으로 낮은 온도에서는 CoSi, Ti_5Si_3 가 각각 가장 먼저 핵생성되나 성장 속도가 빠르지는 않을 것으로 예측되었으며, 모든 silicide 들이 핵생성될 수 있는 비교적 높은 온도에서는 핵생성 구동력 보다는 연속층으로의 성장 속도가 보다 지배적인 요인이 되어 계면 주위의 조성 범위 내에 드는 $Co_2Si, TiSi_2$ 가 가장 먼저 연속층을 형성하고 다른 상들의 성장을 억제하면서 두께 방향으로 성장하여 최초 반응 생성물인 것 처럼 관찰될 것으로 예측되었다. 또한, 기존 문헌 실험 연구 결과에 대한 상세한 분석을 통해 위와 같이 예측된 silicide 형성 및 층상구조 변화 양상이 실제 실험적으로 관찰된 바와 일치한다는 것을 보였다. 이러한 예측 모델은 Co/Ti/Si 와 같은 다층 박막 구조의 계면 반응에도 적용되어 Si 층 위에 Ti-silicide 가 아닌 $CoSi_2$ 가 형성되는 이유를 설명하는데 활용된 바도 있다 [35]. 그러나, 실제로 각 계면 반응에서 특정 silicide 핵생성 온도가 얼마나 되는지는 본 열역학적 접근 방법으로는 예측에 한계가 있다. 따라서, 정성적인 예측을 넘어서 보다 정량적인 예측 모델로 완성되기 위해서는, 핵생성 온도를 예측할 수 있는, 즉 핵생성속도론에 대한 보다 정량적인 접근이 궁극적으로 이루어져야 할 것으로 보인다.

결론적으로, 주어진 계면의 열역학 상태에서 형성 구동력을 핵생성 가능성의 척도로 삼는 본 예측 모델이, 확산 율속 변태를 가정할 수 있는 고온 반응의 상황에서는 훌륭한 근사적인 접근 방법으로서 적용될 수 있다고 평가할 수 있다. 따라서, 본 연구에서는 위 모델을 확산 simulation 기법과 통합시킴으로써, 확산 반응 중 새로운 상의 형성과 그 성장 거동을 예측하기 위한 방법론 및 computer program 을 완성하는데 사용하였다.

제 5 장 다원 · 다상 확산 변태 수치 모사

다원계 단상 합금 내에서의 확산방정식을 finite difference method (FDM) 를 이용하여 푸는 방법은 제 3 장에서 기술한 바 있다. 이 경우 확산 simulation 을 통해 얻어지는 정보는 시간에 따른 각 원소 농도 (조성) profile 의 변화이다. 서로 다른 두 상이 접촉하고 있고 경계면을 통해 확산 반응을 하는 경우에는 각 상 내부에서의 농도 profile 의 변화 외에 각 상의 성장 · 소멸 거동을 기술할 수 있어야 한다. 확산 반응을 통한 상의 성장 · 소멸은 경계 이동 방향 및 속도를 통해 표현되기 때문에 수치해석 과정에는 경계 이동 속도를 계산하는 과정이 포함되게 된다. 다상 확산 반응시 경계 이동 문제는 확산 방정식을 해석적 (analytic) 으로 풀 수 있는 간단한 (예를 들면 확산계수가 상수인 2원계 확산) 상황에서는 문제가 없다. 그러나 일반적으로 다상 확산 simulation 을 실용적인 상황에 적용하고자 할 때, 확산방정식을 해석적으로 풀 수 있는 경우는 없으며 수치해석적인 방법을 동원하게 되는데, 확산 방정식을 수치해석적으로 푸는 과정에서 가장 문제가 되는 부분은 mass balance 가 유지되지 못한다는 점이다. 이는 서론에서 밝혔듯이 1890 년 Stefan Problem 이라는 이름으로 문제가 제기된 후 100 년이 넘도록 아직까지 완벽한 해결을 보지 못한 문제이다. 다상 확산방정식을 수치해석적으로 풀려는 시도가 수십년 전부터 있어 왔음에도 불구하고, mass balance error 의 감소 · 제거에 관심을 가지고 이 문제에 대한 체계적인 고찰이 이루어지기 시작한 것은 극히 최근의 일이다 [1,2]. 본 연구팀은 확산 방정식을 FDM 으로 풀기 위한 두가지 방법, movable grid method 와 fixed grid method 각각에 대해, 수치해석적 풀이 과정에서 mass balance error 가 유발되는 이유를 체계적으로 연구한 바 있으며, mass balance error 를 감소 · 제거하기 위한 관점에서 movable grid method 보다는 fixed grid method 가 보다 바람직하다는 결론을 내리고, fixed grid method 에 기초하여 다원 다상 확산에서 mass balance error 를 최소화할 수 있는 수치해석적 algorithm 을 개발한 바 있다 [2].

본 연구에서는 앞서 개발된 다원 · 다상 합금계 확산 변태 simulation 을 위한 수치해석적 algorithm [2] 에 기초하여, mass balance error 를 완전히 제거하고 보다 일반적인 경우에 적용할 수 있는 새로운 algorithm 을 개발하였으며, 본 제 5 장에서는 이를 기술하고자 한다.

제 1 절 기본 가정 및 기본 방정식

본 연구에서 확산 방정식을 수식적으로 기술할 때의 기본 가정은 앞의 제 3 장에서 다원 확산계수 모델을 설명하는 과정에서 이미 언급한 바와 같이, 모든 치환형 원소의 분몰 부피는 동일하고 조성에 관계없이 상수이며, 모든 침입형 원소는 0 의 분몰 부피를 가진다는 점이다. 이러한 가정으로 인하여 모든 상의 molar volume 은 조성에 관계없이 일정한 값을 가지며, 본 확산 simulation 에서의 모든 수식은 volume fixed frame of reference 또는 number fixed frame of reference with respect to substitutional atoms 하에서 기술된다. 다원, 다상 확산에서 simulation 을 통해 얻어지는 정보는 앞서 언급한 바와 같이, 각 상 내부에서의 농도 profile 과 경계 이동 양상이며, 이들은 각각 다음의

mass balance equation 과 flux balance equation 에 의해 기술된다.

mass balance equation (Fick's 2nd law)

$$\frac{\partial C_k}{\partial t} = -\nabla \cdot J_k = \sum_{j=1}^{n-1} \nabla \cdot (D_{kj}^n \nabla C_j) \quad [1]$$

flux balance equation

$$v^R C_k^{R/L} - v^L C_k^{L/R} = J_k^{R/L} - J_k^{L/R} \quad [2]$$

C_k 와 J_k 는 용질 원소 k 의 농도 (mole number per unit volume) 와 확산 유속을 나타내며, D_{kj}^n 은 확산 계수로서 다원계의 경우 행렬의 형태를 갖는다. 식 [2] 에서 R 과 L 은, 편의상 경계면을 중심으로 왼쪽의 상은 L , 오른쪽의 상은 R 로 표시한 것이며, C 와 J 에서의 R/L 과 L/R 은 각각 R 상과 L 상의 경계면 상에서의 농도와 확산 유속을 나타낸다. v 는 경계 이동속도를 나타내는데, 일반적으로 R 상과 L 상의 몰부피가 다를 경우 경계를 통해 같은 양의 원자가 출입하더라도 (두께) 성장 및 소멸 속도는 달라지게 되며, 각 상에서의 국부좌표계 (local frame of reference) 를 중심으로 별개의 경계 이동속도가 정의된다. 이러한 경계 이동속도 v_R, v_L 은 서로 독립적인 것은 아니며, 상호간에 다음과 같은 관계식을 갖는다.

$$\frac{v^R}{V_m^R} = \frac{v^L}{V_m^L} \quad [3]$$

여기서 V_m 은 각 상의 치환형 원자 1 몰 당 부피가 된다.

제 2 절 기본 확산방정식의 finite difference form 으로의 변환

확산 simulation 은 결국 식 [1] 과 [2] 의 확산 방정식의 해를 구하는 작업이 되는데 이는 일반적으로 수치해석적 방법에 의하게 되며, finite difference method (FDM) 를 이용할 경우 각 식에서의 각 항들은 finite difference form 으로 변환되어야 한다. 특히, 2 차 미분항을 포함하고 있는 식 [1] 의 오른쪽 항과, 식 [2] 의 계면 확산 유속에 포함되어 있는, 계면에서의 농도 기울기를 finite difference form 으로 표현하여야 하는데, 이를 위해서는 농도 profile 과 계면 위치 등이 FDM 에서 어떻게 수식적으로 표현되는지를 알 필요가 있다.

Fig.5.1 은 두 상 간의 확산을 fixed grid finite difference method 에 의해 기술할 때, 계면 부근에서의 농도 profile 을 도식적으로 나타낸 것이다. Fig.5.1 에서 " $m-1$ ", " m ", " $m+1$ ", " $m+2$ " 는 grid number 를 나타내고, Δx 는 grid 간격을 나타낸다. Fixed grid FDM 의 경우 경계면은 movable grid FDM 에서와는 달리 grid point 상에 위치하지 않고 grid 와 grid 사이에 위치하며, 정확한 위치는 계면 왼쪽에 위치한 grid (m 번째 grid) 로부터 계면까지의 거리를 grid 간 거리(Δx)에 대해 상대적으로 나타낸, 변수 p 에 의해

기술된다. FDM 에서 농도는 grid point 와 계면에서만 정의되는데, 각 grid point 에서의 농도는 $C_{m-1}, C_m, C_{m+1}, \dots$ 등으로 표현되고, 계면 농도는 앞서 밝힌 바와 같이 $C^{L/R}$ 과 $C^{R/L}$ 로 표현된다.

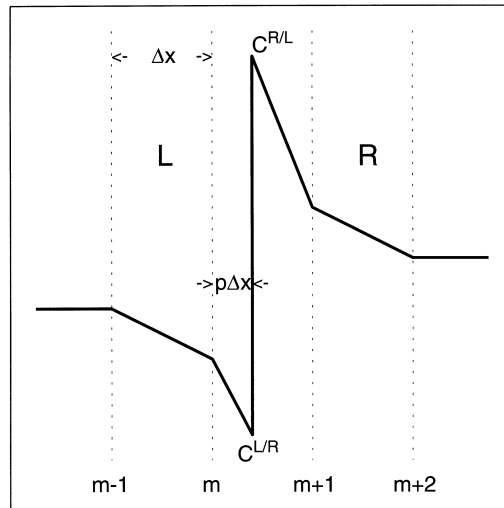


Fig.5.1

Schematic concentration profile for a diffusion couple in a fixed grid finite difference method.

FDM 에 의한 확산 simulation 에서 식 [2] 의 flux balance equation 은 계면에서만 적용되나, 식 [1] 의 mass balance equation 은 Fig.5.1 에서와 같이 표시한, 매 grid point 마다 적용되어야 한다. 식 [1] 에 포함되어 있는 것과 같은 2 차 미분항을 finite difference form 으로 표현하기 위해서는 적어도 세 위치에서의 농도와 확산 계수 값이 이용되어야 한다. 일반적으로 해당 grid point 와 좌우 grid point 에서의 값들이 이용되는데, 계면에 인접한 grid point 에서는 계면 방향으로 더 이상의 grid point 가 없으므로 계면에서의 농도와 확산 계수 값이 이용되나, 좌우 grid 간에 간격이 다르기 때문에 다른 grid point 에서와는 다른 표현식이 사용되어야 한다.

식 [1] 의 오른쪽 항 중 하나를 1 차원 Cartesian, cylindrical, spherical coordinate 상에 대해 표현하면 다음과 같다.

$$\nabla \cdot (D \nabla C) = \frac{1}{x^G} \frac{\partial}{\partial x} \left(D x^G \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad [4]$$

여기서 G 는 geometry 를 나타내는 정수로서 Cartesian coordinate 의 경우 0, cylindrical, spherical coordinate 의 경우 각각 1 및 2 의 값을 갖는다. 이를 FDM 형식으로 고치면, 계면에 인접하지 않은, 즉 좌우 같은 간격으로 또다른 grid point 가 있는, 상 내부의 grid point i 에 대해 다음과 같은 표현식이 사용된다.

$$\nabla \cdot (D \nabla C)_i = \frac{1}{(\Delta x)^2} \frac{1}{x_i^G} \cdot$$

$$\left[\frac{D_{i+1} + D_i}{2} \left(\frac{x_{i+1} + x_i}{2} \right)^G (C_{i+1} - C_i) - \frac{D_i + D_{i-1}}{2} \left(\frac{x_i + x_{i-1}}{2} \right)^G (C_i - C_{i-1}) \right] \quad [5]$$

식 [5] 에서 D , C , x 에 대한 아래첨자 i 는 grid number 를 나타낸다. G 가 0 인 경우, 즉 Cartesian coordinate 상에서 식 [5] 를 다시 표현할 경우, 이는 앞서 제 3 장에서 단상 확산 simulation 의 수치해석적 해법을 설명할 때 이미 소개한 식 [35] 와 같은 식이 됨을 알 수 있다. 계면에 인접한 grid point, 즉, Fig.5.1 에서 grid number m 과 $m+1$ 에 대해서는 식 [5] 의 표현이 적용되지 않으며, 편의상 Cartesian coordinate 에 기초했을 때, 각각에 대한 수식적 표현은 다음과 같다.

$$\begin{aligned} & \nabla \cdot (D \nabla C)_m \\ &= \frac{2}{(1+p)\Delta x} \left[\frac{D^{L/R} + D_m}{2} \frac{(C^{L/R} - C_m)}{p\Delta x} - \frac{D_m + D_{m-1}}{2} \frac{(C_m - C_{m-1})}{\Delta x} \right] \end{aligned} \quad [6]$$

$$\begin{aligned} & \nabla \cdot (D \nabla C)_{m+1} \\ &= \frac{2}{(2-p)\Delta x} \left[\frac{D_{m+2} + D_{m+1}}{2} \frac{(C_{m+2} - C_{m+1})}{\Delta x} - \frac{D_{m+1} + D^{R/L}}{2} \frac{(C_{m+1} + C^{R/L})}{(1-p)\Delta x} \right] \end{aligned} \quad [7]$$

한편, 계면에서의 농도 기울기는 Taylor series 를 이용하여 그 표현식을 얻을 수 있으며, 각 상에 대한 표현은 다음과 같다.

$$\begin{aligned} (\nabla C)_{L/R} &= \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{L/R} = \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_m + p\Delta x \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right)_m \\ &= \frac{C^{R/L} - C_m}{p\Delta x} \frac{1}{1+p} + \frac{C_m - C_{m-1}}{\Delta x} \frac{p}{1+p} + \frac{2p}{(1+p)} \left[\frac{(C^{L/R} - C_m)}{p\Delta x} - \frac{(C_m - C_{m-1})}{\Delta x} \right] \\ &= \frac{1}{\Delta x} \left[\frac{p}{1+p} C_{m-1} - \frac{1+p}{p} C_m + \frac{1+2p}{p(1+p)} C^{L/R} \right] \end{aligned} \quad [8]$$

$$\begin{aligned} (\nabla C)_{R/L} &= \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{R/L} = \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{m+1} - (1-p)\Delta x \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right)_{m+1} \\ &= \frac{C_{m+2} - C_{m+1}}{\Delta x} \frac{1-p}{2-p} + \frac{C_{m+1} - C^{R/L}}{(1-p)\Delta x} \frac{1}{2-p} - \frac{2(1-p)}{2-p} \left[\frac{(C_{m+2} - C_{m+1})}{\Delta x} - \frac{(C_{m+1} + C^{R/L})}{(1-p)\Delta x} \right] \\ &= \frac{1}{\Delta x} \left[\frac{2p-3}{(1-p)(2-p)} C^{R/L} + \frac{2-p}{1-p} C_{m+1} - \frac{1-p}{2-p} C_{m+2} \right] \end{aligned} \quad [9]$$

제 3 장에서의 식 [34] 와 위의 식 [5]-[7] 을 이용하면 전 grid point 에 대해 식 [1] 로 주어진 mass balance equation 의 finite difference form 을 얻을 수 있다. 또한, 식 [8], [9] 로 부터 식 [2] 의 flux balance equation 에 포함되어 있는 계면 확산 유속의 finite difference form 을 얻을 수 있다. 식 [6]-[9] 에서 p 는 Fig.5.1 에 나타낸 바와 같이 두 grid 사이의 계면의 위치를 나타내는 변수로서 0 과 1 사이의 값을 갖는다. 따라서, 식 [6]-[9] 는 $p=0$ 와 $p=1$ 에서 singular point 를 갖게 되는데, 이를 피하기 위한 방법으로, 계면이 한 grid point 에 접근할 때, 즉 p 가 0 또는 1 에 가까운 값을 가질 때, 해당 grid point 를 무시하는 방법을 생각할 수 있다. 이는, Fig.5.1 과 같은 상황에서 계면이 m 번째 grid 에 접근하면 이를 무시하고 농도는 계면과 $m-1$ 번째 grid 사이에서 직선적으로 변하는 것으로 간주하는 것이며, 계면이 $m+1$ 번째 grid 에 접근할 때는 이를 무시하고 농도가 계면과 $m+2$ 번째 grid 사이에서 직선적으로 변하는 것으로 간주하는 것이다. 실제 계산에서는 계면에 가까운 grid 를 무시하는 기준으로써 p 에 대해 특정 값 (p^*) 을 주게 된다. 즉, $p < p^*$ 이거나 $p > 1-p^*$ 인 조건이 되면 계면에 가장 가까운 grid point 를 무시한 상태에서 계산을 수행하게 되는 것이다. 이러한 경우, 식 [6]-[9] 는 다시 다음과 같이 표현이 바뀐다.

$$\begin{aligned} & \nabla \cdot (D \nabla C)_{m-1} \\ &= \frac{2}{(2+p)\Delta x} \left[\frac{D^{L/R} + D_{m-1}}{2} \frac{(C^{L/R} - C_{m-1})}{(1+p)\Delta x} - \frac{D_{m-1} + D_{m-2}}{2} \frac{(C_{m-1} - C_{m-2})}{\Delta x} \right] \end{aligned} \quad [10]$$

$$\begin{aligned} & \nabla \cdot (D \nabla C)_{m+2} \\ &= \frac{2}{(3-p)\Delta x} \left[\frac{D_{m+3} + D_{m+2}}{2} \frac{(C_{m+3} - C_{m+2})}{\Delta x} - \frac{D_{m+2} + D^{R/L}}{2} \frac{(C_{m+2} + C^{R/L})}{(2-p)\Delta x} \right] \end{aligned} \quad [11]$$

$$\begin{aligned} (\nabla C)_{L/R} &= \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{L/R} = \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{m-1} + (1+p)\Delta x \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right)_{m-1} \\ &= \frac{1}{\Delta x} \left[\frac{1+p}{2+p} C_{m-2} - \frac{2+p}{1+p} C_{m-1} + \frac{3+2p}{(1+p)(2+p)} C^{L/R} \right] \end{aligned} \quad [12]$$

$$\begin{aligned} (\nabla C)_{R/L} &= \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{R/L} = \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{m+2} - (2-p)\Delta x \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right)_{m+2} \\ &= \frac{1}{\Delta x} \left[\frac{2p-5}{(2-p)(3-p)} C^{R/L} + \frac{3-p}{2-p} C_{m+2} - \frac{2-p}{3-p} C_{m+3} \right] \end{aligned} \quad [13]$$

제 3 절 Mass Balance Error Free 한 Flux Balance Equation 의 유도

Flux balance equation 의 finite difference form 을 유도하는 과정에서 가장 중요한 것은 mass balance error 가 없어야 한다는 점이다. 이를 위해서는 flux balance equation 이 유도되는 과정을 면밀하게 살펴볼 필요가 있다. FDM 에서의 한 time step 에 대해 농도 변화와 경계 이동을 도식적으로 나타내면 Fig.5.2 와 같다.

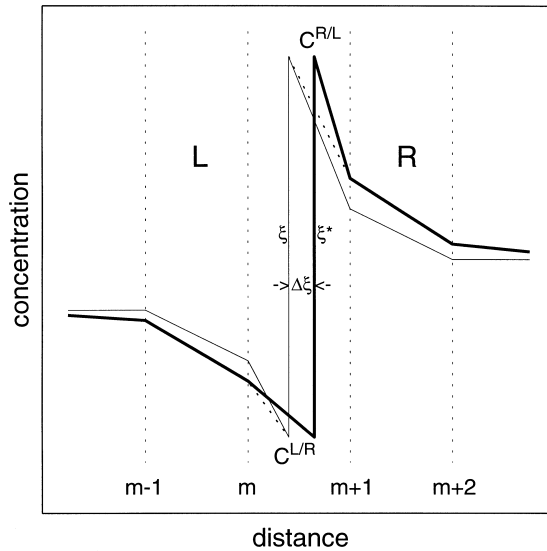


Fig.5.2

Schematic changes of concentration profile and interface position during one time step in a fixed grid finite difference method.

Fig.5.2 에서 가는 실선은 한 time step 초기의 농도 profile 을 나타낸다. 가는 점선은 한 time step 동안 각 상 내부에서의 확산에 의한 농도 profile 의 변화를 나타내며, 굵은 실선은 각 상 내부 농도 profile 의 변화와 경계 이동이 반영된 최종 농도 profile 을 나타낸다. ξ 와 ξ^* 는 적용된 좌표계 상에서 계면의 위치를 나타내는 변수로서, 각각 한 time step 이 시작될 때와 끝날 때의 계면 위치를 나타내며, $\Delta\xi = \xi^* - \xi$ 는 한 time step 동안의 계면 이동거리가 된다. 즉, 한 time step 동안에 Fig.5.2 에서는 상 내부에서의 농도 변화와 경계 이동이라는 두가지 변화가 나타난다. 이러한 변화는 동시에 일어나는 것이지만, FDM 에서는 각 변화가 순차적으로 일어난다고 간주한다. 우선, 각 상 내부에서의 농도 변화, 즉 Fig.5.2 의 가는 실선으로 부터 가는 점선으로의 변화는 식 [1] 로 주어진 mass balance equation 을 각 grid point 에 대해 적용함으로써 계산한다. 그 결과, Fig.5.2 에서와 같은 상황의 경우, L 상에서는 용질원소의 양이 감소하고, R 상에서는 용질원소의 양이 증가하게 된다. 양 상에서 용질 원소량 변화 크기 (절대값) 가 같을 때에는 경계의 이동이 없다. 그러나 일반적으로 양 상에서의 용질 원소 변화량은 서로 다르고, 이는 해당 용질 원소 총량의 변화를 야기하게 되는데, 한 time step 동안 계면의 이동량은 이러한 용질 원소 총량의 변화를 해소시키는 방향으로 일어난다고 보고 계산이 이루어진다.

편의상 Cartesian coordinate 의 경우를 예로 들 경우, 한 time step 동안에 각 상 내의 확산으로 인해 발생하는 용질 원소량의 변화는 Fig.5.2 에서 변화 전후의 농도 profile (가는 실선 및 가는 점선) 을 수치 적분하고 그 값의 차이를 구함으로써 정확하게 계산될 수 있다. 그러나 이러한 방법은 3 층 이상 다층 (multi-layered) 확산의 경우, 즉, 한 상의 양쪽에 이동하는 계면이 존재할 때, 각 계면의 이동을 통해 각각 얼마만큼의 global mass change 가 해소되어야 하는지를 정할 수 있는 방법이 없기 때문에 일반적으로 적용될 수가 없다. 대신 사용되는 방법은 계면에서 양 상의 확산 유속의 차이, 즉, net flux 를 계산하고 이에 time step 의 크기 Δt 를 곱함으로써 용질 원소량의 변화를 추정하는 것이다. 이러한 방법에 의해 Δt 동안 발생하는 용질 원소의 변화량 (Fig.5.2 의 경우 증가량) 은 다음과 같이 수식적으로 표현된다.

$$\Delta m_k = (J_k^{R/L} - J_k^{L/R}) \cdot \Delta t \quad [14]$$

또한, 계면이 $\Delta \xi$ 만큼 이동할 때 발생하는 용질 원소량의 변화 (Fig.5.2 경우 감소량) 를 계산하기 위해 일반적으로 많이 쓰이는 방법은 계면 이동량에 양 상의 계면 농도 차이를 곱하는 것이다.

$$\Delta m_k = (C_k^{R/L} - C_k^{L/R}) \cdot \Delta \xi \quad [15]$$

계면 이동이 각 상 내 확산으로 인한 용질 원소량의 변화를 해소하는 방향으로 일어난다는 것은 위의 식 [14] 와 [15] 에서 계산된 Δm 값이 같다는 것을 의미한다. 이로부터

$$v = \frac{\Delta \xi}{\Delta t} = \frac{J_k^{R/L} - J_k^{L/R}}{C_k^{R/L} - C_k^{L/R}} \quad [16]$$

의 관계식을 얻을 수 있으며, 이는 실제로 식 [2] 의 flux balance equation 에서 양 상의 치환형 원자 1 몰당 부피, 즉 v_R, v_L 이 같다고 가정했을 때 얻어지는 식과 정확히 일치하는 것이다. 앞의 1 절에서도 언급하였듯이, 반응하는 두 상의 몰부피 (치환형 원자 1 몰당 부피) 가 다를 경우, 한 time step 동안 같은 원소량 (Δm) 의 출입이 일어났더라도, 이러한 변화로 인한 각 상의 성장·소멸량은 달라지게 된다. 즉, Fig.5.2 에서 처럼 경계 이동량이 같은 양, $\Delta \xi$ 에 의해 표현될 수 없으며, 경계면을 포함하는 두 grid ($m, m+1$) 간 간격이 항상 일정하게 유지될 수 없다. 따라서 Fig.5.2 는 양 상의 몰부피가 동일하다는 가정하에 그려진 것이며, 보다 일반적인 경우에 대해서는 후에 언급할 것이다.

