

기술자를 위한 확산의 기초와 응용(기초편)

이 찬 규

창원대학교 공과대학 나노·신소재공학부

Basic and Application of Diffusion in Metals(Basic I)

Chan Gyu Lee

School of Nano & Advanced Materials Engineering, Changwon National University, Sarim,
Changwon 641-773, Korea

1. 서 론

고체내에서의 원자의 확산은 물리아금학 및 재료과학에 중요한 토착중의 하나이다. 확산과정은 금속, 합금, 세라믹, 반도체, 유리질(Glasses) 및 폴리머(Polymers)등을 제조하는 동안에 발생하는 다양한 재료조직변화의 속도론적인 해석을 하는데 매우 중요한 역할을 한다. 대표적인 예로 확산형 상변태, 새로운 상들의 핵생성, 제2상의 석출 및 고용, 결정립 성장, 재결정, 고온 creep 및 열산화 등이 있다. 확산을 이용한 직접적인 응용은 전자 디바이스 제조시의 확산 도핑, 배터리 및 연료전지를 위한 고체 전해질 제조, 철강재료의 표면강화처리시의 침탄, 질화 및 붕화(Boronizing)기술, 고액 반응확산을 이용한 용융이연도금, 용접, 확산접합 및 분말의 소결처리 등이다. 실제로 확산계수가 알려져 있는 경우에는 최적 열처리(예를 들면 침탄, 질화)를 위한 온도와 시간을 추정할 수가 있다. 확산현상을 이론적으로 취급하기 위한 기초연구는 1855년에 Fick에 의해 수행되었으며 이것에 의해 결정중의 어떤 주어진 방향으로의 원자의 유속(Flux)을 알기위해, 열전도(Fourier 법칙($Q = -\theta \cdot \partial T / \partial x$)나 전류(Ohm 법칙($I = 1/\rho \cdot \partial V / \partial x$))의 거동과 똑같이 취급되어, 확산계수라고 하는 중요한 물리적 상수가 정의되었다. 확산계수(Diffusion coefficient 또는 Diffusivity)는 Fick의 제 1, 제2법칙 중에 포함되어 있다. 확산계수를 측정하기 위한 연구가 급속히 발전한 것은 지난 1950년 이후 지금까지 열처리에 의해 이동하는 확산원자의 추적자

(Tracer)로서 인공방사성동위원소를 사용하는 분석기술, 전자적 미량분석기술(EPMA, SIMS, AUGER, XPS 및 LIBS 등) 및 확산시료의 나노영역까지 가능한 micro- sectioning 기술의 개발때문으로 생각된다[1-10]. 서의 금속을 열처리한 경우에 관찰되는 확산현상을 이해하기 위해서는 기본적으로 확산기구, 확산법칙 (확산방정식), 확산계수측정법, 확산계수의 온도의존성(활성화에너지, 진동수 항 고찰), 상호확산 및 반응확산 등에 관한 기초개념정립이 중요하다. 따라서 본 해설에서는 이를 위해 열처리 현장에서 근무하는 기술자들도 이해할 수 있도록 가능한 한 어려운 용어 및 수식을 피하고자 했으며 실제 본인의 강의자료와 연구한 내용을 일부 삽입하여 전편(확산의 기초)과 후편(확산의 응용)의 내용으로 나누어 기술강의 형태로 소개하고자 한다.

2. 본 론

2.1. 확산기구

확산은 원자의 이동현상이므로 고체결정 중에서 원자의 위치가 교환되는 가능성에 대하여 생각해야 한다.

먼저 용질원자 용매원자에 비하여 작아서 용매원자의 결정격자 중에 침입형으로 들어갈 경우는 용질원자는 용매원자 사이의 공간을 순차적으로 이동하여 확산하는 것으로 생각할 수 있다. 그러나 그 이동에는 주위의 원자를 밀어내는 현상도 따르므로 이에 필요한 에너지가 공급되지 않으면 일어나지 않는다.