식 [16] 으로 표현된 flux balance equation 은 확산을 FDM 으로 푸는 연구에서 가장 일반적으로 사용되는 식이다. 그러나, 이 식은 몇가지 mass balance error 의 소지를 내포하고 있다. 첫 번째는 각 상 내부에서의 확산으로 인한 용질 원소량의 변화량을 계면에서의 net flux 로 부터 계산하였다는 것으로, 식 [14] 자체가 정확한 식이 아니라는 점이다. 두 번째는 계면 이동으로 인한 용질 원소량의 변화가 Fig.5.2 로 부터도 알 수 있듯이, 계면에서의 농도 차이 ($C_k^{R/L} - C_k^{L/R}$) 에 $\Delta \xi$ 를 곱한 직사각형 형태가 아니라는 것으로, 식 [15] 역시 정확한 표현이 아니라는 점이다. 또다른 mass balance error 의 소지는, 앞절에서 언급하였듯이 계면이 특정 grid 에 가까워짐에 따라 그 grid 를 무시하고 계면과

다음 grid 사이에 직선적인 농도 변화를 가정하게 되는데, 이 과정에서 mass balance error 가 발생할 수 있다는 점이다. 이러한 mass balance error 는 Fig.5.3 에 정성적으로 표현되어 있다.

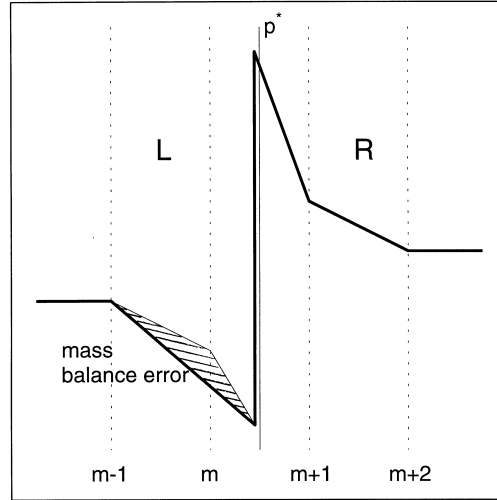


Fig.5.3

Schematic illustration for the creation of mass balance error by a skip of the grid point closest to the interface

위에 언급한 세 종류의 mass balance error 중 두 번째 error 는 fixed grid FDM 을 사용할 경우, 계면 이동으로 인한 용질 원소량의 변화를 m 번째와 $m+1$ 번째 grid 사이 (Fig.5.2) 계면 이동 전후 농도 profile 을 적분함으로써 정확한 계산이 가능하며, Cartesian coordinate 을 예로 들 경우 식 [15] 에 대한 정확한 표현이 다음과 같이 얻어진다.

$$\begin{aligned} \Delta m_k &= \int_m^{\xi} C_k^L dx + \int_{\xi}^{m+1} C_k^R dx - \int_m^{\xi^*} C_k^L dx - \int_{\xi^*}^{m+1} C_k^R dx \\ &= \Delta \xi (C_k^{R/L} + C_{k,m+1} - C_k^{L/R} - C_{k,m})/2 \end{aligned} \quad [17]$$

식 [16] 의 flux balance error 를 유도할 때 식 [15] 대신 식 [17] 을 사용하면, 앞에 언급한 두 번째 mass balance error 의 소지가 완벽하게 없어지며, 이는 본 연구에서 fixed grid FDM 을 채택한 가장 큰 이유이기도 하다. 그러나, 세 종류의 mass balance error 중 첫 번째 error 를 정확하게 계산할 수 있는 방법은 없으며, 세 번째 error 는 정확한 계산은 가능하지만 그 소지를 원천적으로 없앨 수는 없다. 따라서 이러한 원인으로 인한 mass balance error 는, 한 time step 에서의 계산이 완료된 후, 농도 profile 에 대한 적분을 통해 그 총량만이 계산되며, 그 다음 time step 에서의 flux balance equation 에 보정항으로 추가되게 된다. 본 연구에서는 이러한 과정을 거쳐 mass balance error 를 유발하지 않는 새로운 flux balance equation 을 유도, 제시할 수 있었으며, 이는 다음의 수식으로 표현된다.

$$\Delta\xi = \frac{2 (J_k^{R/L} - J_k^{L/R}) \cdot \Delta t + 2 \Delta m_k^{corr}}{C_k^{R/L} + C_{k,m+1} - C_k^{L/R} - C_{k,m}} \quad [18]$$

식 [18] 에서 Δm_k^{corr} 은 이전 time step 에서 발생한 용질 원소 k 의 global mass balance error 로서, 보정항으로 포함된 것이다. FDM 의 explicit method 를 사용할 경우 time step 의 최대 크기는 제한이 있으며, 본 연구에서는 다음과 같은 조건에 의해 time step 크기를 결정하였다.

$$\frac{D \Delta t}{b^2 \Delta x^2} \leq 0.5 \quad \text{and} \quad \frac{D \Delta t}{(1-b)^2 \Delta x^2} \leq 0.5 \quad [19]$$

제 4 절 Simulation Algorithm 의 일반화

제 3 절에서는 mass balance error 를 유발하지 않는 flux balance equation 의 유도 과정에 비중을 두고 수식 전개 과정을 설명하였다. 편의상 Cartesian coordinate 에 기초한 경우에 대해 수식을 전개하였으며, 용질 원소가 하나이고 반응에 따라 이동하는 계면 역시 하나이며, 몰부피 (치환형 원자 1몰당 부피) 가 동일한 2 원계 2 상 간 확산 반응 예로 들었다. 그러나, 실제 확산 반응이 일어나는 합금계는 일반적으로 다원 합금계이며, Cartesian coordinate 보다는 cylindrical 또는 spherical coordinate system 에 기초하여 반응 과정을 기술하는 것이 더 적합한 경우도 있다. 또한, 반응 층을 이루는 상 간에 몰부피가 크게 다른 경우도 있을 수 있으며, 특히 확산 반응 중 새로운 상이 계면에 형성되어 다층 구조를 이룰 수도 있다. 확산 simulation 이 보다 일반적인 경우에 대해 활용될 수 있기 위해서는 위와 같은 경우들을 모두 다룰 수 있어야 하며, 따라서 본 절에서는 각각의 경우에 대한 simulation 기법을 case 별로 소개하고자 한다. 한 time step 동안에 순차적으로 이루어지는 계산 과정 또한 아울러 정리되어 본 절에서 소개될 것이다.

1. 다원 합금계에서의 확산 simulation

확산 simulation 에서는 확산 반응이 일어나고 있는 계면에서 두 상 간에 국부 평형 (local equilibrium) 이 유지된다고 가정한다. 확산 윗속 변태에서 두 상 간의 국부 평형은 타당한 가정으로 인식되고 있으며, 국부 평형 조성은 2 원계의 경우 상태도 상의 상경계에 해당한다고 볼 수 있다. 반응하고 있는 두 상이 상태도 상에서 평형을 이루고 있지 않을 때에는 두 상 간의 준평형 상경계를 제 2 장에서 설명한 열역학 계산을 통해 예측할 수 있다. 2원계에서 압력과 온도가 정해질 경우, 두 상 간의 (안정 또는 준안정) 상평형은 Gibbs phase rule ($F=C+2-P$) 에 의해 자유도 (degree of freedom) 가 0 이 되고, 상경계 조성은 일정한 값으로 정해지게 된다. 그러나, 3원계의 경우 상태도 등온단면도를 생각하면, 평형을 이루고 있는 두 용액상 사이에는 무한히 많은 수의 tie-line 이 존재하며, 상 경계는 이러한 tie-line 중 하나에 해당할 것이지만 상태도 상에서 구체적으로 결정되지 않는다는 점과 이와 같이 계면에서 국부평형을 이루고 있는 두 상 사이에 상 경계 조성이 결정되지 않는다는 점은 다원 합금계 확산과 2원 합금계 확산 사이의 가장 큰 차이이다.

다원 확산 simulation 에서는 한 time step 에서의 계산을 진행하기 전에 boundary condition 으로서 계면 조성이 먼저 결정되어야 한다. 일반적으로 성분의 수가 C 인 합금계에서 2 상 사이의 평형 조건에 대한 자유도는 압력과 온도가 정해진 경우 $C-2$ 가 된다. 즉, 경계 조성을 구하기 위해서는 $C-2$ 개의 조성 간 관계식이 필요한 것이다. 한편, 식 [18] 과 같은 flux balance equation 은 모든 용질 원소에 대해 정의되는데, C 성분계에서 용질 원소의 개수는 $C-1$ 이므로, C 성분 합금계에서는 $C-1$ 개의 flux balance equation 이 정의된다. 이때 모든 flux balance equation 으로부터 같은 time step 동안에 같은 양의 계면 이동 거리, $\Delta\xi$ 가 계산되어야 한다는 조건을 고려하면, $C-1$ 개의 flux balance equation 으로부터 $C-2$ 개의 관계식을 얻게 된다. 따라서, 다원 확산 simulation 에서는 flux balance equation 으로 주어지는 연립방정식을 풀어 계면 조성을 결정하는 과정이 추가되어야 하며, 상 내부에서 확산에 따른 각 용질 원소 조성의 변화는 식 [1] 의 mass balance equation 을 각 원소에 대해 독립적으로 풀어서 계산된다.

2. Cylindrical, spherical coordinate 에서의 flux balance equation

식 [5] 는 Cartesian coordinate 뿐 아니라 cylindrical 또는 spherical coordinate 상에서도 적용되는 식이다. 따라서, 식 [5] 에서의 표현대로 해당 coordinate system 에 맞게 식 [6], [7] 및 식 [10], [11] 을 수정함으로써 식 [1] 의 mass balance equation 을 풀 수 있다. 한편, 식 [18] 의 flux balance equation 을 각 항의 의미를 살려 다시 표현하면 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\Delta\xi = \frac{\Delta m_k^D + \Delta m_k^{corr}}{\Delta m_k^I} \quad [20]$$

여기서 Δm_k^D 는 한 time step 동안 각 상 내부에서의 확산으로 인한 용질 원소 k 의 mass 변동량으로 앞서 식 [14] 로 표현되었던 양이고, Δm_k^{corr} 는 보정항이며, Δm_k^I 는 경계 이동시 유발되는 용질 원소 k 의 mass 변동량으로 역시 앞서 식 [17] 로 표현되었던 양이다. 식 [14] 와 [17] 은 Cartesian coordinate 에 기초하여 유도된 것이므로, 다른 좌표계가 사용될 때는 그 표현식이 바뀌게 된다. 확산 반응이 일어나는 계면 면적은, Cartesian coordinate 의 경우 경계면 위치에 관계 없이 항상 일정하지만, cylindrical coordinate 에서는 좌표계의 원점으로 부터 계면의 거리에 비례하여, spherical coordinate 에서는 이의 제곱에 비례하여 증가하게 된다. 따라서, 예를 들어 cylindrical coordinate 의 경우, Δm_k^D 과 Δm_k^I 에 대한 표현식은 다음과 같이 바뀌게 된다.

$$\Delta m_k^D = 2\pi \frac{\xi + \xi^*}{2} (J_k^{R/L} - J_k^{L/R}) \cdot \Delta t \quad [21]$$

$$\begin{aligned} \Delta m_k^I &= 2\pi \int_m^{\xi} C_k^L x dx + 2\pi \int_{\xi}^{m+1} C_k^R x dx - 2\pi \int_m^{\xi^*} C_k^L x dx - 2\pi \int_{\xi^*}^{m+1} C_k^R x dx \\ &= 2\pi \frac{\xi + \xi^*}{2} \frac{\Delta\xi}{3} \\ &\cdot \left[2C_k^{R/L} + C_{k,m+1} - 2C_k^{L/R} - C_{k,m} + \frac{1}{\xi + \xi^*} [x_{m+1}(C_{k,m+1} - C_k^{R/L}) + x_m(C_k^{L/R} - C_{k,m})] \right] \quad [22] \end{aligned}$$

또한, 보정항의 계산이 기본적으로 식 [22] 에서와 같은 수치적분에 기초하여 이루어지는 만큼, 총 원소량을 계산하는 방법이나, mass balance error (보정항) 를 계산하는 방법 또한 식 [22] 에서 처럼 좌표계에 따라 바뀐다는 점을 밝힌다. 식 [21] 과 [22] 의 결과를 이용하여, cylindrical coordinate 에서의 flux balance equation 을 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\Delta\xi = \frac{2\pi \frac{\xi + \xi^*}{2} (J_k^{R/L} - J_k^{L/R}) \cdot \Delta t + \Delta m_k^{corr}}{2\pi \frac{\xi + \xi^*}{2} \frac{1}{3} \left[2C_k^{R/L} + C_{k,m+1} - 2C_k^{L/R} - C_{k,m} + \frac{1}{\xi + \xi^*} [x_{m+1}(C_{k,m+1} - C_k^{R/L}) + x_m(C_k^{L/R} - C_{k,m})] \right]} \quad [23]$$

같은 방법으로 농도에 대한 2차 미분항이나, 원소량을 계산하는 방법을 수정함으로써, spherical coordinate system 에서의 mass balance equation 이나 flux balance equation 에 대한 표현식을 얻을 수 있다.

3. Molar volume 이 다른 상 간의 확산 반응 simulation

앞서 소개한 Fig.5.2 에서는 L 상의 성장 거리와 R 상의 수축 거리가 $\Delta\xi$ 로 같으며, 따라서 계면을 포함하고 있는 m 번째 grid 와 $m+1$ 번째 grid 간의 간격이 항상 일정하게 유지되는 것으로 표현되어 있다. 그러나 앞서 언급한 바와 같이 이는 양 상의 몰부피가 동일할 때만 가능한 것으로, 예를 들어 R 상의 몰부피가 L 상의 두배라면, Fig.5.2 와 같은 상황에서 R 상의 수축 거리는 L 상의 성장 거리의 2배가 되어야 한다. 따라서, 몰부피가 서로 다른 두 상 사이, 계면 이동이 수반되는 확산 반응을 simulation 하는 경우에는, 계면을 포함하고 있는 두 grid 간의 간격이 항상 일정하게 유지될 수 없다. 한편, 본 FDM 방법에서는 각 grid 간 간격이 일정하다는 가정하에 모든 수식 전개가 이루어지고 있다. 따라서 본 수치해석적 algorithm 을 그대로 이용하게 되면, 계면 주위에서 반응에 따라 grid 간 간격이 달라지는 경우, 매 time step 마다 원래의 간격을 유지하도록 모든 grid point 의 위치를 이동시켜야 하고, 또 새로운 grid point 상에서 농도 보정이 이루어져야 한다. 이러한 과정은 엄청난 추가 계산 시간을 필요로 할 것이고, 농도 보정 과정이 새로운 mass balance error 의 요인으로 작용할 수도 있다. 이러한 불필요한 추가 계산을 없애기 위해서는 양 상의 몰부피가 다르더라도 계면 주위의 grid 간격이 변하지 않는 새로운 수치해석적 기법이 개발되어야 한다. 본 연구에서는 다음과 같은 과정을 통해 이러한 문제를 해결하였다.

Fig.5.2 와 같은 상황에서, 이동 계면이 휩쓸고 지나가는 부피 (계면 단면적 \times 이동거리) 는, 한 상의 성장, 다른 상의 수축량에 해당한다. 확산 반응을 통해 상의 성장 \cdot 수축, 즉 계면 이동이 발생하는 이유는 결국 한 상으로 부터 다른 상으로 원자의 이동이 있기 때문이다. 계면 반응 중 총 원자의 양은 변동이 없으므로, 한 상으로 부터 빠져나온 원자의 양과 다른 상으로 들어간 원자의 양은 동일해야 한다. 일정량의 (치환형) 원자들은 몰부피가 다른 상에서 각각 다른 부피를 차지할 수 있으므로, 동일한 양의 원자 출입이 있더라도 각 상에서 두께 변동량은 달라질 수 있다. 그러나, 각각의 부피 안에 들어 있

는 원자의 수는 항상 동일할 것이므로, 이동 계면이 휩쓸고 지나가는 부피가 실제 부피가 아니라 치환형 원자수가 되도록 좌표축을 변환한다면, 몰부피에 관계없이 각 상의 계면 이동량은 동일하게 될 것이고 계면 주위 grid 간격이 변하는 문제는 없어지게 될 것이다. Fig.5.2 에서 x -축은 좌표계 원점으로 부터의 거리 x , y -축은 단위부피당 몰 수로 정의된 농도 C 로 표현되어 있다. Cartesian coordinate 에서 계면 단면적은 일정하므로 x 축 상에서의 변화 (원점으로부터 거리의 변화) 는 그대로 부피의 변화를 나타낸다. 거리에 해당하는 변수 x 를 다음과 같이 z 변수로 변환시켜보자.

$$z \equiv \frac{x}{V} \quad [24]$$

여기서 V 는 x 값에 해당하는 위치에 존재하는 상의 치환형 원자 1 몰당 부피로서, 다원 확산 계수 모델을 위한 제 3 장에서도 이미 사용되었던 양이다. Fig.5.2 와 같은 농도 profile 을 그릴 때 x 축에 해당하는 변수를 식 [24] 로 정의된 변수 z 로 선택하면, z 값의 변화는 이제 부피의 변화가 아니라 치환형 원자 몰 수의 변화가 된다. x 축 상에서 경계 이동 속도는 경계면 좌우의 상을 기준으로 식 [2] 에서 처럼 각각 다른 속도가 정의되었었고, 이것이 경계면 주위 grid 간격의 변화를 유발하였지만, z 축 상에서의 경계 이동 속도는 사실상 식 [3] 에서 좌우 변에 해당하는 것으로 오직 하나의 속도 만이 정의됨으로써 grid 간격 변동 문제가 해결될 수 있는 것이다.

Flux balance equation 의 표현식을 유도하기 위해서는 식 [20] 에서의 각종 Δm 에 해당하는 원소량을 계산하여야 한다. x -space 상에서는 농도 C (부피당 몰수) 에 거리 x (부피에 해당) 를 곱한 값이 각 원소량에 해당하였었다. 한편, z -space 상에서는 변수 z 값 자체가 치환형 원소량에 해당하므로 각 원소의 양은 치환형 원소 1몰당 각 원소의 몰수, 즉, 제 3 장에서 정의되었던 u -fraction 을 z 값에 곱함으로써 얻어질 수 있다. 제 3 장의 식 [5] 에서도 표현하였듯이, C, u, V 간에는 다음과 같은 관계가 주어진다.

$$C = \frac{\text{mole}}{\text{volume}} = \frac{\text{mole} / \text{mole of substitutional atoms}}{\text{volume} / \text{mole of substitutional atoms}} = \frac{u}{V} \quad [25]$$

확산 simulation 에서는 확산 계수에서의 thermodynamic factor 를 계산하는 데 뿐 만 아니라 다원 확산의 경우 flux balance equation 으로 주어지는 연립방정식을 풀어 계면 조성을 구하는 데에도 열역학 계산이 밀접하게 병행된다. 열역학 계산에서 조성을 나타내는 변수로는 단위부피당 원자 몰 수 C 가 사용되지 않고, 제 2 장의 식 [1], [2] 에 나타낸 바와 같이 y -fraction 이 사용되며, 이 y -fraction 은 또한 제 3 장의 식 [25a], [25b] 에 보인 바와 같이 u -fraction 으로 직접 변환이 가능하다. 따라서 조성을 나타내는 변수로서 C 대신 u -fraction 을 사용하면 simulation 에서의 계산 과정이 단순해 질 뿐만 아니라, z - u 좌표 상에서도 x - C 좌표를 사용할 때와 똑 같은 방법으로 수치 적분에 의한 원소량의 계산이 가능해진다.

$$m = \int C dx = \int \frac{u}{V} V dz = \int u dz \quad [26]$$

따라서 앞절에서 flux balance equation 을 유도할 때와 똑같은 과정에 의해 새로운 $z-u$ 좌표계 상에서의 flux balance equation 을 유도할 수 있다. 단지 모든 수식에서 식 [24] 의 정의대로 x 를 z 로, 식 [25] 에 의해 C 를 u 로 바꾼다는 점만이 달라지며, 새로운 계면 이동 속도와 flux balance equation 은 다음과 같이 표현된다.

$$v^z = \frac{d\xi^z}{dt} \equiv \frac{v^R}{V^R} = \frac{v^L}{V^L} \quad [27]$$

$$\Delta\xi^z = \frac{2 (J_k^{R/L} - J_k^{L/R}) \cdot \Delta t + 2 \Delta m_k^{corr}}{u_k^{R/L} + u_{k,m+1} - u_k^{L/R} - u_{k,m}} \quad [28]$$

식 [27], [28] 에서 위첨자 z 는 z -space 상에서의 수식임을 나타내며, simulation 종료 후 식 [24] 의 정의를 거꾸로 이용하여 x -space 상에 조성을 plot 하면, 각 상의 실제 두께와 각 위치에서의 조성값을 얻을 수 있게 된다.

한편, cylindrical coordinate 상에서 확산 simulation 이 이루어질 때는, 경계면의 면적이 좌표계 원점 (cylinder 중심) 으로부터의 거리에 비례하여 커지므로 식 [24] 의 변환이 다음과 같이 달라지게 된다.

$$z \equiv \frac{x}{V^{1/2}} \quad [29]$$

식 [25] 의 관계식은 변화가 없으며, 모든 수식에서 x 가 식 [29] 의 정의에 의해 z 로, C 는 식 [25] 에 의해 u 로 변환된다. 이 경우 수치 적분에 의해 원소량을 구하는 과정은 $x-C$ 좌표상에서의 과정과 달라지지 않는다.

$$m = 2\pi \int C x dx = 2\pi \int \frac{u}{V} V^{1/2} z V^{1/2} dz = 2\pi \int u dz \quad [30]$$

따라서, flux balance equation 에 대한 표현식 역시 식 [23] 과 크게 달라지지 않으며, 새로운 $z-u$ space 상에서의 계면 이동 속도와 flux balance equation 에 대한 표현은 다음과 같다.

$$v^z = \frac{d\xi^z}{dt} \equiv \frac{v^R}{(V^R)^{1/2}} = \frac{v^L}{(V^L)^{1/2}} \quad [31]$$

$$\Delta\xi^z = \frac{2\pi \frac{\xi + \xi^*}{2} (J_k^{R/L} - J_k^{L/R}) \cdot \Delta t + \Delta m_k^{corr}}{2\pi \frac{\xi^z + \xi^{z*}}{2} \frac{1}{3} [2u_k^{R/L} + u_{k,m+1} - 2u_k^{L/R} - u_{k,m} + \frac{1}{\xi^z + \xi^{z*}} [z_{m+1}(u_{k,m+1} - u_k^{R/L}) + z_m(u_k^{L/R} - u_{k,m})]]} \quad [32]$$

단, 식 [21] 에서의 원소량 계산은 수치적분에 의한 것이 아니다. 여기서의 $2\pi(\xi+\xi^*)/2$ 항은 한 time step 동안 평균 계면 면적을 나타내는 항으로 z -space 상에서의 면적이 아니라 실제 x -space 상에서의 면적이 되어야 한다. 따라서 식 [32] 의 우변에서 분자에 위치한 ξ 값은 z -space 상에서의 ξ^z 가 아니라 real space 즉, x -space 에서의 ξ 라는 점에 유의하여야 한다.

4. 2 개 이상의 계면을 가지는 다층 구조에서의 확산 simulation

2 개 이상의 계면이 존재하는 다층 구조 확산쌍에서의 확산 simulation 을 위해 선결되어야 하는 문제는 두가지가 있다. 하나는 식 [20] 에서 보정항 Δm_k^{corr} 이 수치적분에 의해 구해지는 만큼 각 원소에 대해 단 하나의 global mass balance error 만이 계산될 수 있을 뿐인데 계면이 여러 개일 경우 각 계면에 얼마 만큼의 보정값을 나누어 주어야 하는가의 문제이며, 다른 하나는 식 [5]-[9] 의 계산을 위해서는 계면을 포함해서 적어도 세 개이상의 grid point 에서의 조성을 알아야 하는데 한 grid 간격 보다 얇은 layer 의 상에 대해서 이러한 계산을 어떻게 수행할 것이고 계면 반응을 통해 새로이 형성되는 상을 어떻게 결정할 것이냐 하는 문제이다.

우선, 두 개 이상의 계면에 수치적분에 의해 계산된 보정항을 배분하는 문제와 관련하여, 이를 scientific 하게 처리할 수 있는 방법은 없다는 것을 밝힌다. 단, 앞의 3 절에서 살펴본 바와 같이, mass balance error 의 근원에 대한 분석을 통해, 특정 계면에서 유발되는 mass balance error 와 이를 유발하는 특정 계면을 명확하게 찾을 수 없는 mass balance error 를 구분할 수는 있다. 예를 들어 Fig.5.3 에서 도시한 것과 같은 mass balance error 는 이러한 mass balance error 가 어느 계면에서 유발되는 것인지를 명확하게 알 수 있다. 그러나, 각 상 내부에서의 확산에 의한 mass change 가 계면에서의 net flux 를 통해 유발되는 mass change 와 같다고 간주하여 식 [14] 또는 식 [21] 과 같은 방법으로 계산하는데서 오는 mass balance error 는 특정 계면과 연관지어 그 계면에서의 flux balance equation 에 보정항으로 삽입하기가 어렵다. 본 연구에서는 mass balance error 를 위의 두 종류로 나누어 이를 유발하는 계면을 확인할 수 있는 종류의 mass balance error 는 해당 계면에서의 flux balance equation 에 보정항으로 삽입하고, 총 mass balance error 에서 이러한 값을 뺀 나머지 mass balance error 는 각 계면에서의 net flux 절대값에 비례하여 발생한다고 가정하고 이에 비례하여 각 계면의 보정항에 배분하였다. 결과적으로, non-scientific 한 방법으로 각 계면에 배분되는 mass balance error 의 크기를 줄임으로써, 이로 인한 전체 simulation 의 신뢰도가 저하되는 요인을 극소화하였다고 볼 수 있다.

한편, 계면에서 계면 반응을 통해 새로이 형성되는 상을 결정하는 문제는 제 4 장에서 상세히 설명한 바 있다. 이는 계면 반응물이 형성되기 전 계면의 열역학 상태를 양 상 간 국부 평형에 해당하는 것으로 간주하고, 이 상태에서 다른 상들의 형성구동력을 계산하여 형성구동력이 가장 큰 상을 계면에 가장 먼저 형성되는 상으로 선택하는 것이다. 본 확산 simulation 에서도 계면에서의 조성은 양 상 간 국부 평형을 가정한 상태에서 계산된다. 또한, 제 4 장에서 살펴본 바와 같이, 확산 율속 변태를 가정할 수 있는 상황

(계면에서의 정합, 이로 인한 misfit strain energy 를 무시할 수 있는 상황) 에서, 그리고 기지와 생성된 핵 간의 계면에너지가 핵생성 에너지 장벽에 큰 기여를 하지 않는 계면 반응에서, 형성구동력을 핵생성 여부를 좌우하는 주 요인으로 간주하는 접근 방법은, 특히 각 상 간 형성구동력의 차이가 뚜렷할 때는 좋은 approximation 으로 인정할 수 있다. 따라서, 본 연구에서는 매 time step 마다 각 계면의 열역학 상태에서 다른 상들의 형성구동력을 계산하여, 가장 큰 형성구동력을 가지는 상, 또는 가장 먼저 (+) 의 형성구동력을 얻게 되는 상을 해당 계면에 형성되는 상으로 간주하고 다음 time step 에 그 상을 포함시켜 simulation 을 행하였다. 이 경우 새로이 형성되는 상의 초기 두께는 한 grid 간격의 10^{-4} 에 해당하는 것으로 간주하였다.

위에서 새로이 형성되는 초기상의 두께를 한 grid 간격의 10^{-4} 에 해당하는 것으로 간주하였다고 하였다. Grid 간격이 $1 \mu\text{m}$ 라면, 초기상의 두께는 0.1 nm 에 해당하는 것이 된다. 만일, 이러한 상에 대해 식 [5]-[9] 와 같은 계산을 수행하기 위하여 초기 형성 상이 수개의 grid point 를 포함하도록 grid 간격을 조정하려 한다면, grid 의 개수가 10^4 배 이상으로 늘어나야 한다. 이 경우, 한 time step 에서의 계산량이 같은 비율로 늘어날 뿐만 아니라, 식 [19] 에 의해 한 time step 의 크기가 그 비율의 제곱에 반비례하여 감소하게 된다. 즉, 전체 계산량이 천문학적으로 증가하여 computing time 면에서 실용성을 상실하게 되는 것이다. 이를 피하기 위해서는 한 grid 간격보다 작은 두께의 layer 상에 대해서도 수식적인 처리가 가능해야 한다. 본 연구에서는 두께가 한 grid 간격보다 작은 상에 대해서는 조성이 양 계면 사이에서 직선적으로 변한다고 가정하였다. 이러한 상에 대해서는 내부의 확산에 의한 조성 변화가 고려되지 않으며, 따라서 mass balance equation 은 적용되지 않는다. 양 계면에서 flux balance equation 만이 적용되어 상의 성장·소멸 정도를 계산할 뿐이다. 이러한 상이 한 grid point 를 포함할 수 있을 정도로 성장한 후에는, 계면의 위치에 따라 수식적인 처리가 달라진다. 즉, 좌우 계면 중 어느 한 계면이라도 포함된 grid point 로부터의 거리가 $1-p^*$ 또는 p^* 이하일 때는 앞서 2 절에서 처리했던 것과 같이 그 grid point 의 존재가 무시되고 다시 양 계면간 직선적인 조성 변화가 가정된다. 반대로 좌우 계면 모두 포함된 grid point 로부터 각각 $1-p^*$ 또는 p^* 이상 떨어져 있을 때는, 그 grid point 의 존재가 인정되고, 양 계면과 grid point 등 세 위치에서의 조성이 정의된다. 이 경우 grid point 에서의 mass balance equation, 양 계면에서의 flux balance equation 모두가 적용된다. 다만, grid point 로부터 양 계면 까지의 거리가 둘 다 정상적인 grid 간격보다 작기 때문에 식 [6]-[9] 의 표현을 그대로 이용할 수는 없다, 그러나, 식 [6]-[9] 를 유도할 때와 같은 방법을 사용하면 이 경우에 대한 표현식 역시 쉽게 유도할 수 있다. 상의 두께가 두 grid point 를 포함하더라도 포함된 grid point 와 계면간의 거리가 $1-p^*$ 또는 p^* 보다 크냐 작으냐에 따라 그 수식적 처리는 또 달라진다. 각각의 경우 grid point 상에서의 mass balance equation 과 계면에서의 농도 기울기에 대한 finite difference form 은 식 [6]-[9] 를 유도할 때와 같은 과정에 의해 유도될 수 있으며, 이와 같이 식 [6]-[9] 의 표현을 그대로 사용하지 못하고 새로운 표현식을 유도해야 하는 상황은 Fig.5.4 에 case 별로 도시하였다.

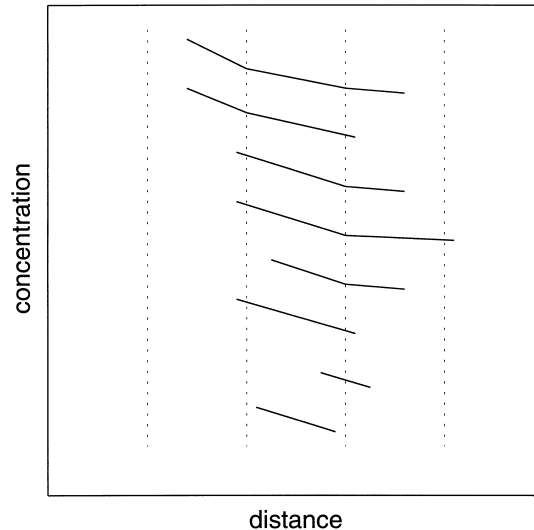


Fig.5.4

Schematic illustration of the cases where special finite difference forms are necessary for the mass balance equation and concentration gradient at interfaces.

5. Numerical Procedure during One Time Step

Simulation 조건에 대한 정보, 즉, 합금계에 대한 열역학 모델 상수와 확산 계수 모델 상수, 그리고 초기 조건 등에 대한 정보가 입력되면, 곧 바로 FDM 에 의한 simulation 이 시작된다.

Time step 의 크기가 결정되고 각 time step 에서의 계산이 시작되면 가장 먼저 이루어져야 할 일은 확산방정식을 풀기 위한 경계조건 (boundary condition) 으로서 계면조성을 구하는 일이다. 이는 2원계의 경우 두 상간 상평형계산을 통해 얻어지고 (등온 simulation 의 경우에는 경계조성이 변하지 않으므로 상평형 계산의 필요가 없고 그냥 상수로 주어진다), 다원계의 경우에는 각 용질 원소에 대한 flux balance equation 으로 주어지는 연립방정식을 풀어서 얻어지게 된다 (다원계의 경우는 등온 simulation 이라도 상경계가 반응시간에 따라 달라지며 따라서 매 time step 마다 계면 조성이 계산되어야 한다.) 이러한 연립방정식을 푸는 과정에는 물론 상평형 계산이 포함되어 있다. 또한 이러한 상평형 계산 과정에서 (+) 의 형성구동력을 가지는 다른 상이 존재하는지에 대한 확인이 이루어지며, 이러한 상이 존재할 경우 그 상은 다음 time step 에서 simulation 에 포함된다.

계면 조성이 구해지면 이를 boundary condition 으로 삼아 각 grid point 에서 mass balance equation 을 풀게 되며, 그 결과 주어진 time step 동안 각 상 내부에서의 확산으로 인한 각 성분의 조성 변화가 계산된다. 이어서 flux balance equation 을 푸는 과정에서 계산된 경계 이동량에 따라 경계를 이동시킨다. 경계가 이동되고 나면 경계와 주위의 grid point 간 간격을 조사하여 특정 grid point 를 무시해야 하는지에 대한 판단이 내려진다. 경계가 특정 grid point 에 접근하여 그 grid point 를 무시해야 하는 상황이 발생하면 이때 발생하는 mass balance error 의 계산이 이루어진다 (Fig.5.3 참조).

Mass balance equation 과 flux balance equation 에 의한 조성과 경계 위치의 update 가 완료되면, 수치적분에 의해 각 용질 원소의 양을 계산하고 초기량과의 비교를 통해 각 원소에 대한 global mass balance error 가 계산된다. 이러한 mass balance error 는 다음 time step 에서 flux balance equation 에 보정항으로 삽입되게 되는데, 계면이 여러개 일 경우 각 계면에 할당되어야 할 보정량이 이 단계에서 결정된다.

마지막으로 simulation time 을 확인하여 계속 여부가 결정되면 그 결과에 따라 다음 time step 에서의 계산 또는 simulation 의 종료가 이루어진다. 한 time step 에서의 계산 과정을 도표화하면 Fig.5.5 에 정리한 바와 같다.

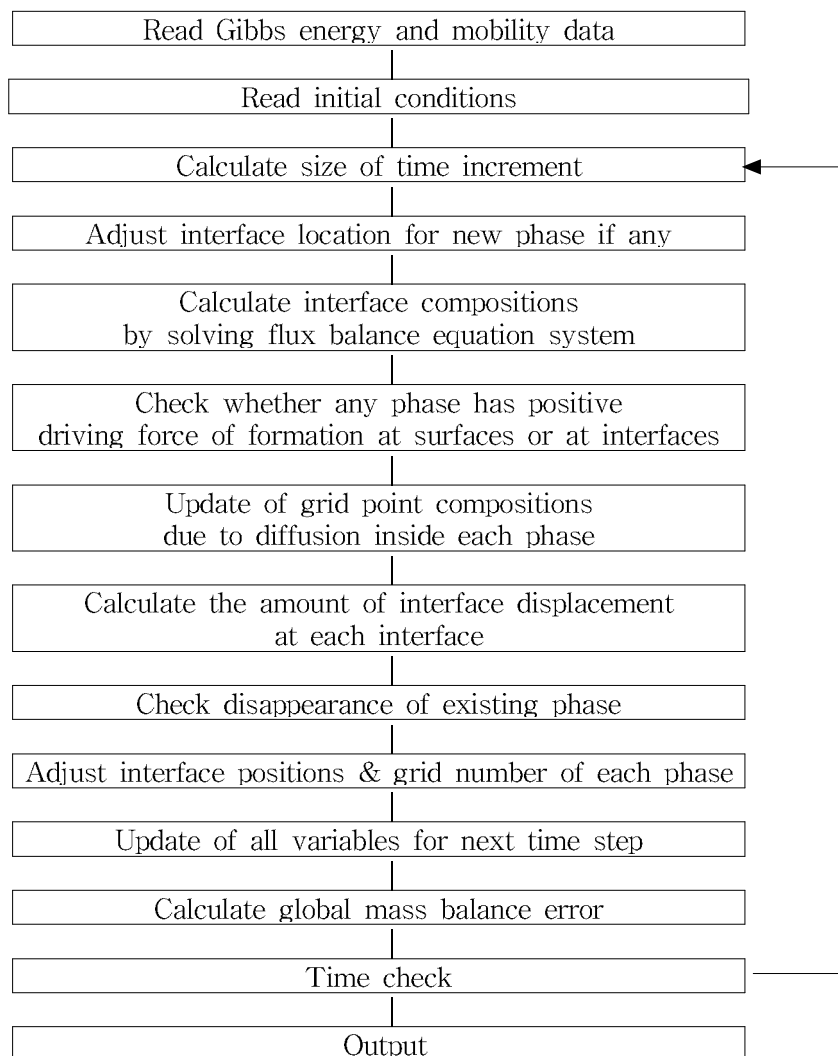


Fig.5.5

Numerical procedure in the present simulation of multicomponent and multiphase diffusion.

제 5 절 Model Simulation

지금까지 본 연구를 통해 확립한, 다원·다상계 확산 simulation 을 위한 수치해석적 접근 과정을 모두 설명하였다. 확산 simulation 을 위한 연구는 오랫동안 많은 연구자들에 의해 시도되어 왔지만, 본 algorithm 이 갖는 장점은 simulation 과정에서 mass balance error 를 유발하지 않는다는 점이다. Mass balance error 를 유발하지 않는다는 것이 simulation 결과가 항상 완벽하다는 것을 의미하지는 않는다. 그러나 mass balance error 를 유발하는 타 algorithm 보다는 더 신뢰할 만한 결과를 얻을 것이라는 점은 기대할 수 있다. 본 5 절에서는 2원계 및 3원계 model simulation 을 통해 본 simulation algorithm 이 mass balance error 를 유발하지 않는다는 점과 이로 인해 다른 simulation 기법 보다 우수한 결과를 얻을 수 있다는 점을 보일 것이며, 실험 결과와의 비교를 통해 그 신뢰성에 대한 평가가 이루어질 수 있도록 할 것이다.

1. 2 원계 확산에 대한 model simulation

과고용된 기지상으로 부터 제 2 상 입자가 성장하는 Fig.5.6 과 같은 상황을 고려하자.

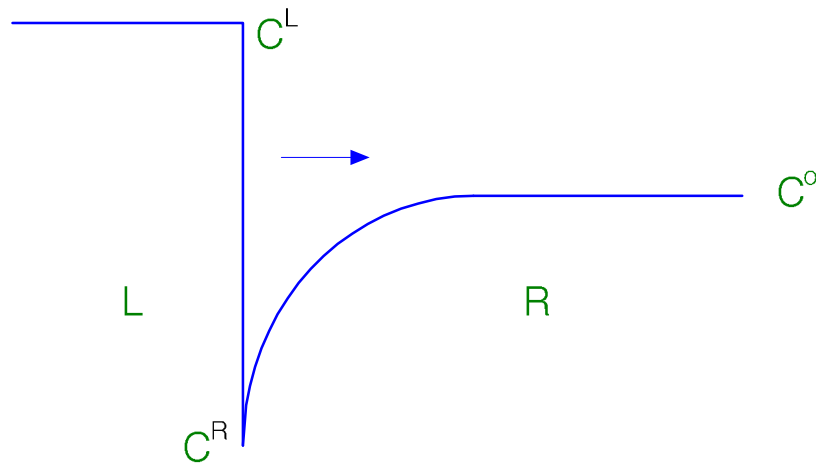


Fig.5.6

Schematic illustration of a growth of a second phase from a supersaturated matrix phase.

Fig.5.6 의 반응이 2원 합금계에서 발생하고, 제 2 상이 평활한 계면에 수직인 방향으로 성장한다면, 즉 Cartesian coordinate 을 이용한다면, 위와 같은 상황에서의 제 2 상 성장 속도에 대해서는 해석적인 해를 다음과 같은 형태로 구할 수 있다.

$$S = K \sqrt{D^R t} \quad [33]$$

S 는 제 2 상의 두께, D 는 기지상 R 에서의 확산 계수이며, K 는 성장 속도 상수로서 다음의 비선형 방정식으로 부터 그 값이 구해진다.

$$K = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \Omega \frac{\exp(-K^2/4)}{1 - \operatorname{erf}(K/2)} \quad [34]$$

여기서 $\operatorname{erf}()$ 는 error function 이고, Ω 는 과고용도를 나타내며 다음과 같이 정의된다.

$$\Omega = \frac{C^R - C^o}{C^R - C^L} \quad [35]$$

위의 식 [34] 로 부터 과고용도 Ω 의 함수 형태로 해석해를 구할 수 있으며, 일정 시간 동안 simulation 한 결과 (두께) 를 식 [33] 에 적용함으로써 역시 simulation 에 의한 K 값을 과고용도에 따라 구할 수 있다. 두 결과의 비교는 확산 simulation 의 신뢰성 평가를 위해 많은 연구자들이 시행하고 있으며, 본 연구에서도 역시 simulation 결과를 해석해 및 다른 algorithm 에 의한 simulation 결과와 비교하고자 하였다. K 값을 구하기 위한 simulation 조건은 DICTRA 방법과의 직접 비교를 위해 과거 DICTRA 에서 사용했던 조건 [1] 을 그대로 이용하였다. 즉, R 상의 초기 두께는 10^{-4} m, D^R 은 10^{-11} m²s⁻¹, 반응 시간은 10 s 이었다. 해석해를 포함 여러 algorithm 에 의해 구해진 속도 상수 K 값은 Fig.5.7 에 제시한 바와 같다. 확산 simulation 을 위한 FDM 에서 가장 널리 사용되는 Murray-Landis Method [3] 는 과고용도가 큰 영역에서는 사용이 불가능할 정도로 커다란 오차를 보이고 있으며, 본 algorithm 은 현재 세계적으로 가장 강력한 확산 simulation 용 프로그램으로 인정되고 있는 DICTRA 보다 우수한 정확도를 보이고 있음을 확인할 수 있다.

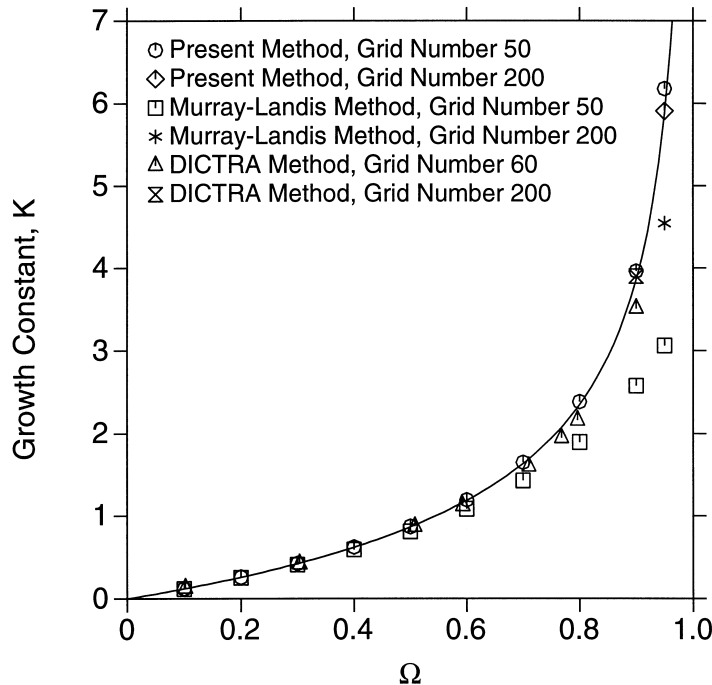


Fig.5.7
Comparison between analytic solution (line) and numerical simulations (symbols)
for the growth constant.

2. 3 원계 확산에 대한 model simulation

제 5 장의 서두에서 언급한 바와 같이 본 algorithm 의 윤곽은 이미 본 연구 과제가 시작되기 직전 본 연구자에 의해 완성된 바 있다. 초기의 algorithm [2] 은 2원계 확산에 대해서는 완벽하게 mass balance error 를 제거하지만, 3원계 이상 다원계 확산에 대해서는 mass balance error 를 완벽하게 제거하지 못할 뿐 아니라 용질 원소 수와 같은 수의 미소하게 다른 해가 얻어진다는 한계를 가지고 있었다. 이러한 한계는 본 연구 과정에서 극복되었으며 (식 [20]), 그 결과 다원 합금계 확산에 대해서도 mass balance error 를 완벽하게 제거한, unique 한 해를 얻을 수 있었다. 여기서는 3원 확산에 대한 model simulation 을 통해 이를 명확히 보이고자 한다.

확산의 초기 조건 (각 상의 조성 및 분율) 으로부터 overall composition 을 계산할 수 있으며, 이로 부터 열역학 계산에 의해 상평형, 즉 확산 반응의 마지막 단계 (평형 조성 및 상 분율) 를 미리 예측할 수 있다. 확산 simulation 과정에서 mass balance error 가 발생하지 않는다면, 반응이 더 이상 진행하지 않을 때까지 simulation 을 계속할 경우 그 결과는 상평형 계산 결과와 정확히 일치해야 한다. 여기에서는 이전 연구에서와 마찬가지로 Fe-Cr-Ni 3원계에서 α/γ 상 간의 확산 반응을 대상으로 삼았다. Simulation 에 사용된 Fe-Cr-Ni 3원계 열역학 자료와 확산 계수 자료는 기 발표된 논문 [2] 에 명시되어 있으므로 여기서의 기술은 생략한다. 초기 조건으로서 α 상의 초기 조성과 두께는 각각 38at% Cr, 0.1at% Ni 및 12 μm 이고, γ 상의 초기 조건과 두께는 13at% Cr, 15at% Ni 및 18 μm 이다. α, γ 두 상의 몰부피가 같다고 가정하면 위의 초기 조건에 해당하는 전체 조성은 23at% Cr, 9.04at% Ni 이다. 반응 온도 1373K 에서의 상평형 계산에 의하면 위의 조성 및 온도에서 평형 조성 및 상분율은 α 의 경우 각각 29.26 at% Cr, 5.69 at% Ni 및 20.11% 가 되고, γ 의 경우는 21.42 at% Cr, 9.88 at% Ni 및 79.89% 가 된다. 즉, 초기 12 μm 이었던 α 상의 두께는 열역학적 평형에 다다랐을 경우 5.967 μm 가 줄어들어야 하고, 각각의 상은 평형 조성을 가지고 있어야 한다.

본 simulation 을 평형에 다다를 때까지 실행했을때의 결과는 Table 5.1 에 열역학 계산에 의한 결과 및 이전 연구에서의 결과들과 함께 비교, 제시되어 있다. 본 simulation 의 경우 mass balance error 관점에서 완벽한 결과가 얻어지고 있음을 확인할 수 있다.

Table 5.1. The initial and equilibrium composition and mole fraction in the diffusion couple, in comparison with the results of simulations

	composition (at%)		mole fraction (%)		interface movement(μm)
	α phase	γ phase	α phase	γ phase	
initial condition	38Cr, 0.1Ni	13Cr, 15Ni	40	60	
equilibrium calculation	29.26Cr, 5.69Ni	21.42Cr, 9.88Ni	20.11	79.89	5.967
previous simulation (Cr*) (Ni*)	29.26Cr, 5.68Ni	21.42Cr, 9.88Ni	20.12	79.88	5.963
	29.26Cr, 5.69Ni	21.43Cr, 9.88Ni	19.99	80.01	6.004
present simulation	29.26Cr, 5.69Ni	21.42Cr, 9.88Ni	20.11	79.89	5.966

* element for the final correction of interface position, $\Delta\xi^{corr}$.

3. Fe-Cr-Ni 3 원계 α/γ 확산에서의 Diffusion Path Simulation

앞의 3원계에서의 model simulation 과 비슷한 초기 조건에서 실제로 실험이 이루어져 양 상에서의 조성 변화 등이 관찰된 바 있다 [4]. 본 연구에서는 이 중 두 개의 확산쌍에 대한 실험 결과를 비교 대상으로 삼았으며, 각각의 초기 조건은 Table 5.2 에 정리한 바와 같다.