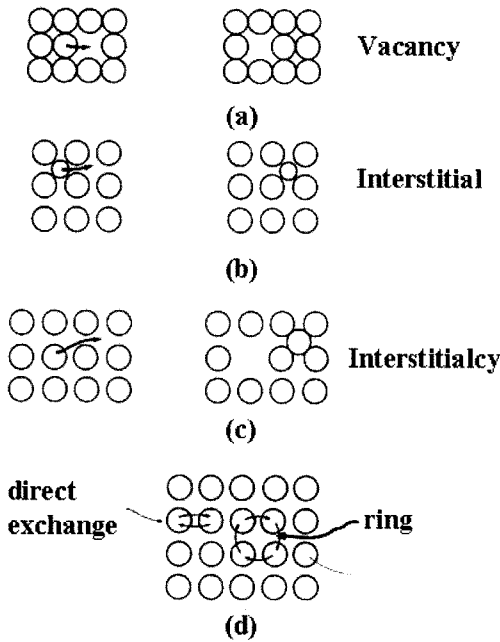


Fig. 1. Diffusion mechanisms in materials. (a) Vacancy or substitutional atom diffusion, (b) interstitial diffusion, (c) interstitialcy diffusion, and (d) exchange and ring diffusion.

다음에 용질원자 커서 용매원자가 구성하는 결정격자 중에 치환형으로 들어갈 경우는 용질원자가 확산하기 위한 원자의 위치교환은 간단하지 않다. 그 가능성에 대하여는 원자들의 ring교환 방식에 의한 이동도 생각할 수 있다. 일반적으로 열처리하는 동안에 재료 채부의 원자의 이동은 Fig. 1(a)와 같은 공공기구(Vacancy mechanism), 침입기구(Interstitial mechanism; Fig. 1(b)), 준침입형기구(Interstitialcy mechanism; Fig. 1(c)), 그리고 ring 기구(ring mechanism)등에 의해 진행된다고 알려져 있다.

공공기구는 Fig. 1(a)에 보는 바와 같이 원자가 공공으로 이동하여 위치를 교환하는 경우이며, 침입형 원자기구는 Fig. 1(b)와 같이 원자반경이 작은 원자가 침입 공간에 들어가서 이것이 순차적으로 격자 사이의 공간을 이동하는 것이다. 준침입형기구는 Fig. 1(c)와 같이 결정 내에 존재하는 빈장소인 공격자점에 원자가 들어가서 원자와 공격자점의 위치가 교환되는 형태이다. 결과적으로 확산이 진행되는 동안의 공격자점은 원자가 이동방향과 반대방향으로 이동하여 간다. 그리고 ring 교환기구는 Fig. 1(d)에

보는 바와 같이 3개 또는 4개의 원자가 동시에 이동함으로써 위치를 교환하게 되는 형태이다.

이러한 기구 이외에도 금속간화합물 확산시 종종 나타나는 공공 6회 점프 기구(Six jump cycle mechanism), 반도체 또는 산화물층의 확산시에 볼 수 있는 해리확산기구(Dissociate mechanism), 공공완화기구(Vacancy relaxed mechanism)등[11]이 있다.

위와 같은 확산을 일으키는 에너지의 근원은 원자의 진동에너지이다. 즉 어느 특정 온도에서 전체 원자중의 극히 일부분의 원자만이 이러한 확산 이동을 할 수 있고, 그 비율은 온도가 증가함에 따라 증가하게 된다.

2.2. 확산 법칙

2.2.1. Fick의 제1법칙

결정중의 단위의 단면을 생각할 때 이에 수직한 방향(x 방향)에 단위시간에 통과하는 확산원자의 수(확산유속)를 J 라고 하면, J 는 이 단면에서의 확산원자의 농도 구배에 비례한다. 즉,

$$J = -D \cdot \partial c / \partial x \tag{1}$$

[단위환산;

$$\text{atoms}/m^2 \cdot \text{sec} = D \cdot (\text{atoms}/m^3 \cdot m^{-1})]$$

여기서 비례상수 D 는 확산계수이며 상기로부터 MKS 단위계로는 “ m^2/sec ”임을 알 수 있다. 식(1)의 우변의 마이너스 부호는 원자의 흐름이 농도 구배와 반대방향(즉 농도가 높은쪽으로부터 낮은쪽으로 향함)임을 의미한다. 여기서 주의하지 않으면 안되는 것은 Fick 제1법칙[12]은 확산유속 J 가 시간 t 에 따라 일정한 조건인 정상상태(Steady state)에서만 성립하며, 어떤 임의의 시간에서 좌표점 x 에 있는 원자의 이동에 대해서는 아무런 정보를 얻을 수가 없다는 점이다.