Table 5.2. Initial Condition of Diffusion Couples [4]

Couple	Composition (wt%)		Thickness (μm)	
	α phase	γ phase	α phase layer	γ phase layer
A	38Cr	27Cr, 28Ni	186.9	2000
B	38Cr	13Cr, 15Ni	124.1	2000

열처리 온도는 1373K 이고, 각각의 확산쌍에서 열처리 시간에 따른 조성의 변화를 simulation 한 결과는 해당 실험 결과와 함께 Figs.5.8a, 5.8b 에 제시한 바와 같으며, simulation 이 실험 결과를 잘 재현해 냄을 확인할 수 있다. 이로써 본 algorithm 은 다 원계 · 다상 확산을 simulation 하는데 성공적으로 적용될 수 있는 것으로 평가할 수 있으며, 보다 실용적인 활용 예는 다음 제 6 장에서 소개될 것이다.

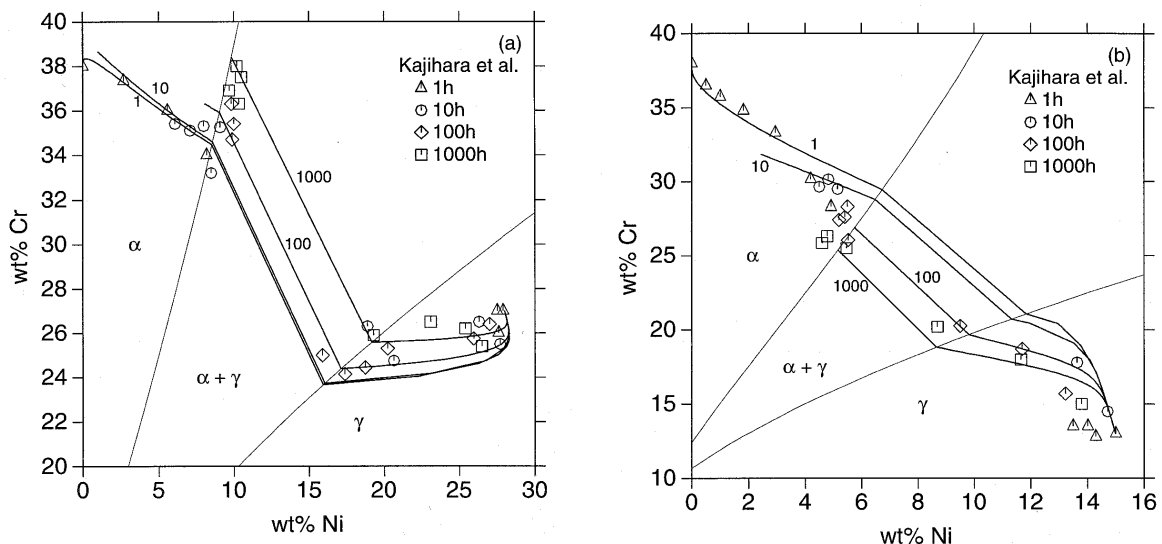


Fig.5.8

Calculated diffusion paths between α and γ Fe-Cr-Ni alloys at various annealing times (1, 10, 100 and 1000 h). Symbols are experimental data from Kajihara et al. [4].
 (a) for diffusion couple A, (b) for diffusion couple B in Table 5.2.

제 6 장 확산 변태 Simulation 의 응용

제 5 장 까지의 설명을 통해 본 확산 simulation 의 수치해석적 과정 및 이에 필요한 기초적인 이론 또는 모델들을 모두 소개하였다. 제 6 장에서는 본 연구를 통해 개발된 확산 simulation 기법 (program) 을, 다양한 합금 또는 공정 설계 과정에서 만날 수 있는 문제들을 해결하는 데에 응용한 예들을 소개함으로써, 본 연구 결과에 대한 전반적인 평가가 이루어질 수 있도록 하는 한편, 확산 simulation 기법이 소재 연구 과정에서 어느 정도까지 응용될 수 있는지 그 가능성과 한계를 함께 제시하고자 한다. 본 연구 과제 계획 당시, 연구 결과의 최종 평가 기준으로 언급하였던 문제 해결의 대상은 다음과 같다.

1. Ti/Al₂O₃ 계면 반응 생성물의 종류 및 성장 거동 simulation
2. 여러 개의 중간상을 가진 이원계 확산쌍에서의 상전이 simulation
3. Stainless steels 의 응고 후 잔류 δ-ferrite 의 양 및 조성 계산

위에 언급한 문제들은, 특정 합금계 뿐만 아니라 다양한 소재·공정 개발 과정에서 일반적으로 나타날 수 있는 문제들이다. 즉, Ti/Al₂O₃ 계면 반응 거동을 simulation 을 통해 분석·예측한다는 것은 Ti 와 Al₂O₃ 라는 특정 합금계에 대해서만 적용되는 것이 아니라, 열역학 자료와 확산 계수 자료가 확보될 경우 일반적인 금속/Ceramics 간 계면 반응에 대해 simulation 이 가능하다는 것을 의미한다. 응고시의 상변태 거동 역시 위에 예로 든 steel 계 뿐만 아니라 Al 합금계 등 다른 합금계에 대해서도 동일한 접근 방법으로 simulation 이 가능하다는 것을 강조하고자 한다.

현재까지, 여러 상 간 확산 반응에 대한 모든 simulation 연구는 단상 합금 간의 반응에 대해서만 가능했었다. 본 연구에서는 세계 최초로 여러 상이 섞여 있는 다상 합금 layer 간의 확산 반응을 simulation 하는데 성공하였으며, 본 제 6 장에서는 이에 대한 수치해석적 접근 방법과 simulation 결과를 추가로 소개할 것이다.

제 1 절 Metal/Ceramics (Ti/Al₂O₃) 계면 반응 분석 및 예측

앞의 제 4 장에서는 Ti/Al₂O₃ 간 계면반응 생성물로서 Ti-oxides 보다는 Ti-alumides 가 형성될 가능성이 많다는 것을 열역학 계산을 통해 예측한 바 있다. 본 절에서는 확산 simulation 을 적용하여 이를 보다 명확하게 예측하고, 또한 반응 시간에 따라 계면 반응 생성물이 성장·소멸해 가는 방향을 정성적으로 예측함으로써 Ti/Al₂O₃ 간 계면 반응에서 현재까지 설명이 되지 못하였던 실험적 사실에 대한 설명을 시도할 것이다.

Ti/Al₂O₃ 계면 반응에 대한 최근의 실험 연구 [1-3] 들은 계면에 Ti-oxides 가 아닌 Ti-alumides (Ti₃Al, TiAl) 들이 형성된다는 점에서 일치된 결과를 보여 주고 있다. 또, 면밀한 관찰에 의하면, 초기 Ti 층이 얇을 때는 Al₂O₃ 와의 계면에 Ti₃Al 만이 형성되고 초기 Ti 층이 비교적 두꺼울 때는 Ti₃Al 과 TiAl 이 함께 형성되는 것으로 보고되는데 [1,2], 이러한 차이가 왜 나타나는지에 대해서는 아직 명확한 설명이 이루어지지 못하고 있는 실정이었다. 금속/Ceramics 접합에서 계면 반응 형성층은 접합체의 기계적 특성에

결정적인 영향을 미친다. 따라서, 어떠한 상이 계면에 형성되고 반응 시간에 따라 어떠한 변화를 거쳐 가는지를 미리 아는 것은, 실험 결과의 해석은 물론 계면 반응 생성물 제어를 통한 새로운 소재 설계나 공정 설계에 중요한 요인으로 작용할 수 있는 것이다. 본 연구에서는 초기 Ti 층의 두께에 따라 반응 생성물이 달리 관찰되는 이유를, 확산 simulation 결과에 대한 분석을 통해 다음과 같이 설명할 수 있었다.

Ti/Al₂O₃ 계면 반응은 Al₂O₃ 가 분해되어 생긴 Al, O 원자들이 Ti 층으로 확산해 들어오는 과정이라 생각할 수 있다. 이러한 상황은 Ti layer 와 Al₂O₃ layer 로 이루어진 확산쌍에서의 반응으로 모델링할 수 있으며, planar interface 를 가정한 Cartesian coordinate 에서의 simulation 을 통해 Ti 층 내 두께 방향으로의 성분 변화를 예측할 수 있다. 이때 계면에서의 열역학 상태는 제 4 장에서도 언급한 바와 같이 Ti 기지상 (반응 온도 1373K 에서 bcc) 과 Al₂O₃ 간 국부평형에 해당하는 것으로 간주할 수 있다. Ti 기지상 내에서 O 원자의 확산이 Al 원자의 확산보다 월등히 빠르다는 점을 고려하면 Ti 기지상 내에서의 확산 경로가 O 의 등포텐셜 곡선에 평행한 방향으로 형성될 것이라는 예측을 할 수 있으며, 보다 정확한 계면 조성은 확산 simulation 을 통해 구해질 수 있다.

Ti/Al₂O₃ 간 계면 반응을 1373K 에서 여러 반응 시간 동안 simulation 했을 때 얻어진 Ti 기지상 내 확산 경로는 Fig.6.1 에 도시한 바와 같다.

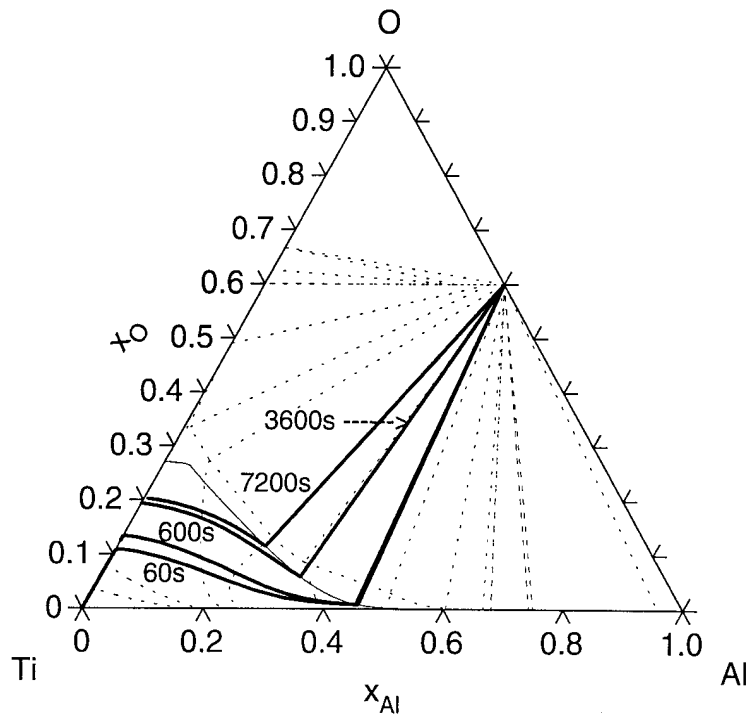


Fig.6.1

Calculated diffusion paths (thick solid lines) after reaction times, 60, 600, 3600 and 7200 s between pure Ti and Al₂O₃ at 1373K. Equilibrium isothermal section (thin dotted lines) and metastable phase boundary between β -Ti solid solution and Al₂O₃ (thin solid line) are overlapped.

Fig.6.1 의 결과로 부터 두가지 핵심 사실을 알 수 있다. 하나는 반응 초기 Ti 기지상 계면 조성이 Al_2O_3 와의 준평형 (metastable) 상계 상에서 약 46at% Al 에 해당하는 조성에 위치한다는 사실이고, 다른 하나는 반응이 진행됨에 따라 계면 조성이 저 Al 영역으로 옮겨간다는 사실이다. 계면의 열역학 상태에서 각 중간상들의 형성 구동력을 계산해 본 결과, 46at% Al 의 조성에서는 TiAl 의 형성구동력이 Ti_3Al 을 비롯한 다른 중간상들 보다 월등히 크지만, 계면 조성이 저 Al 영역으로 옮겨갈수록 Ti_3Al 형성구동력은 점점 커지는 반면 TiAl 의 형성구동력은 점점 작아지고 결국 (-) 의 값을 갖게 된다는 사실을 알 수 있었다. 이로 부터, 계면 반응 초기에는 Ti/ Al_2O_3 간 계면에 항상 TiAl 이 가장 먼저 형성되지만, 반응이 진행됨에 따라 TiAl 의 열역학적 안정성이 감소되고 결국 Ti_3Al 로 변태될 것이라는 예상을 할 수 있다. 남은 문제는 계면 조성이 변화하기 시작하여 결국 $TiAl \rightarrow Ti_3Al$ 의 변태를 야기시키는 시점이 언제일 것이냐는 점이다.

Fig.6.1 에 나타난 확산 경로는 앞서 Fig.4.11 에서 제시했던 Ti 기지상 내 O 등포텐셜 곡선과 상당히 유사한 방향성을 가짐을 확인할 수 있다. 확산은 각 원소 포텐셜의 차이를 없애는 방향으로 일어날 것이고, Al 에 비해 상대적으로 확산속도가 월등히 빠른 O 원자의 위치에 따른 포텐셜 차이가 먼저 없어질 것이라는 점, 즉 확산경로가 O 등포텐셜 곡선과 거의 평행하게 나타날 것이라는 점은 이미 예상한 바 있다. Fig.6.1 의 결과는, 3600s 이후에는 Ti 기지상 내에서 O 포텐셜 차이가 거의 완전히 사라져 있는 반면, 600s 까지는 아직 O 포텐셜 차이가 남아 있음을 보여주고 있다. 또한, 60s 와 600s 확산경로에서 계면 조성 변화가 없는 것으로 보아, Ti 기지상 내에서 O 포텐셜 차이가 남아 있는 동안에는 계면 조성에 변화가 없고, O 포텐셜 차이가 사라진 후에야 계면 조성이 저 Al 영역으로 움직이기 시작한다는 점을 짐작할 수 있다. Ti 기지상 내에서 O 포텐셜 차이가 사라진 후에도 Al 포텐셜 차이는 여전히 남아 있으므로 Al_2O_3 의 분해와 Al 확산은 계속되어야 한다. Al_2O_3 의 분해로 생긴 O 원자 역시 계면에 농축되어 있기 보다는 Ti 기지상으로 확산되어 들어올 것이다. Fig.6.1 3600 s, 7200 s 에서의 simulation 결과 처럼, 확산경로가 O 등포텐셜 곡선과의 평행을 유지한 채 전반적인 O 포텐셜 수준이 높아지는 방향으로 변화하는 것은 바로 이러한 이유 때문인 것으로 이해할 수 있다. 결론적으로, TiAl 안정성을 떨어뜨리는 방향으로 계면 조성의 변화가 일어나기 시작하는 시점은 Ti 기지상 내에서 O 포텐셜 차이가 사라지는 시점에 해당한다는 것을 알 수 있다. 이러한 시점은 Ti 층의 초기 두께와 직접 관련된다. 즉, 초기 Ti 층이 얇을 경우, Ti 기지상 내에서 O 포텐셜 차이는 빨리 사라질 것이고 따라서 $TiAl \rightarrow Ti_3Al$ 의 변태는 빨리 일어날 것이다. 반면, 초기 Ti 층이 두꺼울 경우에는, Ti 기지상 내에서 O 포텐셜 차이가 사라지는데 상대적으로 많은 시간이 걸릴 것이며, 반응 초기에 형성된 TiAl 이 다른 반응 생성물들과 함께 오랫동안 안정한 상으로 남아 있을 것이다. 따라서, 같은 반응 시간 후에 계면 구조를 관찰할 경우, 초기 Ti 층이 얇은 경우에는 Ti_3Al 만, 초기 Ti 층이 두꺼운 경우에는 Ti_3Al 과 TiAl 이 함께 관찰된다는 실험적 사실을 설명할 수 있는 것이다.

구조 재료이건 기능 재료이건 소재 미세 조직이 그 특성에 결정적인 영향을 미친다는 것은 의심의 여지가 없는 사실이다. 금속재와 세라믹 소재간의 계면 반응과 반응 생성물 형성 여부는 Ti- Al_2O_3 계와 같은 금속/세라믹 접합 이외에도 세라믹 휘스커를 사용한 복합 재료, 반도체 등의 기능에 중요한 영향을 미친다. 따라서, 금속/세라믹 반응 생성물을

미리 예측하고 이를 조절할 수 있다면 다양한 신소재 개발 연구에서 보다 좋은 기계적 특성 또는 기능을 가진 소재의 합금 설계 및 공정 설계에 도움을 줄 수 있을 것이다.

주로 세라믹 합금계를 대상으로, 확산쌍에서 계면반응 생성물이 다층막 (multilayer) 의 형태로 형성될 경우 그 배열 순서에 대한 예측은 Van Loo 등 [4,5] 에 의해서도 제시된 바 있다. 이는 각 원소 고유 (intrinsic) 확산 구동력을 그 원소의 화학 포텐셜 기울기로 표현할 수 있다는 점으로부터 출발한 것으로 어떠한 원소도 자신의 화학 포텐셜이 증가하는 방향으로 확산될 수 없다는 규칙을 설정한다. 상태도 상에 위와 같은 규칙을 적용하여 확산경로를 설정함으로써 실제로 많은 합금계에 대해 계면 화합물의 배열 순서를 예측할 수 있었으며, 이 후 타 연구자들에게 인용되어 다른 금속 합금계에 대해서도 이 방법이 사용되어 왔다. Li 등 [1] 은 이 방법을 Ti/Al₂O₃ 간의 계면 반응에도 적용하여 계면 반응 생성물이 Ti₃Al, TiAl 등, Ti-oxides 가 아니라 Ti-aluminides 라는 실험 결과에 대한 설명을 시도하기도 하였다. 또한 Li 등은 자체 실험을 통하여 Ti 층이 두꺼울 때는 계면에 Ti₃Al 과 TiAl 층이 같이 형성되고 Ti 층이 얇을 때는 Ti₃Al 층만이 형성된다는 실험 결과를 얻었지만 그 이유에 대해서는 명확한 설명을 할 수 없었다.

본 연구에서는 열역학 계산과 확산 simulation 기법을 활용함으로써 금속/세라믹 계면 반응 생성물의 형성 순서 및 반응 시간에 따른 변화 과정을 예측할 수 있는 방법론을 확립하였다고 자평한다. 이를 Ti/Al₂O₃ 간 계면 반응에 적용하여 이미 실험적으로 알려진 사실들이 계산을 통해 예측될 수 있었던 것임을 보였고, TiAl 의 형성과 관련 아직까지 명확하게 설명되지 못하고 있는 실험적 사실에 대해 명확한 설명을 할 수 있었다. 보다 상세한 설명은 이미 논문들을 통해 기술한 바 있다 [6,7]. 본 연구기법은 여기서 예로 든 Ti/Al₂O₃ 간 계면 반응 이외에 Ti/AlN 간 계면 반응에도 적용되어 [8], 실험적으로 보고된 반응층의 형성 거동을 예측, 분석하는 데 성공적으로 활용된 바 있음을 밝힌다.

제 2 절 다층 확산쌍 (Al₃Ni₂/AlNi/Ni₃Al/Ni) 에서의 상전이 simulation

Ni 합금에 대한 aluminizing 처리는 표면에 Ni-aluminides 를 형성시켜 산화 및 고온 부식 저항성을 높이기 위해 이루어진다. 이때 여러 종류 Ni-aluminides 중 어떤 상들이 어떠한 속도로 형성되며 열처리 공정에 따라 성장 거동이 어떻게 달라지는지 등에 대한 사전지식은 공정설계에 있어서 필수적 요소이다. 본 연구에서는 순수 Ni 에 aluminizing 처리를 한 경우에 대해, 여러 중간상들의 성장 거동을 diffusion simulation 을 통해 예측하고 보고된 실험결과와 비교함으로써, 다층 (multi-layer) 확산에 대한 본 모델의 신뢰성 및 프로그램 성능을 평가하고자 하였다.

Fig.6.2 에 제시한 바와 같이 Ni-Al 상태도 상에는 5 종류의 aluminide 상이 존재하고 있으며, 순수 Ni 을 870°C 에서 aluminizing 처리하는 경우 표면에 Ni₂Al₃, NiAl, Ni₃Al 등의 layer 가 형성되어 성장하게 된다. 문헌상의 실험 정보 [9] 에 의하면, aluminizing 시 NiAl 이나 Ni₃Al 의 성장 속도는 매우 느려 표면 반응층의 대부분은 Ni₂Al₃ 가 차지하는 반면, 이후 homogenization 처리가 진행되는 동안에는 Ni₂Al₃ 의 분해와 동시에 NiAl 층이 성장하는 것으로 알려져 있다. Simulation 과정에서 몰부피가 각기 다른 4 개의 상과 표면을 포함 4 개의 계면 이동을 한꺼번에 다루게 되며, 표면에서 mass (Al) 이동이

있는 aluminizing 과 표면에서 mass 이동이 없는 homogenization 을 모두 포함함으로써, 실용성 측면에서 뿐만 아니라 수치해석적으로도 본 simulation program 의 성능을 평가할 수 있는 좋은 연구 대상이라 생각된다.

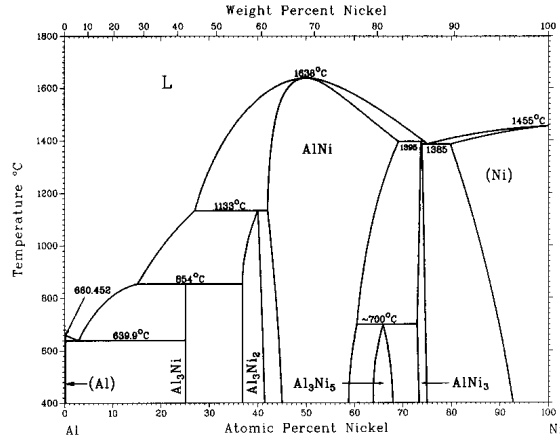


Fig.6.2
Phase diagram of the Al-Ni binary system.

본 simulation 은 초기에 Ni 층만 존재하는 상태에서 시작하며, 표면에 Al 이 유입됨에 따라 Ni₂Al₃, NiAl, Ni₃Al 등이 형성되고, Ni-rich fcc 상을 포함 4개의 phase layer 들의 성장·분해 속도를 계산하도록 되어 있다. 이때 가장 표면 층인 Ni₂Al₃ 에서 표면 조성은 일정한 온도에서 일정한 값 (상태도 상의 고용 범위에서 Al 함량이 최대인 조성) 을 가지는 것으로 조건을 주었으며 각 상 간의 계면 조성은 상태도 상의 phase boundary 에서의 조성 값을 주었다. 한편, Ni 의 aluminizing 시 aluminides 의 성장 거동은 오래 전에 Hickl 과 Heckel [9] 에 의해 확산 simulation 과 실험 연구 결과가 보고된 바 있다. 이때 각 상의 상호확산 계수는 상수로 주어졌었다. 본 연구에서는 이와의 비교를 위해 같은 방법을 택하였으며, 본 simulation 에 이용된, 870°C 에서 각 상의 경계 조성, 상호확산 계수, 몰부피 등은 Table 6.1 에 정리되어 있다.

Table 6.1 Boundary Compositions, Interdiffusion Coefficients and Molar Volumes of Individual Phases used in the Present Simulation.

Phase	interface composition (atomic fraction of Al)	interdiffusion coefficient (m ² /s)	molar volume (m ³)
Ni ₂ Al ₃	0.630 - 0.593	7.0 10 ⁻¹²	0.8354 10 ⁻⁵
NiAl	0.565 - 0.385	1.4 10 ⁻¹⁴	0.7126 10 ⁻⁵
Ni ₃ Al	0.270 - 0.250	1.5 10 ⁻¹⁵	0.6961 10 ⁻⁵
(Ni)	0.120 - 0.000	1.2 10 ⁻¹⁶	0.6589 10 ⁻⁵

Hickl 과 Heckel [9] 의 실험 결과로부터 얻을 수 있는 정보는, aluminizing 단계와 aluminizing 이 끝나고 homogenization 단계에서 시간에 따른 각 aluminide layer 의 두께 변화량이다. 870°C 에서의 경우, aluminizing 은 14400s 동안 진행되었고 이후 homogenization 은 다시 22500s 동안 진행되었다. 각각의 process 가 종료된 시점에서, 본 simulation 을 통해 얻어진, 표면으로부터의 거리에 따른 조성 변화는 각각 Fig.6.3a 와 Fig.6.3b 에 도시한 바와 같다.

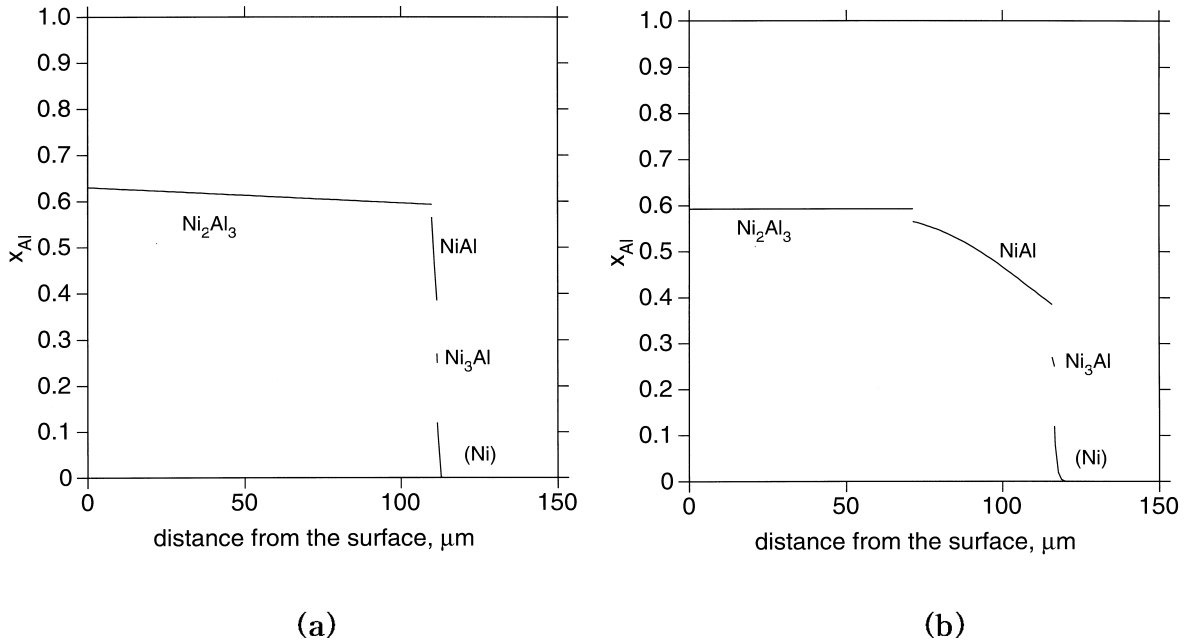


Fig.6.3

Simulated composition profile of Al (a) after aluminizing of Ni for 14400s at 870°C and (b) after continued homogenization for 22500s at the same temperature.

실험상으로 보고된 바와 같이, 또한 Fig.6.3 에 나타난 바와 같이, aluminizing 단계에서 반응층의 대부분은 Ni_2Al_3 이며, homogenization 단계에서는 $NiAl$ 이 Ni_2Al_3 층을 대체하면서 성장하는 것을 확인할 수 있다. Aluminizing 단계에서 처리 시간에 따른 Ni_2Al_3 층의 성장과, homogenization 단계에서 $NiAl$ 의 성장 및 Ni_2Al_3 의 소멸 거동을 simulation 한 결과는 해당 실험 결과와 함께 Fig.6.4 에 제시되어 있다. Fig.6.4 에서 aluminizing 시 Ni_2Al_3 성장 곡선은 두 개의 결과가 제시되어 있는데, 원점에서 시작되지 않는 곡선은 실험적으로 관찰된 incubation time (1480s) [9] 을 고려하여 plot 한 것이고, 원점에서 시작되는 곡선은 이를 고려하지 않은 것이다. 현재, incubation time 을 정확하게 예측할 수 있는 이론이나 모델은 없으며, 이러한 incubation time 을 고려하든 안하든 장시간 (>10000s) aluminizing 이 이루어지는 경우에는 simulation 결과가 실험오차 이내에서 실험 결과와 일치하고 있음을 알 수 있다. 또한, homogenization 시 $NiAl$ 의 성장 정도와 Ni_2Al_3 의 소멸 정도가 동시에 실험결과와 잘 일치하는 것은, aluminizing 에 대한

simulation 단계에서 표면 유입 Al 량과 이에 대한 mass balance 가 잘 유지되었다는 것을 의미한다. 이러한 결과로부터, 본 연구를 통해 개발된 다층 확산 simulation 기법은 새로운 상의 성장·소멸과정을 포함하면서도 mass balance error 를 유발하지 않으면서 multilayer diffusional reaction 을 성공적으로 예측할 수 있게 해준다는 결론을 내릴 수 있다.

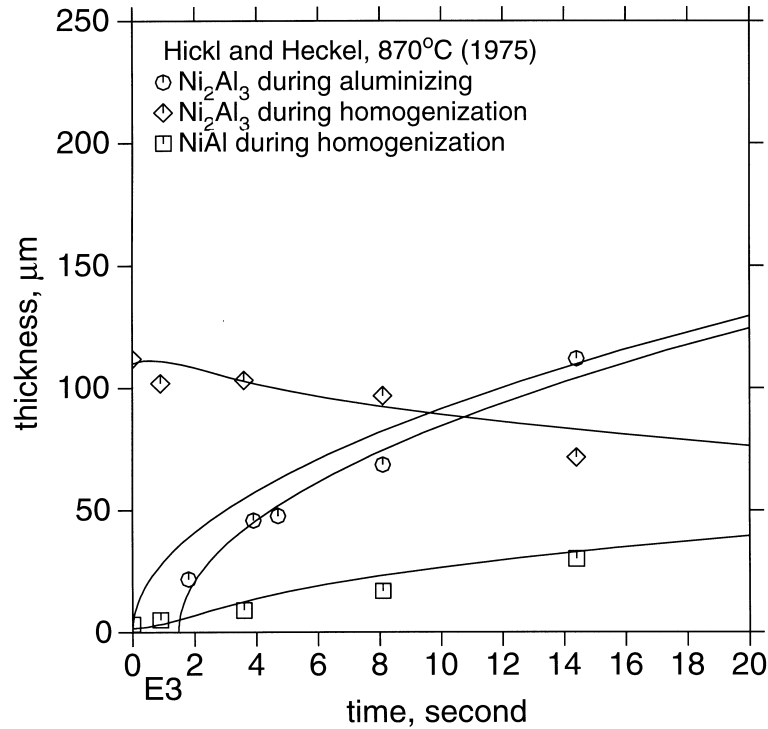


Fig.6.4

Simulated growth of Ni_2Al_3 layer during aluminizing of Ni, and growth and decomposition of NiAl and Ni_2Al_3 layers during homogenization after 14400s aluminizing at 870°C. Symbols are experimental data from Hickl and Heckel [9].

본 연구에서 대상으로 한, Ni 의 aluminizing 과정에 대한 simulation 은 본 연구에서 처음으로 이루어진 것은 아니며, 앞서 언급하였듯이 이미 위의 실험 결과를 보고한 Hickl 과 Heckel [9] 에 의해 20 여년전에 이미 간단한 수치해석적 방법에 의해 계산이 이루어진 바 있다. 이들에 의해 시도된 simulation 과 본 연구에서 행한 simulation 의 차이는 다음의 두가지를 지적할 수 있다. 첫 번째는 이전 연구의 경우 Al 이 유입되고 있는 표면에서 flux balance equation 을 이용, 표면이 이동하도록 기술한 반면 본 simulation 에서는 표면에 대해 flux balance equation 을 적용하지 않았다는 점이고, 두 번째는 이전 연구의 경우 각 aluminide 의 몰부피가 다르다는 사실을 고려하기 위해 나름대로 환산된 계면 조성 값을 이용하는데 비해 본 simulation 에서는 상태도 상에 나와있는 계면 조성을 그대로 이용할 수 있었다는 점이다.

Aluminizing 이 진행되고 있는 동안, 표면의 Al 조성은 Ni 층 내부 보다는 높은 수준으로 상승하게 된다. 이때 표면을 통해 유입되는 Al 량은 표면으로부터 두께 방향으로 발생한 Al 농도 기울기에 의해 표현되는 확산 유속에 매 time step 의 크기를 곱하고 이를 누적함으로써 계산된다. 한편, 매 time step 마다 mass balance equation 을 풀어서 얻어지는 반응층의 Al 농도는 시간이 지남에 따라 전반적으로 상승하게 되는데, 그 상승량은 같은 시간 동안 표면을 통해 유입되는 Al 양에 해당하는 값을 갖게 된다. 즉, simulation 과정에서, 표면을 통한 Al 유입량은 반응층에서의 농도 상승으로 이미 그 효과가 반영되고 있는 상태이며, 따라서 Al 량에 대한 mass balance 는 simulation 중에 원천적으로 유지가 되고 있는 상태라 할 수 있다. 반면, Al 농도가 반응층에서 전반적으로 상승한다는 것은 Ni 량이 같은 양 만큼 감소한다는 것을 의미하기 때문에, simulation 중 Ni 의 mass balance 는 유지되지 못한다. Hickl 과 Heckel [9] 이 자신들의 simulation 연구에서 표면에 flux balance equation 을 적용시킨 것은 Ni 의 mass balance 를 유지시키기 위한 것으로 이해된다. 그러나 이를 위해 표면을 전진시킨다면, Ni 의 mass balance 가 유지되기는 하지만, 동시에 Al 의 유입량이 표면에서의 확산 유속에 의해 계산되는 양 이상으로 추가되는 결과를 가져오게 된다. 이 때문에 Ni_2Al_3 층의 성장 속도는 실제보다 크게 계산될 것이며, aluminizing 동안 전체 Al 유입량 역시 실제보다 커져, 결국 Al 의 mass balance 가 실제와는 맞지 않는 결과를 가져오게 될 것이다. 또한, 이로부터 야기되는, Al 에 대한 mass balance error 의 영향은 homogenization 에 대한 simulation 시 NiAl 의 성장과 Ni_2Al_3 의 소멸량이 동시에 실험 결과와 일치하지 않는 것으로 나타날 것이다.

실제로 Hickl 과 Heckel [9] 의 simulation 연구에서 사용된 Ni_2Al_3 의 상호확산계수는, 실험적으로 알려져 있고 [10] 또한 본 연구에서 사용한 값 (Table 6.1 참고) 의 1/3 정도로 작는데, 이는 실제 이상으로 크게 계산되는 Ni_2Al_3 의 성장속도를 자신들의 실험결과와 맞추기 위한 방편이었던 것으로 생각된다. 또한, 실험 결과가 나와 있고 simulation 이 가능한 상황이었음에도 불구하고, homogenization 시 NiAl 의 성장 속도에 대한 결과만을 제시하고, 동시에 Ni_2Al_3 의 소멸속도에 대한 simulation 결과를 제시하지 않은 것은 위와 같은 이유에서 발생한 mass balance error 때문에 실험 결과와의 좋은 일치가 얻어지지 않았기 때문일 것으로 생각된다. 사실 Ni 층의 두께가 반응층에 비해 무한대라고 생각할 수 있는 상황에서, aluminizing 의 성장·소멸 거동이 연구 대상이라면 Ni 의 mass balance 를 꼭 맞추는 필요는 없다. 만일 반응층의 형성 결과로 전체 두께가 얼마나 달라졌는지를 계산하고자 한다면, Al 이 유입되는 반대 표면 (순 Ni 층) 을 mass balance 가 유지되도록 이동시키면 되는 것이고, 이는 본 simulation 에서 택한 방법이다. 참고로, 이와 같이 표면의 위치 이동을 고려해야 하는 문제는, aluminizing 처럼 표면에서 치환형 원소의 출입이 있는 경우에만 문제가 되며, 침탄, 침질 및 탈탄, 탈질 과정과 같이 몰부피에 기여를 하지 않는 것으로 가정한 침입형 원소의 표면 출입에서는 표면 이동을 고려할 필요가 없고 아무런 문제가 발생하지 않음을 밝힌다. 또한, 본 simulation 에서, 상경계 조성에 대해 특별한 확산의 필요가 없이 상태도 상의 조성을 그대로 이용할 수 있었던 것은, 제 5 장의 4 절에서 설명한, 서로 다른 몰부피를 갖는 상 간의 확산 반응에 대한 접근 방법을 활용하였기 때문이며, 본 simulation 결과로 부터 이와 같은 접근 방법이 성공적으로 적용될 수 있다는 결론을 내릴 수 있을 것이다.

제 3 절 응고 거동 예측을 위한 확산 Simulation

응고 거동을 예측하기 위한 simulation 은 오랜 역사와 함께 엄청난 규모로 연구가 진행되고 있다 [11]. 이러한 연구에서 일반적으로 관심의 대상이 되는 것은, 응고 조직의 형상(morphology) 과 상변화 및 응고 편석 등이다. 상변태 시의 morphology evolution 에 대한 연구는 비교적 최근에 본격적인 연구 결과들이 보고되고 있는 phase field method [12,13] 를 대표적인 연구 기법으로 생각할 수 있다. 이는 morphology evolution 과 관련해서는 독보적이지만 조성에 관해서는 아직 2원 합금계에 머물러 있으며, 3원계 이상 실용 다원계에 대한 simulation 이 가능하기 위해서는 아직 많은 추가 연구를 필요로 하고 있는 분야이다. 한편, 상변화 및 편석을 대상으로 하는 연구는 주로 열전달 해석이 주종을 이루어 왔으며, 최근에는 근사적으로나마 확산을 함께 고려한 연구가 시도되고 있다 [11]. 다원 합금계에서의 응고 현상이 확산 율속 변태임에도 불구하고 열전달 해석에 비해 확산에 대한 고려가 치밀하게 이루어지지 못한 이유는, 응고에 미치는 확산의 영향력이 작아서가 아니라 확산 simulation 에서의 기술적인 문제들이 오랫동안 해결되지 못하였기 때문일 것이다. 이러한 문제로 mass balance error, 다원 합금계에서의 준평형 상경계에 대한 계산 등을 들 수 있을 것이며, 이는 본 연구를 통해 모두 해결이 된 문제들이다. 따라서, 본 연구에서는 본 연구를 통해 확립된 확산 simulation 기법을 응고에 적용함으로써, 그 활용 가능성과 한계를 살펴보고자 하였다. 본 simulation 이 morphology evolution 을 고려하지 못하고 열전달이나 액상 유동의 문제를 다루지 못한다는 면에서 한계는 있지만, 다원 합금계에서 다상 확산 변태를 어떤 타 연구 보다 충실하게 고려할 수 있다는 장점이 있기 때문에, 그 실용성의 한계를 파악하는 것은 의미가 있을 것이다.

본 연구에서 simulation 대상으로 삼은 것은 오스테나이트계 304 stainless 강의 응고 중 응고 이후의 상변태이다. 18Cr-8Ni 강으로 알려진 304 stainless 강은 오스테나이트계임에도 불구하고 응고 초기 δ -ferrite 가 초정으로 형성된다. 이러한 δ -ferrite 는 온도의 저하와 함께 오스테나이트(γ)가 형성되면서 성장이 둔화되고 오스테나이트의 성장과 함께 소멸되기 시작한다. 응고가 열역학 평형 상태를 유지하면서 진행된다면 초기에 형성된 δ -ferrite 는 약 1200°C 에 이르러 모두 소멸되나, 실제 제강 공정의 냉각 속도에서는 속도론적인 이유로 모두 소멸되지 않고 일부가 잔류하게 된다. 응고 완료 후 이러한 δ -ferrite 의 잔류량은 응고 crack, 열간 가공성 등 강 특성에 영향을 주기 때문에, 이를 예측하고 제어하기 위한 연구가 오랫동안 진행되어 왔으나, 아직 실용합금계에서의 이러한 상변화를 성공적으로 예측할 수 있는 연구 기법은 제시되어 있지 않다. 또한, 응고 과정에서 수반되는 미시편석 등을 예측할 수 있는 연구 기법도 제시되지 못한 상태이며, 이러한 점에서 현재 응고 과정 중 상변화, 응고 편석에 대한 응고 속도, 성분, 열처리의 영향 등을 가장 사실에 가깝게 예측할 수 있는 연구 기법은 확산 변태 simulation 이라 할 수 있을 것이다.

본 연구에서는 304 stainless 강의 응고 후 잔류 δ -ferrite 량과 미시 편석, 즉 a/v 간용질 원소의 분배 등을 확산 simulation 을 통해 예측하는 것을 구체적인 목표로 하였으며, 문헌상의 실험 연구 결과와의 비교를 통해 그 가능성을 평가하고, 한계를 인식하는 한편, 보다 완벽한 simulation 을 위한 추후 연구 방향을 도출하고자 하였다.

최근 Kim 등 [14] 은 실용 304 stainless 강 의 응고시 수반되는 상변태 현상을 분석하기 위한 목적으로 Fe-18.2Cr-8.7Ni-1.2Mn-0.6Si-0.04C-0.03S-0.025P 의 조성을 가지는 강을 일정한 온도구배 ($3^{\circ}\text{C}/\text{mm}$) 하에 일정한 응고속도 ($.1\text{mm}/\text{s}$) 로 방향성 응고시켰으며, dendrite tip 으로 부터의 거리에 따른 δ -ferrite 양과 a/λ 간 용질 원소의 분포 등을 조사하여 발표하였다. 일정한 온도구배라는 사실에 기초하여, dendrite tip 으로 부터의 거리에 따라 온도가 직선적으로 변한다고 가정하였으며, 이에 따라 δ -ferrite 량을 비롯 모든 실험 결과들을 dendrite tip 으로 부터 거리의 함수 형태 뿐 아니라 온도의 함수 형태로 제시하기도 하였다. 실험적으로 관찰된 응고 조직은 primary dendrite 간격이 약 $40\ \mu\text{m}$, secondary dendrite 간격이 약 $20\ \mu\text{m}$ 인 수지상 조직이었다.

본 연구에서는 위의 실험 강종을 Fe-18.2Cr-8.7Ni 3원계 및 Fe-18.2Cr-8.7Ni-0.04C 4원계 합금으로 단순화하여 simulation 을 시도하였다. Fe-Cr-Ni-C 4원 합금계의 열역학 모델 상수는 이미 발표된 바 있는 본 연구자의 연구 결과 [15-17] 를 이용하였고, α , ν 고상에 대한 확산계수는 Jönsson 에 의해 수식화된 자료 [18-21] 를 이용하였으며, 액상의 확산계수에 대해서는 일반적으로 널리 사용되고 있는 값 $10^{-9}\ \text{m}^2/\text{s}$ [22] 을 이용하였다. 냉각 속도는 실험상의 온도구배 및 응고속도로 부터 $0.3^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 의 일정한 값을 주었으며, dendrite 성장은 cylindrical coordinate 을 사용하면서 반지름 방향의 성장만을 고려하였다. 본 연구에서 응고 진행에 따른 dendrite 성장과 상변화를 어떻게 모델링하였는가는 Fig.6.5 와 같이 도시할 수 있다.

Fig.6.5a 에는 두 개의 volume element 가 표시되어 있다. 하나는 primary dendrite 를 cylinder 로 간주하여 cylinder 지름을 primary dendrite 간 간격으로 정한 것이고, 다른 하나는 secondary dendrite 를 cylinder 로 간주하여 secondary dendrite 간 간격을 cylinder 지름으로 정한 것이다. 본 연구에서는 두가지 volume element 를 각각 사용하여 simulation 을 시도하였다. 이는 dendrite 를 cylinder 로 간주하고 dendrite 의 성장을 cylinder 가 반지름 방향으로 성장해 나가는 것으로 간주하면서 cylinder 간격은 실제 응고조직 상에서 primary 및 secondary dendrite 간격으로 정한 것에 해당한다. 각각의 volume element 에서는 응고 진행에 따라 Fig.6.5b 에 도시한 것과 같은 상변화가 일어나게 된다.

본 simulation 을 통해 얻어진, $0.3^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 로 냉각된 304 stainless 강에서의 온도에 따른 δ -ferrite 잔류량 변화는 Fig.6.6 에 도시한 바와 같다. Fig.6.6a 는 304 stainless 강을 Fe-18.2Cr-8.7Ni 3원 합금으로 간주했을 때의 결과이고, Fig.6.6b 는 이를 Fe-18.2Cr-8.7Ni-0.04C 4원 합금으로 간주했을 때의 결과이다. 각각의 그림에서 굵은 곡선은 cylinder 간격을 실험상으로 관찰된 secondary dendrite arm 간 간격으로 가정했을 때의 결과이고, 가는 실선은 cylinder 간격을 실험상으로 관찰된 primary dendrite 간 간격으로 가정했을 때의 결과이며, 가는 점선은 상평형 계산에 의한 δ -ferrite 몰분율, symbol 은 실험적으로 측정된 δ -ferrite 부피분율을 나타낸다. 오스테나이트와 δ -ferrite 몰부피는 약 3% 정도 밖에 차이가 나지 않으므로 여기서는 부피분율과 몰분율을 직접 비교하였다.

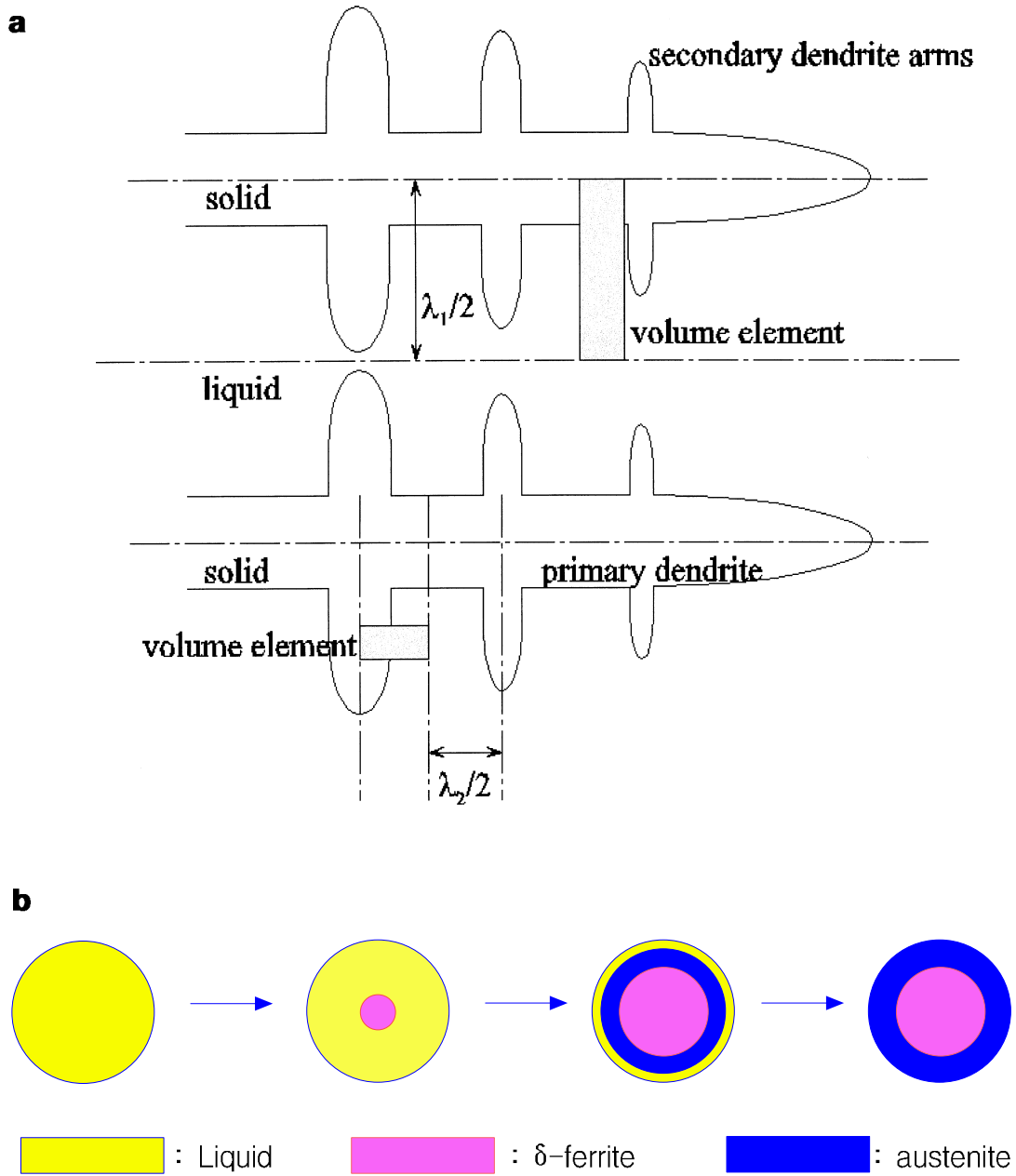


Fig.6.5

Schematic illustration of the present model for the solidification of 304 stainless steels.
 (a) volume elements where diffusion simulation is performed,
 (b) phase change during the solidification inside each cylinder.