2.2.2. Fick의 제2법칙

여기서 Fick 제1법칙과는 달리, 정상상태에 도달하고 있지 않은 확산계를 고려할 때에는 $\partial c / \partial t \neq 0$ 이다. 이와 같은 농도의 시간적 변화율은 농도구배 $\partial c / \partial x$ 와 관련지어 다음과 같은 식으로 표현된다.

$$\partial c/\partial t = \partial/\partial x(D \cdot \partial c/\partial x) \quad (2)$$

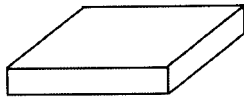
이는 유속이 시간과 거리에 따라 변화하는 비정상 (Non-steady state)를 의미하는 Fick 제2법칙[12]이라 한다. 이 식에다 실제의 실험 또는 공정조건에 해당하는 경계조건을 대입시켜 확산방정식을 풀어 해를 구한 식을 이용하여 확산계수를 측정할 수 있으며 또한 확산거리와 확산시간과의 관계도 추정할 수 있다. 먼저 식(2)로부터,

1) D가 농도구배에 무관하다면 식 (2)는 아래와 같이 표현된다.

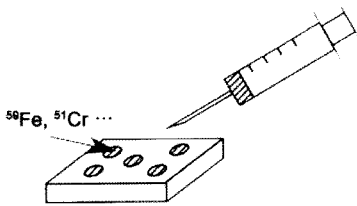
$$\partial c/\partial t = D \cdot \partial^2 c/\partial x^2 \quad (3)$$

이와 같은 식(3)을 이용하여 실용적으로 유용한 아래와 같은 2종류의 확산방정식의 해를 경계조건에

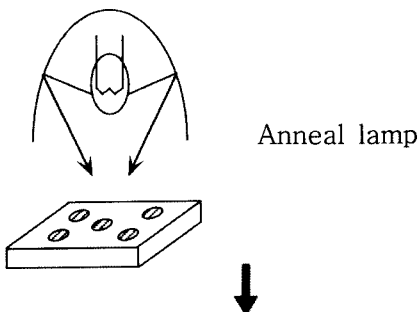
(a) Mirror-like polished specimen



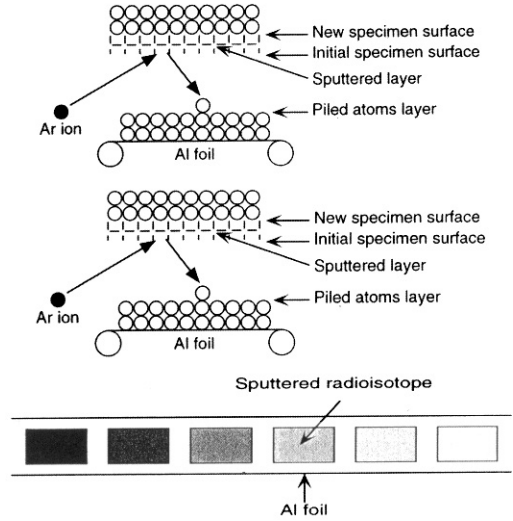
(b) Deposition of the tracer



(c) Diffusion anneal



(d) Serial sputter sectioning



(e) Penetration profile

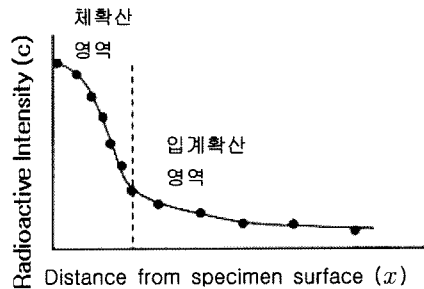


Fig. 2. Schematic illustration of the tracer method.

의해 구할 수 있다. 이 식을 이용하여 확산계수의 측정 및 확산현상을 고찰할 수가 있다.

(A) 반무한대 박막경계조건의 해 (Thin film solution of semi-infinite sample)

시료의 표면에 증착 또는 얇게 전기도금에 의해 부착시킨 확산원자박막층(실험시에 보통은 방사성동위원소층이 10-30 nm 정도인)은 확산침투깊이에 비해 무한히 얇다고 볼 수 있다. 시료두께가 1 mm, 확산증착층이 10 nm로 할 경우에, 두께비는 10⁵ 정도로 실험적으로 박막조건을 달성했다고 볼 수 있다.

소정의 온도에서 t시간동안 확산 열처리한 후 시료 표면으로부터 x거리의 위치에서의 농도c는, 식(3)에

다 박막확산의 경계조건($t = 0, x = 0, t \rightarrow \infty; t = 0, x > 0, c \rightarrow 0$)을 넣어서 구한 해에 의해 아래와 같이 표시될 수 있다.

$$C = M/2\sqrt{\pi Dt} \cdot \exp(-x^2/4Dt) \quad (4)$$

여기서 M 은 시료표 부착된 층의 확산원자의 총량이며, \sqrt{Dt} 는 전형적인 확산거리를 나타내는 항이다. 식(4)를 변형시켜 양변에 \log 를 취하면,

$$\ln C = -x^2/4Dt + \text{상수} \quad (5)$$

와 같은 형태로 되어 $\ln C$ 와 x^2 의 1차식의 관계로부터 체확산계수(Volume diffusivity; D_v)를 구할 수 있다. 그러나 다결정 시료의 경우에는 표면에서 내부로 확산이 진행됨에 따라 점점 입계의 영향이 강해져 어느 지점의 확산거리부터는 체확산보다는 입계확산(Grainboundary diffusion)이 주도적으로 일어나게 된다. 이때, $\ln C$ 는 $x^{6/5}$ 과의 1차식의 관계[13,14]를 만족하게 된다.

Fig. 2에는 자기확산(Self-diffusion; 예로, Fe중에 Fe원자의 확산) 및 불순물확산(Impurity-diffusion; 예로, Fe 중에 Cr, Mn, Co...등과 같은 이종원소의 확산과 같은 경우의 방사성동위원소(Radioisotope)를 이용해서 확산계수를 구하는 과정을 나타내었다.

주요과정을 보면, 경면으로 연마된 시료(a) 위에 확산원자를 얇게 박막으로 부착시켜(b), 열처리한 후(c), 스퍼터 장비를 이용하여 시료표면부터 연속적으로 micro-sectioning(d)하여 침투곡선(e)을 만들어 식(5)에 의해 확산계수를 구할 수 있다.

Fig. 3은 sputter micro-sectioning법에 의해 구한 Fe중의 ^{51}Cr (방사성동위원소)의 확산 침투곡선의 한 예를 나타낸 것이다[14]. 식(5)에 의한 것처럼 농도와 거리의 가우스 함수적인 거동(Gaussian behaviour)을 보여주면서 $\ln C$ 와 x^2 이 직선 관계를 잘 만족함을 알 수 있다. 보통 자기확산계수(Self diffusivity)를 구할 경우에는 입수 가능한 방사성동위원소를 이용하는 수 밖에 없으나 불순물확산계수(Impurity diffusivity)를 구할 경우에는 꼭 그렇게 할 필요는 없고 시료표면에 확산원자박막층을 증착시켜 시료를 준비하면 된다. 예를 들면, Ti 중의 Al의 확산계수를 측정 할 경우에, 경면연마된 Ti 시료위에 약 10 nm 정도의 Al을 스퍼터 방법 등으로 증착시

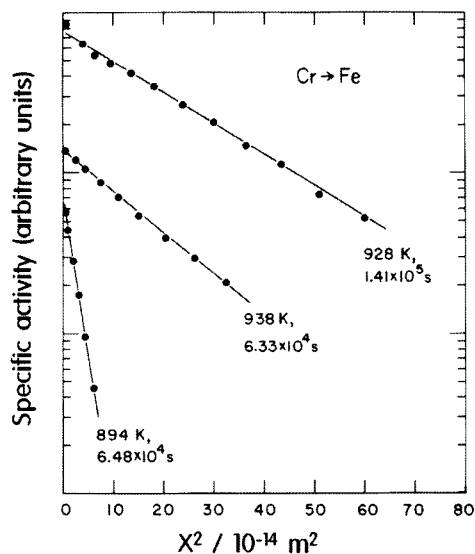


Fig. 3. An example of penetration profile ^{51}Cr in Fe obtained by sputter sectioning. The solid line represents a fit of the thin film solution of Fick's second law to the data points.

켜 열처리를 행한 후 SIMS(Secondary Ion Mass Spectrometry) 또는 LIBS(Laser Induced Breakdown Spectrometry)[6-10]등의 방법에 의해 표면으로부터 깊이방향으로의 농도분석을 행하여 구할 수 있다.

(B) 표면농도가 일정한경계조건의 해(Error function solution)

임의의 어떤 온도에서 가스원자가 고체표면 내부로 확산해 들어갈 때 단단계에서는 표면에서의 가스원자 농도는 내부로 들어간만큼 감소하게 되어 있다. 이 경우 가스의 표면농도가 감소하지 않도록 연속적으로 외부에서 가스원자를 공급해 준다면(예로, 가스침탄의 경우 금속표면에서의 carbon potential을 일정하게 유지토록 유량조절) 표면농도를 일정하게 유지시킬 수 있는 조건을 만족하게 된다. 가스원자는 보통 원자반경이 작은 H, C, N, O 및 B 등이 많이 이용되며 이 가스원자가 고체내부로 확산해가면서 고체기지의 종류에 따라 때로는 가스-고체 반응층(Reaction diffusion layers)을 형성하면서 확산이 진행된다. 이러한 과정을 Fig. 4에 나타냈다.