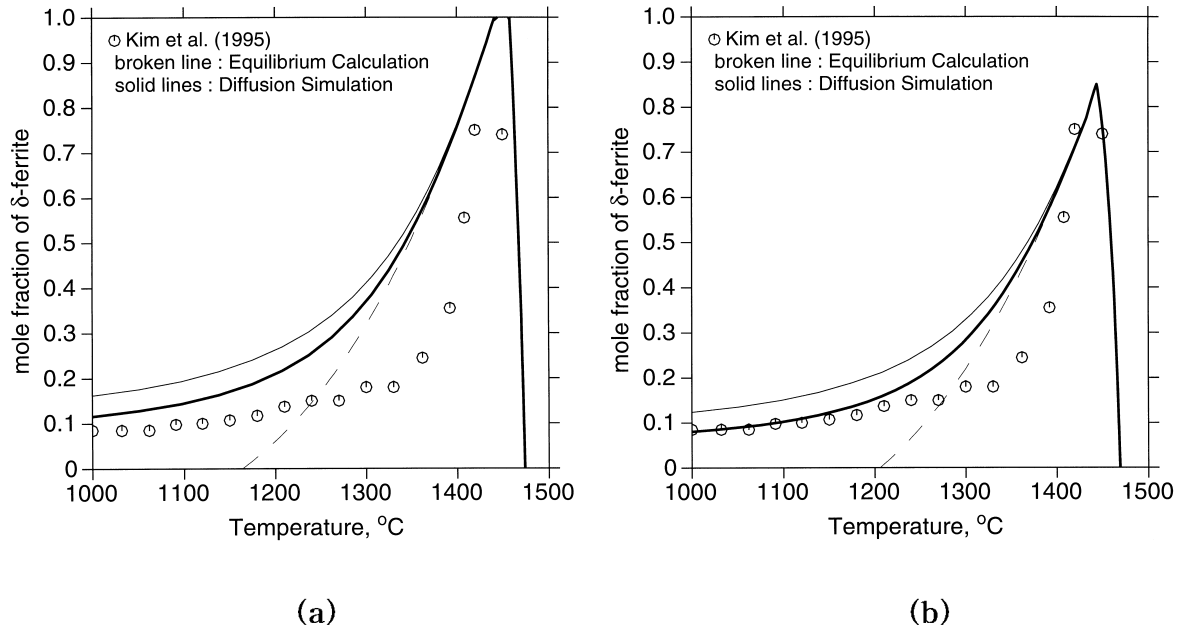


Fig.6.6

Fraction of δ -ferrite in the 304 stainless steel during cooling at $0.3^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ from the melt. Solid lines are mole fraction of δ -ferrite obtained from the present simulation based on the cylindrical coordinate. The radius of the cylinder was given as half of the measured distance between primary (thin lines) and secondary (thick lines) dendrites. Thin broken lines are mole fraction of δ -ferrite obtained from equilibrium calculation and symbols are experimentally measured volume fraction of δ -ferrite [14]. The simulation was performed assuming the 304 stainless steel as a (a) Fe-18.2Cr-8.7Ni and (b) Fe-18.2Cr-8.7Ni-0.04C alloy.

304 stainless 강에서 δ -ferrite 는, 응고 초기에는 70% 이상 형성되지만 이후 (오스테나이트 형성, 성장이 시작됨에 따라) 그 양이 급격히 감소하며, $0.3^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ 의 냉각속도로 1000°C 에 이르게 되면 그 분율이 8-9% 정도로 줄어든다 [14]. Fig.6.6 에서는 $1300\text{-}1400^{\circ}\text{C}$ 사이의 δ -ferrite 량이 simulation 결과는 물론 상평형 계산 결과와도 크게 차이가 나는 것으로 나타나고 있다. 그러나, 속도론적인 이유 때문에 δ -ferrite 가 다 분해되지 못하고 잔류량이 발생하는 상황에서, 그 양은 항상 상평형 계산 결과보다는 많아야 할 것이며, 일부 온도 구간에서 δ -ferrite 양이 상평형 계산 결과보다도 작게 나오는 것은 실험 결과의 분석, 표현 과정에서 오류가 있었기 때문인 것으로 생각된다. 즉, 실험 측정 당시 dendrite tip 으로부터의 거리에 따라 온도가 직선적으로 변한다고 가정한 것에 무리가 있었던 것으로 보이며, 이에 따라 “거리→온도” 의 환산에 오류가 있었을 것으로 생각된다. 따라서, $1300\text{-}1400^{\circ}\text{C}$ 영역에서 simulation 과 실험 결과 간의 비교를 위한 더 이상의 논의는 피하겠으며, 온도에 따른 δ -ferrite 량의 변화 폭이 상대적으로 크지 않은 1300°C 이하의 결과를 가지고 모든 논의를 시작하고자 한다.

응고 조직을 예측하는데 확산 simulation 을 사용할 수 있기 위해서는 simulation 결과가 실험적으로 측정된 결과들을 잘 재현해 내야함은 기본이다. 그 기준을, 응고 완료 후 δ -ferrite 량을 얼마나 정확하게 예측해 내느냐의 관점에서 볼 때, 가장 좋은 결과를 내는 simulation 조건은 304 steel 을 C 를 포함, Fe-Cr-Ni-C 4원 합금으로 모델링하고, simulation 을 위한 volume element 의 크기를 secondary dendrite arm spacing 에 맞추었을 때라는 결론을 Fig.6.6 의 결과로부터 내릴 수 있다. C 의 함량이 0.04wt% 정도로 매우 적고, 또한 C 의 확산 속도가 다른 용질 원소들 보다 월등히 빠르기 때문에 상변태에 영향을 주지 않을 것으로 생각하고, 확산 simulation 을 주로 Fe-Cr-Ni 3원계로 모델링한 상태에서 시도하는 경우가 많다. 그러나 Fig.6.6 의 결과는 0.04wt% 의 C 가 상변태에 작지 않은 영향을 준다는 것을 보여주고 있으며, 이는 C 가 속도론에 영향을 주기 보다는 상평형 관계에 작지 않은 영향을 주기 때문이라 생각된다. 또한, dendrite arm spacing 을 secondary dendrite arm spacing 에 기초한 값을 주었을 때 실험 결과와 좋은 일치가 얻어지는 것으로 보아, 반응 면적이 상대적으로 넓은 secondary dendrite 계면에서의 반응이 전체 상분율에 결정적인 영향을 미치는 것으로 분석된다.

본 연구에서 대상으로 한 Fe-Cr-Ni-C 계는 확산 계수가 비교적 상세히 수식화되어 있는 합금계에 속하지만, 대부분 합금계는 확산 계수가 충실하게 수식화되어 있지 않다. 본 연구에서는 확산 계수 수식화 수준이 simulation 결과에 미치는 영향을 알아보기 위해, ferrite, austenite 내에서의 Cr, Ni 확산계수에 대해 근사적으로 수식화된 값 [22] 들을 이용하여 simulation 결과의 차이를 분석하여 보았다 (이러한 확산계수는 정상적으로 수식화된 확산 계수와 부분적으로 2-4 배의 차이를 보인다). 또한, 액상에서의 확산 계수를 $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ 로 가정한 것이 어느 정도의 계산 오차를 유발하는지를 알아보기 위해 이를 5 배 증가시킨 상태에서, 또한 1/10 로 감소시킨 상태에서 같은 simulation 을 행하였다. 고상의 확산 계수를 근사치로 바꾼 경우, 1000°C 에서의 δ -ferrite 값은 정상적인 경우에 비해 0.5% 정도 달라지는 것을 확인하였으며, 액상의 확산 계수를 5 배 또는 1/10 배로 바꾼 경우는 Fig.6.6 과 같은 graph 상에서 육안으로 구분하기가 불가능할 정도로 동일한 결과가 얻어짐을 확인하였다. 이로 부터, 실험적으로 근거가 있는 확산 계수를 사용하는 한, 확산계수가 얼마나 충실하게 (얼마나 많은 모델 parameter 를 사용하여) 수식화되었는가는 simulation 결과에 결정적인 영향을 미치는 요인은 아니라는 결론을 내릴 수 있었다. 특히 액상의 확산 계수를 5, 10 배 정도 변화시키더라도 결과에 차이가 없다는 것은 액상의 확산 계수가 충분히 크다는 것, 즉 액상이 충분히 균일한 것으로 계산된다는 것을 의미하며, 이로부터 용탕에서의 유동을 무시한 본 simulation 이 이러한 면에서 계산 오차를 내포하고 있지는 않을 것이라는 판단을 할 수 있다. 또한, Fe-Cr-Ni-C 외에 1.2% 첨가된 Mn, 0.6% 첨가된 Si 을 고려하여 simulation 을 행하여 보았으나, 그 결과는 Fig.6.6 의 결과와 의미있는 차이가 없었다. 이는 Mn, Si 확산 속도가 타 원소보다 느리지 않기 때문에 이들의 확산이 상변태 과정 중 새로운 속도 결정 단계로 작용하지 않을 뿐 아니라, 위와 같은 정도의 함량이 상평형에 커다란 영향을 주지는 않기 때문인 것으로 판단된다.

Fig.6.7 은 냉각도중 1210°C 에서 얻어진 δ -ferrite, austenite 내의 조성 변화를 실험 측정 결과 [14] 와 비교한 것이다. Simulation 결과는 primary dendrite arm spacing

(thin lines) 과 secondary dendrite arm spacing (thick linds) 에 기초한 결과가, dendrite 중심으로부터 dendrite 사이까지의 거리에 대해 normalized 되어 도시되어 있고, symbol 은 각 상 내부 임의의 위치에서의 조성 측정 결과이다. 두 종류의 simulation 이 약간의 차이를 보이면서 실험 결과와 잘 일치하고 있으며, secondary dendrite arm spacing (thick linds) 에 기초하여 simulation 을 행한 경우가, δ -ferrite 잔류량에서 처럼 (Fig.6.6b) 좀더 좋은 결과를 낸다고 판단할 수 있다.

결론적으로, morphology evolution 을 고려하지 못하고, Fig.6.5 에서 처럼 단순화한 상태에서 행할 수 밖에 없다는 한계를 원천적으로 가지고 있지만, 본 확산 simulation 이 응고 과정 또는 응고 후의 상변화와 응고 편석을 예측하는데 Fig.6.6b 와 Fig.6.7 에 제시한 정도의 예측 능력이 있고, 또한 그 만큼의 활용성을 가진다고 결론내릴 수 있다. 신뢰할 만한 결과를 얻기 위해서는 열역학 자료와 확산 계수가 수식화되어 있어야 하며, 성분은 주요 합금 원소 이외에도 상평형에 의미있는 영향을 미치는 한 미량 합금 원소 (C, N 등) 도 포함되어야 한다. 또한, 확산계수 보다는 상평형 계산을 위한 열역학 자료의 수식화 수준이 simulation 결과에 보다 결정적인 영향을 미치며, primary 보다는 secondary dendrite arm spacing 에 기초하여 cylinder 의 크기를 정할 경우 보다 실험 결과에 가까운 simulation 결과가 얻어진다는 결론을 내린다. 그러나, dendrite arm spacing 의 선택과 관련된 본 연구 결과가 보다 일반적인 것이 되기 위해서는 좀 더 많은 다양한 합금계에 대해 simulation 과 그 결과의 분석이 이루어져야 할 것으로 생각된다. 따라서, 응고 분야에서 본 simulation 기법의 활용성을 극대화시키기 위해서는, 단기적으로 dendrite arm spacing 으로부터 cylinder 의 크기를 정하는데에 보다 scientific 한 근거가 설정될 수 있어야 하고, 장기적으로는 morphology evolution 을 위한 simulation 과 본 다원 확산 simulation 을 통합시키기 위한 연구가 진행되어야 할 것임을 밝힌다.

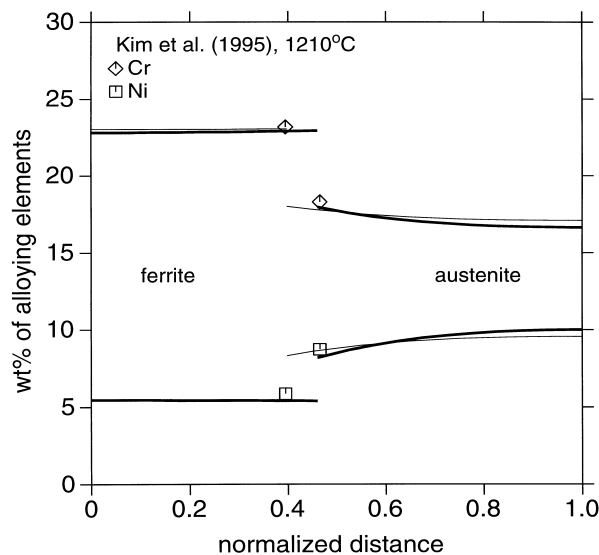


Fig.6.7

Composition profiles of Cr and Ni in δ -ferrite and austenite, by the present simulation and experiments [14]. The simulation was performed based on the observed arm spacing between primary dendrites (thin lines) and secondary dendrites (thick lines).

제 4 절 다상 합금 (multiphase mixture) 간 확산 반응 simulation

본 연구에서 현재까지 다룬 모든 확산 simulation 은 단상 (single-phase) 합금 간의 확산 반응에 관한 것이다. 그러나 실용 금속 합금들은 대부분 제 2 상, 제 3 상 입자들을 포함하고 있으며, 확산 simulation 도 이러한 다상 합금 내의 또는 다상 합금 간의 확산 반응을 다루어야 하는 경우가 많다. 예를 들어 침탄 과정을 simulation 하는 경우, 초기에는 침탄의 대상이 되는 합금이 단상일지라도 탄소가 표면을 통해 확산해 들어 오에 따라 기지내에 탄화물이 형성될 수 있으며, 표면으로부터의 거리에 따라 확산된 탄소의 양이 다른 만큼 형성되는 탄화물의 종류와 양이 달라지게 된다. 또한, austenite 기지를 가지는 저탄소강과 ferrite 기지에 탄화물을 포함한 고합금강을 접합시키는 경우, 계면 부근에는 확산 반응으로 인해 예측하기 어려운 조직과 탄화물 분포가 얻어지는 경우가 있다. 위와 같은 경우는 multiphase mixture 에서 확산이 일어나고 있기 때문에, 지금까지 다룬 확산 simulation 기법만으로는 접근이 불가능하며, multiphase mixture 에서의 확산을 기술할 수 있는 새로운 simulation 기법이 개발되어야 한다.

Multiphase mixture 내에서의 확산은 여러 연구자들의 관심의 대상이 되어 왔으며 [23], 최근 Bongartz 등 [24] 이 이 분야에서 시금석이 될 만한 idea 를 제시한 바 있다. 이러한 idea 는 스웨덴 KTH, DICTRA 그룹의 Engström 등 [25] 에 의해 받아들여져, 체계적인 simulation 기법으로 발전되었으며, Ni-기저 합금의 침탄 과정에 대한 simulation 에 적용되어 성공적인 결과를 보인 바 있다. 이와 같이 개발된 multiphase mixture 내에서의 확산 simulation 기법은 동일한 DICTRA group 의 여러 연구자들에 의해 다양한 분야로의 응용이 이루어져 [26-30], 확산 simulation 의 산업적인 활용성을 증대시키는 것은 물론, DICTRA 라는 확산 simulation 용 program 과 함께 위 그룹을 확산 simulation 분야에서 세계 최고의 연구그룹으로 격상시키는 데 커다란 기여를 하였다. 그러나, Engström 등 [25] 에 의해 개발된 모델은 하나의 multiphase mixture 내에서의 확산을 simulation 하는 데는 성공적이지만, 두 개의 서로 다른 기지상을 가지는 multiphase mixture 간, 또는 서로 다른 기지상을 가지는 single-phase layer 와 multiphase mixture 간의 확산 반응을 다루지는 못한다는 한계를 가지고 있다. 즉, 위 모델은 계면 이동 문제를 다루지는 못하기 때문에, 적어도 어느 한 phase layer 가 multiphase mixture 이고, 기지상이 서로 달라 두 phase layer 간에 계면이 존재하는 어떠한 상황도 simulation 이 불가능하다. 따라서 위에서 예로 든, 저탄소강과 고합금강 간의 계면 반응과 같은 문제를 DICTRA 를 이용해서 simulation 할 수는 없다. 실제 소재 공정 과정에서 계면 반응 중 한 상이 multiphase mixture 가 되는 경우는 많기 때문에, multiphase mixture 간 계면 확산 반응을 다룰 수 있는 simulation 기법이 개발된다면, 확산 simulation 의 활용 범위를 더 한층 넓힐 수 있는 계기가 될 것이다.

본 연구에서는 제 5 장에서 소개한 simulation 기법을 multiphase mixture 에 대해서도 적용되도록 확장할 수 있었으며, 그 결과 서로 다른 기지상을 가지는 multiphase mixture 간의 확산 반응을 세계 최초로 simulation 하는 데 성공하였다. 여기서는 그 수치해석적인 과정을, 실험 결과가 상세히 보고된 [26] Fe-Cr-Ni 계에서의 $\alpha+\nu/\nu+\alpha$ 합금 간 확산 반응에 대한 적용 결과와 함께 소개하고자 한다.

1. Multiphase mixture 내에서의 확산 simulation 을 위한 기본 가정 및 수치해석 과정

Multiphase 내에서의 확산을 다루기 위한 simulation 기법은 앞서 언급한 바와 같이 Bongartz 등 [24] 에 이어 Engström 등 [25] 을 거쳐 확립되었다. 기본적으로 여기에서 적용되는 multiphase mixture 는 기지상이 연속체를 형성할 수 있을 정도로 많은 양을 차지하고 제 2 상, 3 상 입자가 기지상 내에 분산 (dispersed) 되어 있는 상황을 의미한다. 따라서 어떠한 상이 기지상인지를 구분할 수 없는 구조, 예를 들어 laminate 와 같은 구조는 고려 대상에서 제외된다. 또다른 가정으로, 계면에 수직인 방향으로 거시적인 조성 변화는 확산에 의해 지배되고 또 확산 방정식을 풀어서 구해지지만, 각 위치에서 기지상과 제 2, 3 상 사이에는 항상 열역학적 평형이 이루어진다고 가정한다. 연속적인 기지상 내에 분산되어 있는 제 2, 3 상과 기지상 간의 확산 거리는 layer 의 한쪽 끝에서 다른 쪽 끝까지의 거시적인 확산 거리에 비해서 대단히 짧기 때문에 위의 가정은 크게 무리한 가정이 아니라고 평가할 수 있다.

위 모델에서는, 기지상의 조성 변화만이 확산방정식에 의해 기술되고, 나머지 제 2, 3 상들에 대해서는 열역학 계산에 의해 각 grid point 상에서의 평형 상분율만 계산된다. 각 time step 에서의 계산이 완료될 때마다 기지상의 조성이 update 되면, 이는 각 grid point 상에서 합금 조성 (overall composition) 이 바뀌었음을 의미한다. 기지상의 조성 과 제 2, 3 상의 조성 및 상분율로부터 합금 조성은 다음과 같이 계산될 수 있다.

$$u'_k = \sum_j p^j u_k^j \quad [1]$$

여기서 p^j 는 j 상의 상분율, u_k^j 는 j 상에서의 성분 k 의 u -fraction 이며, u'_k 는 합금에 대한 성분 k 의 u -fraction, 즉 overall u -fraction 이 된다. Overall u -fraction 이 계산되면 이를 이용하여 다시 각 grid point 상에서의 상평형 계산이 이루어지고, 새로운 상분율이 부여된 다음, 다음 time step 에서의 계산이 시작되는 것이다.

2. Multiphase mixture 내에서의 유효 확산 계수

제 2, 3 상이 일정한 분율로 포함되어 있는 multiphase mixture 내에서의 확산은 single-phase layer 에서의 확산과는 다른 양상으로 나타날 것이다. 제 2, 3 상 내에서의 확산계수가 기지상에 비해 매우 크거나 매우 작은 경우, 그러한 multiphase mixture 에서의 확산 효과를 기지상 만으로 이루어진 single-phase layer 에서의 확산계수를 이용하여 기술할 수는 없을 것이다. 이러한 multiphase mixture 에서의 유효 확산계수는 제 2, 3 상의 양과 형상, 분포 등에 따라서도 달라질 것이며, 이에 관해 엄청난 양의 연구가 이루어져 왔던 것도 사실이다 [23]. 그러나, 실제로 그 효과를 정확하게 반영할 수 있는 모델은 아직 제시되지 못한 것으로 보인다. 한편, Hashin 과 Shtrikman [31] 은 multiphase mixture 에서의 유효 magnetic permeability 가 가질 수 있는 수치 범위를 variational theorem 을 이용하여 유도한 바 있다. Engström [26] 은 전기적, 열적 특성을 나타내는 많은 이론적 수식이 확산 문제에서도 유효하게 사용될 수 있다는 사실에 근거하여, Hashin 과 Shtrikman 의 수식을 multiphase mixture 내에서 유효 확산계수의 범위를

나타내는 식으로 이용한 바 있다. 이에 의하면, 1, 2 두 상의 혼합체에서 유효 확산 계수는 다음의 수식으로 주어지는 범위 내에 있게 된다.

$$D_U = D_1 + \frac{f_2}{1/(D_2 - D_1) + f_1/(3D_1)} \quad [2a]$$

$$D_L = D_2 + \frac{f_1}{1/(D_1 - D_2) + f_2/(3D_2)} \quad [2b]$$

D_U 와 D_L 은 각각 유효 확산 계수의 상한치와 하한치를 나타낸다. D_i 와 f_i 는 각 상의 확산 계수와 부피분율을 나타내며, 확산 계수가 큰 상이 1 번 상이 된다. 철강 합금계를 예로 들 경우, α (ferrite, bcc) 상에서의 확산 계수가 γ (austenite, fcc) 상에서의 확산 계수에 비해 약 50 배 정도 크므로, 식 [2a], [2b] 를 적용할 경우, α 상은 1 번 상이 되고 γ 상은 2 번 상이 된다.

Engström [26] 은 multiphase mixture 내의 확산에 대한 자신의 모델을 Fe-Cr-Ni 3 원계에서 $\alpha+\gamma$ two-phase mixture 내에서의 확산 simulation 에 적용한 바 있다. 이때, 확산 속도가 빠른 α 가 기지상인 경우 유효 확산계수를 식 [2a] 에 의하여, 확산 속도가 상대적으로 느린 γ 가 기지상인 경우 유효 확산계수를 식 [2b] 에 의해 표현하여, 좋은 결과를 얻었다. 기지상이 α 및 γ 인 경우의 유효 확산 계수에 대해 각각 식 [2a], [2b] 로 주어지는 상한치와 하한치를 이용한 것은, 실제 유효 확산계수를 각각 과대 또는 과소 평가한 것이 될 수 있다. 그러나, 실질적으로 정확한 유효 확산계수를 구할 수 있는 다른 방법이 없고, 또한 이를 적용하여 나쁘지 않은 결과를 얻었기 때문에, multiphase mixture 에서의 유효 확산계수에 대한 Engström [26] 의 접근 방법은 적절한 것으로 평가되며, 따라서 본 연구에서도 $\alpha+\gamma$ 합금 및 $\gamma+\alpha$ 합금의 유효 확산계수에 대해 식 [2a] 와 식 [2b] 를 이용하였음을 밝힌다.

3. Multiphase mixture 간 확산 반응을 위한 flux balance equation

앞서 소개하였듯이, multiphase mixture 에 대한 확산 simulation 이 single-phase layer 에 대한 확산 simulation 과 다른 것은 정상적인 확산계수 대신 유효 확산계수가 사용된다는 점과, 매 time step 진후에 각 grid point 에 대해 overall u -fraction, u' 의 계산과 상평형의 계산이 이루어진다는 점이다. 따라서, 이러한 계산 과정을 제 5 장에서 설명한 다상 확산 simulation 과정에 추가시키면, 논리상의 어려움 없이 서로 다른 기지상을 가지는 multiphase mixture 간 확산 반응을 simulation 할 수 있다.

Engström 등 [25] 의 모델이 multiphase mixture 간 확산 반응을 다룰 수 없다는 것은 multiphase mixture layer 가 존재하는 경우에 대해 계면 이동 양상을 다루기 위한 flux balance equation 이 마련되지 못하였다는 것을 의미한다. 반대로 본 연구에서 이러한 simulation 이 가능하다는 것은, 반응하고 있는 두 phase layer 중 하나가, 또는 둘다가 multiphase mixture 인 경우에도 적용될 수 있는 flux balance equation 이 유도되었음을 의미한다.

Flux balance equation 중 각 항의 의미를 나타내는, 제 5 장에서의 식 [20] 을 다시 쓰면 다음과 같다.

$$\Delta\xi = \frac{\Delta m_k^D + \Delta m_k^{corr}}{\Delta m_k^I} \quad [3]$$

식 [3] 에서 Δm_k^D 는 계면 확산 유속으로 부터 계산되는 식이고, 보정항 Δm_k^{corr} 역시 기지상의 조성 profile 에 대한 적분으로 부터 계산되는 식이므로, 그 구체적인 표현은 제 5 장에서 설명한, single-phase layer 에서의 확산 simulation 과 다를 것이 없다. 반면, Δm_k^I 는 계면 이동시 유발되는 mass 변동량을 나타내는 항으로 역시 (제 5 장에서의 식 [17] 또는 [22] 와 같은) 수치 적분에 의해 계산되지만, multiphase mixture 간 확산 반응의 경우 기지상 외에 제 2, 3 상의 양에도 변동이 생기므로 이러한 변화를 함께 고려하여야 한다. 이러한 변화를 모두 고려할 수 있는 방법은 Δm_k^I 를 계산할 때, 기지상에 대한 u -fraction 을 적분하는 것이 아니라 합금에 대한 u -fraction, 즉 overall u -fraction, u' 를 적분하는 것이다. 이 경우, Cartesian coordinate 에서의 flux balance equation 은 다음과 같이 표현된다.

$$\Delta\xi^z = \frac{2 (J_k^{R/L} - J_k^{L/R}) \cdot \Delta t + 2 \Delta m_k^{corr}}{u_k^{R/L} + u'_{k,m+1} - u_k^{L/R} - u'_{k,m}} \quad [4]$$

식 [4] 는 single-phase layer 간 확산 simulation 시의 flux balance equation 인, 제 5 장에서의 식 [28] 과 비교할 때, 분모의 u 가 u' 으로 대체되었다는 것만 다르다. 수식적인 표현이 동일하기 때문에, 식 [4] 에서 u' 은 해당 layer 가 single phase 이냐 multiphase mixture 이냐에 따라 u -fraction 또는 u' -fraction 이 혼합되어 사용될 수 있으며, 따라서 식 [4] 는 제 5 장의 식 [28] 을 포함하는, 보다 일반적인 flux balance equation 의 표현이라 할 수 있다.

4. Multiphase mixture 간 확산 simulation

Engström [26] 은 Fe-Cr-Ni 3원 합금의 조합으로 이루어진 확산쌍을 이용하여 multiphase mixture 에서의 상호확산을 실험적으로 조사할 때, 확산쌍의 상구조를 a/a+v, v/v+a, a/v+a, v/a+v, a+v/v+a 가 되도록 하였다. (여기서 v+a 는 v 상의 기지 속에 a 상이 분산되어 있는 혼합체를 의미하며, 항상 앞에 표시된 상이 기지상이 된다.) Engström 은 이 연구에서 확산 simulation 도 병행하였는데, 기지상이 서로 같은 a/a+v, v/v+a 확산쌍에 대해서만 simulation 을 수행하였고, 앞서 언급한 바와 같이, 기지상이 서로 다른 나머지 확산쌍에 대해서는 simulation 없이 실험 결과 만을 발표하였다. 본 연구에서는 Engström 이 simulation 을 시도할 수 없었던 세 종류의 확산쌍 중 실험 결과가 충분히 발표된 a/v+a, a+v/v+a 확산쌍을 연구 대상으로 삼아 simulation 을 시도하였다. 각 확산쌍을 구성하는 각 합금의 조성과 상구조는 Table 6.2 에 정리한 바와 같다.

Table 6.2 Composition (wt%) of alloys [26].

Alloy	Cr	Ni
<i>k5</i> (a+v)	24.3	6.9
<i>k6</i> (a)	29.5	6.1
<i>k7</i> (v+a)	40.0	29.4

각 확산쌍에서 합금층의 두께는 모두 2 mm 이었고, 열처리 온도와 시간은 각각 1100°C, 100 hr 이었다. Fe-Cr-Ni 합금계에 대한 열역학 자료는 본 연구자에 의해 수식화된 자료 [17] 를 사용하였고, 확산 계수 자료는 Jönsson [18,19] 의해 수식화된 자료를 사용하였다.

Fig.6.8 은 *k6-k7* 확산쌍에서 1100°C, 100 hr 열처리가 끝난 후 계면 부근의 조직을 나타내는 사진이다 [26]. 계면 왼쪽은 a 단상 (*k6*), 오른쪽은 v+a 합금 (*k7*) 에 해당하며, *k7* 합금에서 진한 부분은 a, 밝은 부분은 v 영역을 나타낸다. 눈에 띄는 특징으로는 계면에서 *k7* 합금 쪽으로 v 단상 영역이 나타난다는 점으로 그 두께는 약 30 μm 정도인 것으로 보고되었다 [26]. 그밖의 실험 자료로는 계면을 가로 질러 point-measurements 에 의한 조성 측정 자료 [26] 가 있으며, 그 결과와 이에 대한 simulation 결과는 Fig.6.9 에 제시한 바와 같다. Fig.6.9 에서 *k7* 합금에 대한 조성 측정 실험 데이터는 크게 두 그룹으로 나누어지는데 하나는 기지상 (v) 의 조성에 대한 것이고 다른 하나는 제 2 상 (a) 의 조성에 대한 것으로 볼 수 있다. 기지상의 조성에 대한 실험 결과는 본 simulation 결과와 아주 잘 일치하고 있는 반면, 제 2 상의 조성에 대한 실험 결과는 본 simulation 결과로부터 기지상 조성 쪽으로 약간 치우쳐 있는데 이는 point-measurements 에 의한 조성 측정시 순수하게 제 2 상 영역에서만 조성이 측정되지 못하고 측정 범위 내에 기지상 영역이 약간 포함되었기 때문인 것으로 해석된다. Fig.6.9 에는 또한 a 상 (bcc) 에 대한 조성 곡선이 중간에 끊어져 있는데 이는 그 끊어진 영역이 v 단상 영역이기 때문인 것으로, Fig.6.8 의 실험 결과에서 이미 언급되었던 사실이다. 본 simulation 결과에 의하면, v 단상 영역의 두께는 20-47 μm 로서 실험 결과와 역시 잘 일치하고 있다. 본 simulation 에서 v 단상 영역의 두께가 범위를 두고 나타나는 것은 FDM 에 의한 simulation 이기 때문이며, 주어진 grid 개수에 따라 그 범위의 폭은 달라질 수 있다.

한편, *k5-k7* 확산쌍에서 1100°C, 100 hr 열처리가 끝난 후의 계면 조직은 Fig.6.10 에 제시한 바와 같다 [26]. 계면 왼쪽은 a+v 합금 (*k5*), 오른쪽은 v+a 합금 (*k7*) 에 해당한다. 이 경우에도 역시 계면을 중심으로 약 50 μm 두께의 v 단상 영역이 나타나고 있다. 계면을 가로 질러 조성 변화에 대한 simulation 결과와 실험 측정 결과는 Fig.6.11 에 제시되어 있다. 여기에서도 *k7* 합금에 대한 조성 측정 실험 데이터는 두 그룹으로 나누어지고 있으며, 기지상 (v) 의 조성에 대해 simulation 과 실험 결과가 잘 일치하고 있다. 제 2 상 (a) 의 조성에 대해 양 자 간에 약간의 차이가 있는 것은 앞서 *k6-k7* 확산쌍에서의 경우와 같은 이유 때문인 것으로 생각된다. Simulation 을 통해 예측된 v 영역의 두께는 40-51 μm 로서 역시 실험 관측 결과와 잘 일치한다.

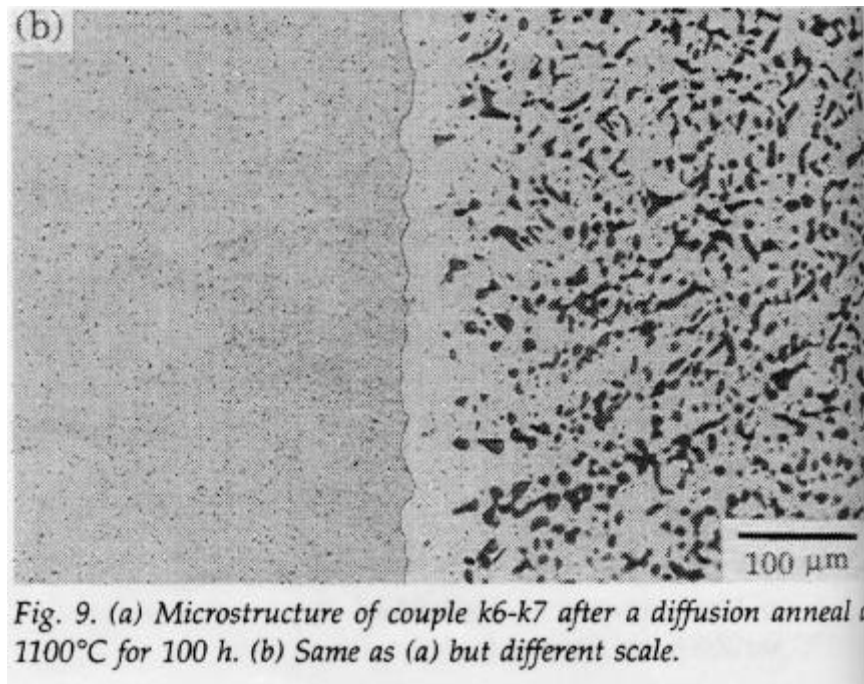


Fig.6.8

Microstructure of couple *k6-k7* after a diffusion anneal at 1100°C for 100hr. from [26].

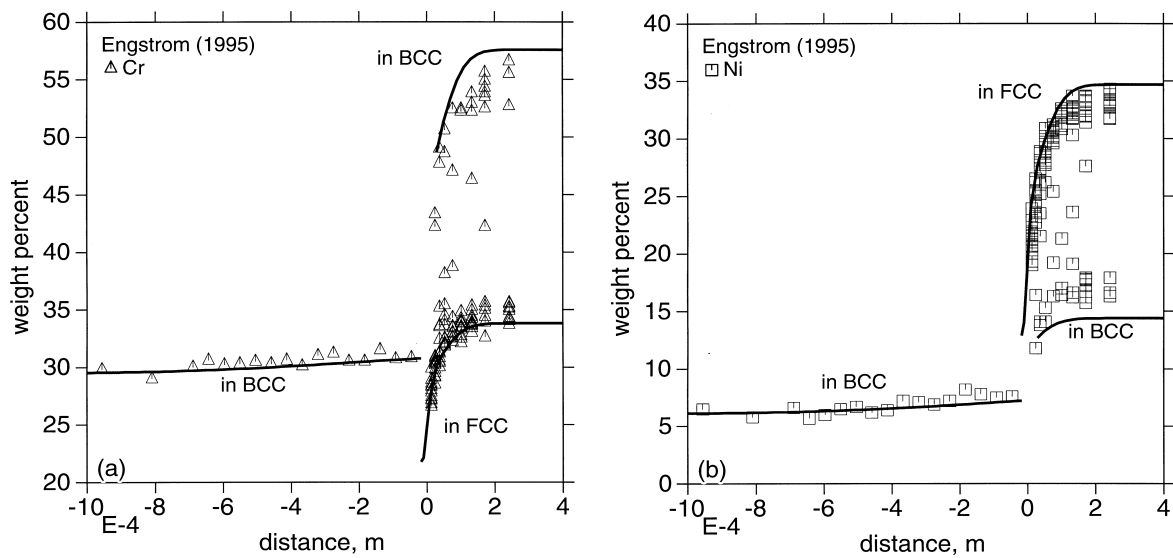


Fig.6.9

Composition profiles for (a) Cr and (b) Ni, in couple *k6-k7* after 100 hr annealing at 1100°C. Symbols are experimentally measured data by point-measurements [26] and solid lines are simulated ones in the present work.

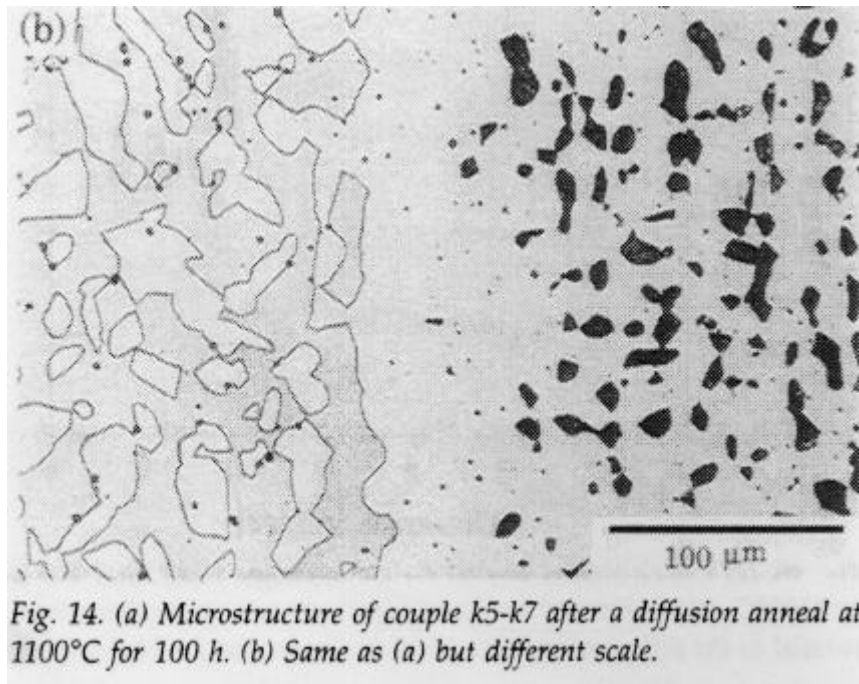


Fig.6.10

Microstructure of couple *k5-k7* after a diffusion anneal at 1100°C for 100hr. from [26].

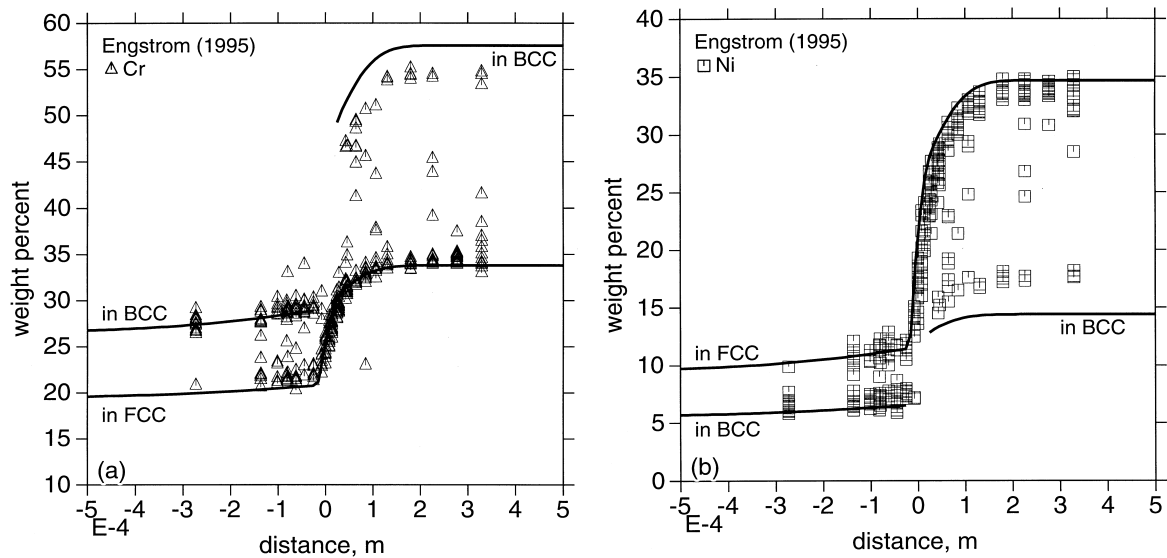


Fig.6.11

Composition profiles for (a) Cr and (b) Ni, in couple *k5-k7* after 100 hr annealing at 1100°C. Symbols are experimentally measured data by point-measurements [26] and solid lines are simulated ones in the present work.

이상과 같은 simulation 결과를 통해, multiphase mixture 간의 확산 반응에 대한 본 simulation 기법이, 계면을 가로 질러 조성의 변화 및 계면 부근에서의 상조직 변화 등을 우수한 예측 능력을 가지고 재현해 내는 것으로 평가할 수 있다. 실제로 $k5-k7$ 확산쌍 계면 부근에서의 합금 조성은 Fig.6.12 에 나타난 바와 같이 불규칙해지는데, 본 simulation 결과가 그 변화의 양상을 잘 해현내 념을 확인할 수 있다. 이중 소재 간의 접합 계면에서 Fig.6.12 에서와 같은 조성 변화는 접합체 기계적 특성에 결정적인 영향을 줄 수 있으므로, 단순히 simulation 결과에 의존하는 것 이상으로 Know Why 의 측면에서 이를 이해할 필요가 있을 것이다. 접합 계면에서 Fig.6.12 와 같은 조성의 변화는 이를 Fig.6.13 과 같이 상태도 등은 단면도에 표현함으로써 보다 잘 이해할 수 있다. Fig.6.13 에서 확산경로의 양 단 점은 각각 합금 $k5$ 와 $k7$ 의 조성에 해당한다. 성분 원소 Cr 과 Ni 의 화학포텐셜은 고합금인 $k7$ 합금에서 클 것이다. 따라서 $k5-k7$ 확산쌍 계면에서의 확산 반응은 고합금인 $k7$ 에서 저합금인 $k5$ 쪽으로 합금 원소 Cr 과 Ni 이 확산해 가는 과정으로 이해할 수 있다. 이때, 확산이 상대적으로 느린 v 를 기지상으로 하는 $k7$ 합금 내에서의 Cr 과 Ni 확산이 반응 속도를 결정하는 것으로 생각할 수 있다. v 상 내에서 Cr 의 확산 속도는 Ni 에 비해 약 6 배 정도 큰 것으로 알려져 있다 [22]. 따라서, $k7$ 합금에서 $k5$ 합금 쪽으로 Cr 이 확산해 나오는 속도는 Ni 에 비해 클 것이고, 계면에 인접한 $k7$ 합금의 일부 구간에서는 a 안정화 원소인 Cr 량이 v 안정화 원소인 Ni 량에 비해 상대적으로 적게 되어 제 2 상인 a 상이 모두 분해되고 v 상만 남는 결과를 야기할 것이다. 즉, $k7$ 합금 내 계면 부근에 v 단상 영역이 존재하게 되는 것이다. Fig.6.13 의 실험 결과는 이와 같은 방식으로 이해할 수 있고, simulation 은 이를 정량적으로 보여주는 것이라 하겠다.

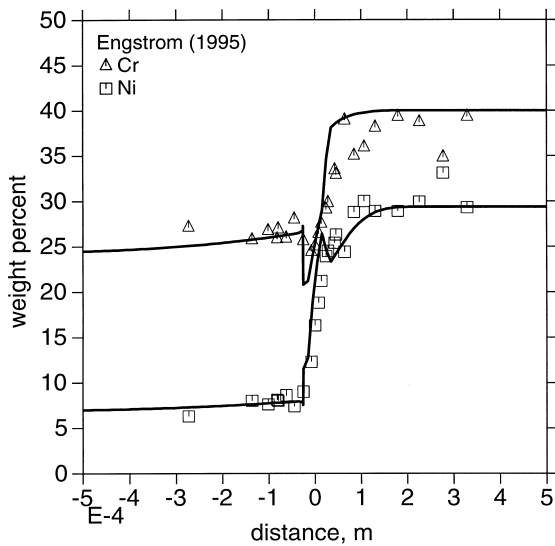


Fig.6.12

Average concentration profiles for Cr and Ni in couple $k5-k7$ after 100 h annealing at $1100^{\circ}C$. Symbols are average concentrations calculated by taking the average of the point-measurements in Fig.6.11 [26], and solid lines are the present simulation.

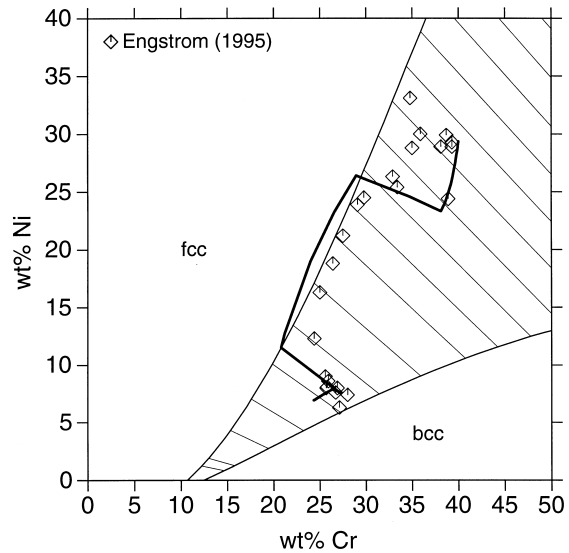


Fig.6.13

Diffusion path for couple $k5-k7$ after 100 h annealing at $1100^{\circ}C$. Symbols are average concentrations calculated by taking the average of the point-measurements in Fig.6.11 [26], and solid lines are the present simulation.

제 7 장 결 론

제 1 절 연구 결과에 대한 종합 결론

다원 합금계 상평형에 대한 열역학 계산 기법과 Finite Difference Method 에 의한 확산 simulation 기법을 통합하여 다원 합금 상 간의 확산 변태 거동을 기술할 수 있는 모델과 simulation 기법 (algorithm) 및 computer program 을 완성하였다. 본 simulation 기법은 확산을 수치해석적인 방법으로 접근할 때의 가장 큰 문제였던 mass balance error 를 제거하였다는 점에서 기존 연구 결과들과 차별성을 갖는다. 본 simulation 기법은 두 상 간의 확산 반응은 물론 여러 층상구조를 가진 확산쌍에 대해서도 적용이 가능하며, 본 연구에서는 Ni 의 aluminizing 및 homogenizing 시 표면에 형성되는 여러 종류 alumide 들의 성장 속도를 성공적으로 기술해 냄으로써 이를 보였다.

이종 소재 간 계면 반응시, 계면 반응 생성물이 형성되기 직전 계면의 열역학 상태는 열역학적 국부평형 (local equilibrium) 에 해당하고, 그 상태에서 가장 형성 구동력이 큰 중간상이 계면반응생성물로서 가장 먼저 형성될 것이라는 idea 에 기초하여, 이종 소재간 계면 반응 양상을 예측할 수 있는 모델을 제안하였다. 이를 Cu/solder 간 계면 반응에 적용하여 다양한 solder 합금과 Cu 기판 사이에 계면반응생성물이 달리 형성되는 이유를 성공적으로 설명할 수 있었으며, 이러한 모델을 확산 simulation 기법과 결합시킴으로써 보다 일반적인 경우에 대해 적용 가능하도록 모델의 완성도를 높였다. 이를 Ti/Al₂O₃ 계면 반응에 적용함으로써 기존 실험 연구 결과들이 simulation 을 통해 예측될 수 있었던 것임을 보이는 한편, TiAl 의 형성과 관련 기존의 연구 수준으로는 설명이 불가능하였던 부분을 명쾌하게 설명해 낼 수 있었다.

기존의 연구 결과들이 단상 합금 간의 확산 반응, 또는 하나의 다상 합금 (multiphase mixture) 내에서의 확산을 기술하는데 국한되었던 상황에서, 본 연구에서는 세계 최초로 다상 합금 간의 확산 반응을 simulation 할 수 있는 기법을 개발하였다. 이러한 simulation 기법을 다원계 다상 합금 간 확산 반응 (Fe-Cr-Ni 합금계에서의 $\alpha+\nu/\nu+\alpha$ 간 확산 반응) 을 기술하는데 적용하여, 계면에서의 농도 변화 및 상조직 변화를 성공적으로 예측해 내었으며, 이로써 확산 simulation 의 활용 분야를 보다 실용적인 소재·공정 개발 분야로 확장시킬 수 있었다.

소재 공정·개발 과정에서의 “확산”은 학술적으로 뿐만 아니라 산업적으로도 중요한 비중을 차지한다. 확산 simulation 은 스웨덴 KTH 의 DICTRA 등 세계적으로 엄청난 양의 연구 결과들이 발표되어 온 분야이기도 하다. 본 연구를 통해 개발된 확산 simulation 기법은 mass balance error 문제를 해결하였다는 수치해석적 (결과의 신뢰성) 면에서, 또한 다상 합금 간 확산 반응 simulation 에 유일하게 적용될 수 있다는 활용성 면에서, 세계 어떤 연구 기법보다도 경쟁력을 갖춘 연구 기법으로 평가받을 수 있다.

제 2 절 연구 개발 목표 달성도 및 대외 기여도

본 연구는 다양한 합금계에 대해 상평형 열역학, 상변태 속도론 등에 이론적 기초를 두고 수식화된 열역학 및 속도론 (확산계수) 자료들을 이용하여 다원 다상 합금계에서의 상평형 및 확산 변태 simulation 을 가능하게 함으로써 소재 및 공정 개발에의 응용 tool 을 제공하는 컴퓨터 프로그램과 관련 수치 데이터베이스의 개발을 그 목표로 하여 시작되었다.