가스 또는 혼합가스($\text{H}_2, \text{N}_2, \text{O}_2, \text{CH}_4, \dots$)를 표면농도

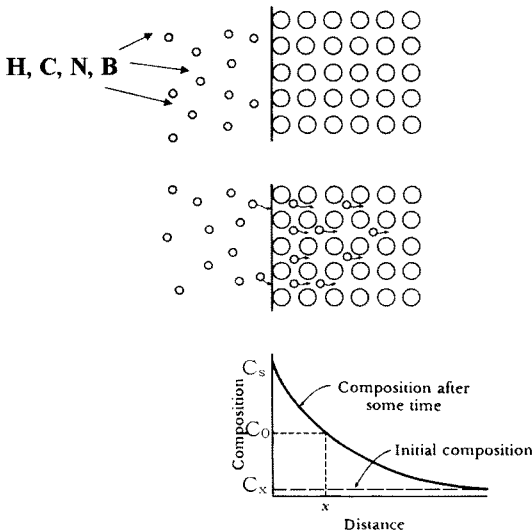


Fig. 4. Diffusion of atoms into the surface of a material, illustrating the use of Fick's second law.

를 일정하게 유지시키면서 고체표면에서부터 내부로 침투시키기 위해 임의의 온도에서 t 시간동안 확산소둔한 후 시료표면 으로부터의 확산거리 x 와 농도 c 와의 관계는, 식(3) 에다 표면농도일정의 경계조건 ($t = 0, x < 0, c \rightarrow c_s; t = 0, x > 0, c \rightarrow c_0$)을 넣어서 구한 해인데, 아래와 같은 오차함수(Error function)의 형태로 표시된다.

$$c_s - c_x / c_s - c_0 = \text{erf}(x/2\sqrt{\pi Dt}) \quad (6)$$

여기서 c_s 및 c_0 는 각각 표면에서의 기체(용질원자) 농도 및 고체내의 용질원자의 초기농도이다.

Fig. 4에서 보듯이 표면에서 깊이방향으로의 농도 분석을 EPMA(Electron Probe Micro Analyzer) 등의 장비를 이용하여 행하면 상기식(4)를 이용하여 확산깊이(x)에 따른 농도변화(c_x) 및 확산계수(D)등도 고찰 할 수가 있다. 실제로 반도체 중의 P, Ga 등의 미량 확산도핑 및 침탄, 탈탄, 질화, 붕화와 같은 표면강화처리시에 많이 이용된다.

지금까지의 Fick 제2법칙의 해는 D 가 농도구배 ($\partial c/\partial x$)에 무관할 경우의 전제하에서 구한 자기확산(Self diffusion)이나 아주 농도가 희박한 불순물확산(Impurity diffusion)과 같이 모상금속의 기본적 성질이 확산에 의해 변화하지 않는 경우였으나, 다른 많은 경우에, 특히 이종금속간의 확산쌍의 계면에서 양

쪽방향으로 상호확산(Interdiffusion)이 일어나는 경우의 상호확산계수 \tilde{D} 는 농도구배($\partial c/\partial x$)에 따라 변화하게 된다. 그러므로 식(2)로부터,

2) D 가 농도구배에 따라 변화 한다면 식(2)는 아래와 같이 표현된다.

$$\begin{aligned} \partial c/\partial t &= \partial/\partial x(D \cdot \partial c/\partial x) \\ &= \partial D/\partial x \cdot \partial c/\partial x + D \cdot \partial^2 c/\partial x^2 \end{aligned} \quad (7)$$

식(7)은 “ $\partial D/\partial x$ ” 때문에 homogeneous한 미분방정식이 아니므로 수학적으로 매개변수를 이용하여 그래프적으로 풀어야 한다. 이를 위해 일본인 과학자인 Matano(俣野)는 Fick 제 2법칙의 Boltzmann 변환법(Boltzmann's transformation)[16]을 기초로 해서 1933년에 식(8)과 같은 유명한 Boltzmann-Matano 해석법을 제안[17]하여 획기적으로 상호확산에 대한 해석을 가능케 하였다.