소재 개발시 어려움으로 나타나는 physical metallurgy 에서의 문제를 확산 변태의 관점에서 파악하고, computer simulation 에 의해 예측, 제어의 가능성을 찾고자 하였으며, 연구 결과를 평가하기 위한 기준으로 확산 simulation 용 computer 프로그램 및 관련 database 의 개발 여부를 언급하였다. 또한, 문제 해결을 위한 구체적인 simulation 대상으로는, 금속/Ceramics 계면 반응 양상, 다층 확산쌍에서의 각 layer 성장·소멸 거동, 합금강 응고시의 상변화 및 응고 편석 예측 등을 언급한 바 있다.

위에서 예로 든, 구체적인 simulation 대상에 대한 연구 결과는 본 보고서 제 6 장에서 기술한 바와 같다. 금속/Ceramics 계면 반응은 Ti/Al₂O₃ 계면 반응을 대상으로, 다층 확산쌍에 대한 simulation 은 Ni 에 대한 aluminizing 및 homogenization 을 대상으로, 합금강의 응고는 304 stainless 강 응고시 δ -ferrite 잔류량 및 편석량 예측을 대상으로 성공적인 simulation 결과를 얻는 한편, 다상 합금 간의 확산 반응에 대해 세계 최초로 simulation 기법을 개발하고 만족스러운 결과를 얻음으로써 확산 simulation 에 관한 한 세계 최고 수준의 경쟁력을 확보할 수 있었다. 본 연구에서 수행한 모든 확산 simulation 은 본 연구를 통해 개발된 확산 simulation 용 computer program, KISSME (Kinetic Simulation System in Materials Science and Engineering) 를 이용하여 이루어진 것이다. 본 연구자에 의해 구축된 열역학 database 는 1990년대 초부터 연구가 진행되어 온 것으로 이미 국제 연구계에서 그 가치를 인정받아 세계 관련 연구 기관으로 널리 보급되고 있는 중이다. 확산 계수 database 는 현재 steel 합금계를 대상으로 국내 연구진과의 공동 연구를 통해 database 구축작업이 진행되고 있으며, 열역학 및 확산 계수 database 구축에 관해서는 구체적인 연구가 진행되는 합금계를 대상으로 개별적인 database 구축 연구가 추후에도 지속적으로 이루어지게 될 것임을 밝힌다.

참고로, 본 연구에서 처음으로 성공적인 결과를 얻은 다상 합금 간 확산 simulation 은 해당 실험 결과를 발표했던 스웨덴 KTH 의 DICTRA group 에서도 지난 5 년간 꾸준히 연구를 진행해 왔으나 결국은 만족할 만한 결과를 얻어내지 못했던 분야이다 (스웨덴 KTH group 과 본 연구팀은 1990년 이후 꾸준히 연구 협력 체제를 유지해 오고 있다.) 본 연구를 통해 개발된 simulation 기법은 DICTRA group 은 물론 전세계 관련 연구팀에 보급되어, 이 분야 세계 연구 수준을 높이는데 기여함을 물론 소재·공정 개발 연구 분야에의 응용 범위를 넓힘으로써 산업적으로도 많은 기여를 할 수 있을 것으로 기대된다.

제 3 절 연구 개발 결과의 활용 계획

소재 관련 연구의 많은 부분은 미세조직과 소재특성 간 상관관계를 찾아내고, 원하는 특성을 야기하는 미세조직을 유도하기 위한 성분·공정을 개발하는 과정이라 할 수 있다. 소재 미세조직은 대부분 확산 변태 과정을 거쳐 형성되기 때문에 많은 부분이 확산 simulation 기법을 통해 기술될 수 있다. 주로 경험과 시행착오에 의존하는 소재·공정 개발 과정에 확산 simulation 이라는 새로운 연구 기법을 결합시킴으로써 연구 효율을 극대화하면서, 수준 높은 새로운 차원의 연구가 시도될 수 있다. 확산 simulation 기법의 완성을 연구의 종착점이라기 보다는 새로운 연구의 출발점이라 하는 이유는 여기에 있다.

본 연구 결과는 완성된 program 형태 또는 simulation algorithm 형태로 소재·공정 개발을 위주로 하는 국내외 산업계, 학계 연구팀에 보급될 것이며, 다양한 소재 연구 분야에서 연구·개발의 효율성을 높이기 위한, 또는 새로운 연구기법을 창출하기 위한 연구 수단으로 응용될 것으로 기대한다. 실제로, 국내 일부 산업계 연구소에서는 이미 본 simulation 기법을 도입하여 자체 프로그램 개발 연구를 진행하고 있으며, 국내외 많은 대학 연구팀에서도 본 simulation 기법을 도입하여 자체 보유하고 있는 타 분야 simulation 기법과의 결합을 시도하고 있음을 밝힌다.

참 고 문 헌

<제 1 장>

1. J.W. Cahn and J.E. Hilliard, *J. Chem. Phys.* 28, 258 (1958).
2. R. Kobayashi, *Physica D* 63, 410 (1993).
3. A.A. Wheeler, G.B. McFadden and W.J. Boettinger, *Proc. R. Soc. Lond. A* 452, 495 (1996).
4. 김성균, 군산대학교, private communication, 1998. (sgkim@knusun1.kunsan.ac.kr).
5. B. Sundman, B. Jansson and J.-O. Andersson, *CALPHAD* 9, 153 (1985).
6. J.-O. Andersson, L. Höglund, B. Jönsson and J. Ågren, *Fundamentals and Applications of Ternary Diffusion*, G.R. Purdy, ed., p.153, Pergamon Press, New York, NY, 1990.
7. J. Stefan, *Sber. Akad. Wiss. Wien* 98, 965 (1890).

<제 2 장>

1. L. Kaufman and H. Bernstein: *Computer Calculation of Phase Diagrams*, Academic Press, New York (1970).
2. M. Hillert, *Physica B* 103, 31 (1981).
3. M. Hillert and L.I. Staffansson, *Acta Chem. Scand.* 24, 3618 (1970).
4. B. Sundman and J. Ågren, *J. Phys. Chem. Solids* 42, 297 (1981).
5. G. Inden, *Bull. Alloy Phase Diagrams* 2, 412 (1981).
6. M. Hillert and M. Jarl, *CALPHAD* 2, 227 (1978).
7. M. Hillert, B. Jansson, B. Sundman and J. Ågren, *Metall. Trans.* 16A, 661 (1985).
8. M. Hillert, B. Jansson and B. Sundman, *Z. Metallkd.* 79, 81 (1988).
9. 이동녕, 이병주, *상평형열역학*, 문운당, 서울 (1995).
10. B.-J. Lee, in *Applications of Thermodynamics in the Synthesis and Processing of Materials*, Eds., P. Nash and B. Sundman, pp.215-230, TMS, 1995.
11. B.-J. Lee, *J. Korean Inst. Met. and Mater.* 33, 766 (1995).
12. B.-J. Lee, *J. Korean Inst. Met. and Mater.* 35, 217 (1998).
13. B.-J. Lee, H.-D. Kim and J.-H. Hong, *Metall. and Mater. Trans.* 29A, 1441 (1998).
14. N. Saunders and A.P. Miodownik, *CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams): A Comprehensive Guide*, Pergamon (1998).

<제 3 장>

1. L.S. Darken, *Trans. AIME* 180, 430 (1949).
2. L. Onsager, *Phys. Rev.* 37, 405 (1931).
3. L. Onsager, *Phys. Rev.* 38, 2265 (1931).

4. L. Onsager, *Annals New York Academy of Science* 46, 241 (1945-6).
5. L.S. Darken, *Atom Movements*, p.1, ASM, Cleveland (1951).
6. J.S. Kirkaldy, *Can. J. Phys.* 35, 435 (1957).
7. J.S. Kirkaldy, *Can. J. Phys.* 36, 899 (1958).
8. J.S. Kirkaldy, *Can. J. Phys.* 36, 907 (1958).
9. J.S. Kirkaldy, *Can. J. Phys.* 36, 917 (1958).
10. J.S. Kirkaldy, *Can. J. Phys.* 37, 30 (1959).
11. J.S. Kirkaldy and G.R. Purdy, *Can. J. Phys.* 40, 208 (1962).
12. J.S. Kirkaldy, D. Weichert and Zia-Ul-Haq, *Can. J. Phys.* 41, 2166 (1963).
13. J.S. Kirkaldy, J.E. Lane and G.R. Mason, *Can. J. Phys.* 41, 2174 (1963).
14. J.E. Lane and J.S. Kirkaldy, *Can. J. Phys.* 42, 1643 (1964).
15. J.S. Kirkaldy and J.E. Lane, *Can. J. Phys.* 44, 2059 (1966).
16. J.S. Kirkaldy and G.R. Purdy, *Can. J. Phys.* 47, 865 (1969).
17. J. Ågren, *J. Phys. Chem. Solids* 43, 421 (1982).
18. E.A. Brandes (Ed.), *Smithells Metals Reference Book*, 6th Ed., Butterworths, London (1983).
19. J. Ågren, *Scripta Metall.* 20, 1507 (1986).
20. P. Gustafson, *Scand. J. Metall.* 14, 259 (1985).
21. C. Wells, W. Batz and R.F. Mehl, *Trans. AIME, J. Metals* 188, 553 (1950).
22. T. Wada, H. Wada, J.F. Elliott and J. Chipman, *Metall. Trans.* 3, 1657 (1972).
23. J. Lacaze and B. Sundman, *Metall. Trans.* 22A, 2211 (1991).
24. J. Fridberg, L.-E. Törndahl and M. Hillert, *Jernkont. Ann.* 153, 263 (1969).
25. B.-J. Lee, *J. Korean Inst. Met. and Mater.* 32, 214 (1994).

<제 4 장>

1. K.C. Russell, *Advances in Colloid and Interface Science* 13, 205 (1980).
2. B.-J. Lee, N.M. Hwang and H.M. Lee, *Acta Mater.* 45, 1867 (1997).
3. X.L. Li, R.Hillel, F. Teyssandier, S.K. Choi and F.J.J. Van Loo, *Acta Metall.* 40, 3149, (1992).
4. M.-X. Zhang, K.-C. Hsieh, J. DeKock and Y.A. Chang, *Scr. Metall.* 27, 1361 (1992).
5. W.-C. Lee, B.-J. Lee, O.-Y. Kwon and C.-S. Kang, *J. Korean Inst. Met. and Mater.* 31, 1122 (1993).
6. B.-J. Lee and N. Saunders, *Z. Metallkd.*, 88, 152 (1997).
7. E.A. Brandes (Ed.), *Smithells Metals Reference Book*, 6th Ed., Butterworths, London (1983).
8. G.J. van Gorp and C. Langereis, *J. Appl. Phys.* 46, 4301 (1975).
9. S.S. Lau, J.W. Mayer and K.N. Tu, *J. Appl. Phys.* 49, 4005 (1978).
10. A.P. Botha and R. Pretorius, *Thin Solid Films* 93, 127 (1982).
11. K.N. Tu, G. Ottaviani, R.D. Thompson and J.W. Mayer, *J. Appl. Phys.* 53, 4406 (1982).

12. B.S. Lim, E. Ma, M.-A. Nicolet and M. Natan, *J. Appl. Phys.* 61, 5027 (1987).
13. W. Xia, C.A. Hewett, M. Fernandes, S.S. Lau, D.B. Poker, *J. Appl. Phys.* 65, 2300 (1989).
14. C. Zaring, B.G. Svensson and M. Östling, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 260, 157 (1992).
15. W.H. Wang and W.K. Wang, *J. Appl. Phys.* 76, 1578 (1994).
16. K. Holloway, R. Sinclair and M. Nathan, *J. Vac. Sci. Technol.* A7, 1479 (1989).
17. M. Nathan, *J. Appl. Phys.* 63, 5534 (1988).
18. H. Miura, E. Ma and C.V. Thompson, *J. Appl. Phys.* 70, 4287 (1991).
19. J.Y. Shim, J.S. Kwak, H.K. Baik, *Thin Solid Films* 288, 309 (1996).
20. C.D. Lien, M.-A. Nicolet, C.S. Pai and S.S. Lau, *Appl. Phys.* A36, 153 (1985).
21. H. Kato and Y. Nakamura, *Thin Solid Films* 34, 135 (1976).
22. J.-S. Maa, C.-J. Lin, J.H. Liu and Y.-C. Liu, *Thin Solid Films* 64, 439 (1979).
23. S.P. Murarka and D.B. Fraser, *J. Appl. Phys.* 51, 342 (1980).
24. P. Révész, J. Gyimesi and E. Zsoldos, *J. Appl. Phys.* 54, 1860 (1983).
25. L.S. Hung, J. Gyulai, J.W. Mayer, S.S. Lau and M.-A. Nicolet, *J. Appl. Phys.* 54, 5076 (1983).
26. R. Butz, G.W. Rubloff, T.Y. Tan and P.S. Ho, *Phys. Rev.* B30, 5421 (1984).
27. H.J.W. van Houtum and I.J.M.M. Raaijmakers, *Met. Res. Soc. Symp. Proc.* 54, 37 (1986).
28. G.G. Bentini, R. Nipoti, A. Armigliato, M. Berti, A.V. Drigo and C. Cohen, *J. Appl. Phys.* 57, 270 (1985).
29. I.J.M.M. Raaijmakers and K.-B. Kim, *J. Appl. Phys.* 67, 6255 (1990).
30. S. Ogawa, T. Kouzaki, T. Yoshida and R. Sinclair, *J. Appl. Phys.* 70, 827 (1991).
31. M.H. Wang and L.J. Chen, *J. Appl. Phys.* 71, 5918 (1992).
32. Z. Ma, Y. Xu, L.H. Allen and S. Lee, *J. Appl. Phys.* 74, 2954 (1993).
33. K.L. Saenger, C. Cabral, Jr., L.A. Clevenger and R.A. Roy, *J. Appl. Phys.* 77, 5156 (1995).
34. L.A. Clevenger, C. Cabral, Jr., R.A. Roy, C. Lavoie, J. Jordan-Sweet, S. Brauer, G. Morales, K.F. Ludwig, Jr. and G.B. Stephenson, *Thin Solid Films* 289, 220 (1996).
35. B.-J. Lee, *J. Mater. Res.* 14, (1999), to be published in March issue.

<제 5 장>

1. S. Crusius, G. Inden, U. Knoop, L. Höglund and J. Ågren, *Z. Metallkd.* 83, 673 (1992).
2. B.-J. Lee and K.H. Oh, *Z. Metallkd.*, **87** (1996) 195.
3. W.D. Murray, and F. Landis, *Trans. ASME* ser D 81, 106 (1959).
4. M. Kajihara, C.B. Lim, and M. Kikuchi, *ISIJ International* 33, 498 (1993).

<제 6 장>

1. X.L. Li, R.Hillel, F. Teyssandier, S.K. Choi and F.J.J. Van Loo, *Acta Metall.* 40, 3149, (1992).
2. M.-X. Zhang, K.-C. Hsieh, J. DeKock and Y.A. Chang, *Scr. Metall.* 27, 1361 (1992).
3. W.-C. Lee, B.-J. Lee, O.-Y. Kwon and C.-S. Kang, *J. Kor. Inst. Met. and Mater.* 31, 1122 (1993).
4. F.J.J. Van Loo, J.A. Van Beek, G.F. Bastin and R. Metselaar, *Diffusion in Solids: Recent Developments*, ed. M.A. Dayananda and G.E. Murch, p.231, TMS (1985).
5. F.J.J. Van Loo, *Prog. Solid St. Chem.* 20, 47 (1990).
6. B.-J. Lee, *Acta Mater.* 45, 3993 (1997).
7. B.-J. Lee, *J. Korean Inst. Met. and Mater.* 34, 864 (1996).
8. B.-J. Lee, *Scripta Mater.* 38, 499 (1998).
9. A.J. Hickl and R.W. Heckel, *Metall. Trans.* 6A, 431 (1975).
10. L.S. Castleman and L.L. Seigle, *Trans TMS-AIME* 212, 589 (1958).
11. T. Kraft and Y.A. Chang, *JOM* 49, 20 (1997).
12. R. Kobayashi, *Physica D* 63, 410 (1993).
13. 김성균, 군산대학교, private communication, 1998. (sgkim@knusun1.kunsan.ac.kr).
14. S.K. Kim, N.J. Kim, G. Shin and C.H. Lee, *J. Korean Inst. Met. and Mater.* 33, 1144 (1995).
15. B.-J. Lee, *CALPHAD* 16, 121 (1992).
16. B.-J. Lee, *CALPHAD* 17, 251 (1993).
17. B.-J. Lee, *J. Korean Inst. Met. Mater.* 31, 480 (1993).
18. B. Jönsson, *ISIJ International* 35, 1415 (1995).
19. B. Jönsson, TRITA-MAC-0564, Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden, 1994.
20. B. Jönsson, *Z. Metallkd.* 85, 498 (1994).
21. B. Jönsson, *Z. Metallkd.* 85, 502 (1994).
22. J. Fridberg, L.-E. Törndahl and M. Hillert, *Jernkont. Ann.* 153, 263 (1969).
23. J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, Clarendon Press, Oxford, 1975.
24. K. Bongartz, D.F. Lupton and H. Schuster, *Metall. Trans.* 11A, 99 (1980).
25. A. Engström, L. Höglund and J. Ågren, *Metall. Mater. Trans.* 25A, 1127 (1994).
26. A. Engström, *Scand. J. Metall.* 24, 12 (1995).
27. A. Engström, J.E. Morral and J. Ågren, *Acta Mater.* 45, 1189 (1997).
28. A. Engström, and J. Ågren, *Defect and Diffusion Forum* 143-147, 677 (1997).
29. T. Helander and J. Ågren, *Metall. Trans.* 28A, 303 (1997).
30. T. Helander, J. Ågren and J.-O. Nilsson, *ISIJ International* 37, 1139 (1997).
31. Z. Hashin and S. Shtrikman, *J. Appl. Phys.* 33, 3125 (1962).

관련 출판물 목록

<확산 Simulation Algorithm>

- "Numerical Treatment of Moving Interface in Diffusional Reactions,"
Byeong-Joo Lee and Kyu Hwan Oh, *Z. Metallkd.* 87, 195-204 (1996).
- "Numerical Procedure for Simulation of Multicomponent and Multi-Layered Phase Diffusion," Byeong-Joo Lee, submitted to *Metals and Materials*, (1998).
- "Numerical Simulation of Diffusional Reactions between Multiphase Alloys with Different Matrix Phases," Byeong-Joo Lee, *Scripta Materialia* 39 (1999), in press.

<계면 반응 예측>

- "열역학 계산에 의한 Ti/Al₂O₃ 계면 반응 생성물 예측,"
이병주, *대한금속학회지* 34, 864 (1996).
- "금속/세라믹스 계면 반응 예측 모델,"
이병주, *제7회 대한금속학회 상변태 심포지엄 논문집*, pp.167-174, 창원, 11.7, 1997.
- "Prediction of Interface Reaction Products between Cu and Various Solder Alloys by Thermodynamic Calculation,"
Byeong-Joo Lee, N.M. Hwang and H.M. Lee, *Acta Materialia* 45, 1867 (1997).
- "Prediction of Ti/Al₂O₃ Interface Reaction Products by Diffusion Simulation,"
Byeong-Joo Lee, *Acta Materialia* 45, 3993 (1997).
- "Predictive Analysis of Ti/AlN Interfacial Reaction using DiffusionSimulation,"
Byeong-Joo Lee, *Scripta Materialia*, 38, 499-507 (1998).
- "Thermodynamic Analysis of Solid State Metal/Si Interfacial Reactions,"
Byeong-Joo Lee, *J. Mater. Res.* 14 (1999), in press.

<열역학 database>

- "Thermodynamic Assessment of the Cu-Sn System,"
J.-H. Shim, C.-S. Oh, B.-J. Lee and D. N. Lee, *Z. Metallkd.* 87, 205 (1996).
- "Thermodynamic Assessments of the Sn-In and Sn-Bi Systems,"
B.-J. Lee, C.-S. Oh and J.-H. Shim, *J. Electronic Mater.*, 25, 983 (1996)
- "A Thermodynamic Study on the Ag-Sb-Sn System,"
C.-S. Oh, J.-H. Shim, B.-J. Lee and D.N. Lee, *J. Alloys Comps.*, 238, 155 (1996).
- "Thermodynamic Assessments of the Sn-Zn and In-Zn Binary Systems,"
Byeong-Joo Lee, *CALPHAD* 20, 471 (1996).
- "Thermodynamic Evaluation of the Ti-Al-O ternary system,"
Byeong-Joo Lee and N. Saunders, *Z. Metallkd.* 88, 152 (1997).
- "Calculation of α/γ Equilibria in the SA508 Grade 3 Steels for Intercritical Heat Treatment," Byeong-Joo Lee, Hong-Deok Kim and Jun-Hwa Hong,
Metall. and Mater. Trans. 29A, 1441 (1998).
- "철강 합금계에서 산화물 안정성에 대한 열역학 계산",
이병주, *대한금속학회지*, 35, 217 (1998).

Bibliographic Data Sheet (국문)

- 1.
2. 소재특성평가센터
3. '98. 12
4. 합금계 확산 변태 Computer Simulation
5. 이병주, 황농문, 박현민, 오규환, 김성균
- 6.
7. 1106
8. KRISS-98-118-IR
- 9.
10. 최종보고서
11. 과학기술부
- 12.
13. 초록 :

본 연구는 다원 합금계 상평형에 대한 열역학 계산 기법과 Finite Difference Method 에 의한 확산 simulation 기법을 통합하여 다원 합금상 간의 확산 변태 거동을 기술할 수 있는 simulation 기법(algorithm)과 computer program 의 개발을 목표로 하였다. Mass balance error 를 유발하지 않는 확산 simulation 기법을 개발하였으며, 이에 본 연구를 통해 고안된 이중 소재 간 계면반응 예측 모델을 반영시키고, 세계 최초로 다상 합금 간 확산반응을 simulation 할 수 있도록 확장시킴으로써, 정확도 및 활용성 면에서 세계적으로 독보적인 수준의 확산 simulation 용 computer program 을 완성하였다.

개발된 확산 simulation 기법을 Ni 의 aluminizing 및 homogenizing 시 표면에 형성되는 여러 종류 alumide 들의 성장 속도 예측, Ti/Al₂O₃ 계면 반응시 중간상 형성 거동 및 기존의 연구 수준에서 설명이 불가능하였던 TiAl 형성·소멸 거동에 대한 설명, stainless 강 응고시 δ-ferrite 잔류량 및 응고 편석 예측 등에 적용시켜 성공적인 결과를 얻었으며, 다원계 다상합금 간 확산반응을 기술하는데 적용하여 계면에서의 농도 변화 및 상조직 변화를 성공적으로 예측해 낼 수 있음을 보임으로써, 확산 simulation 의 활용 분야를 보다 실용적인 소재·공정 개발 분야로 확장시킬 수 있었다.

14. 상평형, 확산, 열역학 계산, 컴퓨터 시뮬레이션, 계면반응, 금속/세라믹, 응고
15. 01
17. 108
- 18.

Bibliographic Data Sheet (영문)

- 1.
2. Materials Evaluation Center
3. '98. 12
4. Computer Simulation of Diffusional Transformation in Alloy Systems
5. B.-J. Lee, N.M. Hwang, H.-M. Park, K.H. Oh, S.G. Kim
- 6.
7. 1106
8. KRISS-98-118-IR
- 9.
10. Final Report
11. MOST
- 12.
13. 초록 :

The Purpose of the present work is to develop a numerical algorithm and computer program for simulation of diffusional transformations in multicomponent and multiphase alloy systems by combining the equilibrium thermodynamic calculation technique and diffusion simulation technique based on a finite difference method. By developing an algorithm for diffusion simulation that leaves no mass balance error, combining it with a codeveloped calculation scheme for prediction of interfacial reactions, and extending it so that it can deal with diffusional reactions between multiphase mixtures for the first time in the world, a computer program with a unique feature in accuracy and applicability could be completed.

The diffusion simulation has been applied successfully to prediction of growth and/or decomposition rates of various alumides during aluminizing of Ni and homogenization, to prediction of reaction products and their changes during Ti/Al₂O₃ interfacial reactions, to prediction of the amount of retained δ -ferrite and micro segregation during solidification of an austenitic stainless steel. It was also shown that the present simulation can predict excellently the changes of composition and phase distribution across the interface during diffusional reactions between multicomponent and multiphase mixtures. It is believed that the present work contributed to extend the applicability of diffusion simulation technique into the practical materials R&D.

14. Phase Equilibrium, Diffusion, Thermodynamic Calculation, Computer Simulation,
Interfacial Reaction, Metal/Ceramic, Solidification
15. 01
17. 108
- 18.

주 의

1. 이 보고서는 과학기술부에서 시행한 특정연구개발사업의 연구보고서입니다.
2. 이 보고서 내용을 발표할 때에는 반드시 과학기술부에서 시행한 특정연구개발사업의 연구결과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 아니됩니다.