2원계합금에서의 상호확산은 화학조성구배(Chemical composition gradient)에 의해 주로 일어나므로 화학확산(Chemical diffusion)으로도 불리어 진다. Fig. 5에는 Matano해석을 이용하여 상호확산 연구를 행할 경우의 실험적인 과정을 나타냈다. 순금속A와 B를 열확산접합 시켜 확산쌍을 만든 후 열처리 하면 모상금속A에는 B원소가, 모상금속B에는 A원소가 각각 상호확산해 가면서 농도가 변화하게 된다. 이때 Matano는, A/B계면의 양쪽으로 이동하는 A, B원자의 이동속도는 같다(A, B의 이동원자수가 동수임)고 가정하여 \tilde{D} 의 농도의존성의 실험적인 결과를 얻는데 성공하였다. 엄밀히는 A와 B의 이동속도가 같지 않은데 이 경우에도 Fig. 5의(c)에서 보듯이 거리-농도 곡선으로부터 A와 B의 이동량이 같게 되도록 기준면(이를 Matano면, I_m 이라고 함)을 정한 후 식(8)을 이용하여 상호확산계수(Interdiffusivity) \tilde{D} 를 구하면 된다. 이때 어떤 원하는 농도점(혹은 거리점)에서도 \tilde{D} 를 구할 수 있다. 한 예로 “B”농도점에서의 \tilde{D} 를 구하기 위해, 확산이동량이 똑같도록, 즉 거리-농도의 곡선상의 AED면적과 EFG면적이 동일하도록 Matano면($I_m = DF$)을 설정한 후 ABCD면적을 구하고, 거리-농도곡선의 접선의 기울기인 농도구배(dc/dx)를 결정하면 식(8)로부터 간단히 계산된다.

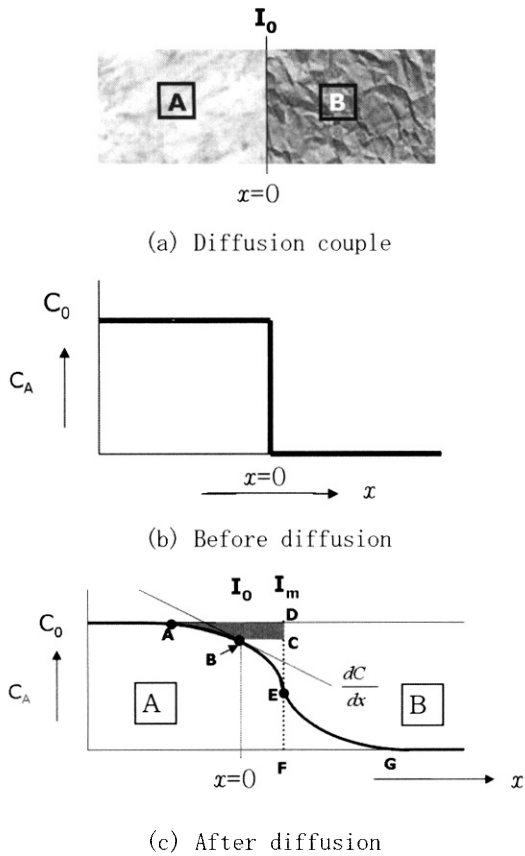


Fig. 5. Schematic illustration of a single-phase inter-diffusion experiment. The position of the original interface(I_0) and the Matano plane(I_m) are also indicated.

$$D = \tilde{D} = -1/2t \cdot (1/\partial c/\partial x) \cdot \int^c xdc = -1/2t \cdot (S/G) \tag{8}$$

여기서 t 는 확산시간, I_0 는 확산 전 초기계면, I_m 은 Matano면, G 는 농도구배(dc/dx)이며 S 는 예를 들면 ABCD면적을 의미한다.

2.3. Kirkendall효과(Smigelskas-Kirkendall Effect)

Fig. 5에서 보듯이 2원계 A-B 확산쌍에서는 양쪽성분의 고유확산계수(Intrinsic diffusivity)인 D_A 와 D_B 가 다르기 때문에 확산속속 J_A 와 J_B 는 똑같지 않다. 이 때문에 $x = 0$ 인 원점의 계면에서 볼 때 어느쪽 이든지 한 방향으로 물질이동(원자이동)이 일어난다. 이 결과, 보다 많은 원자를 잃어버린 격자(예를 들어 A측의 격자) 즉, 상대방쪽으로 빨리 이동하는 원자의

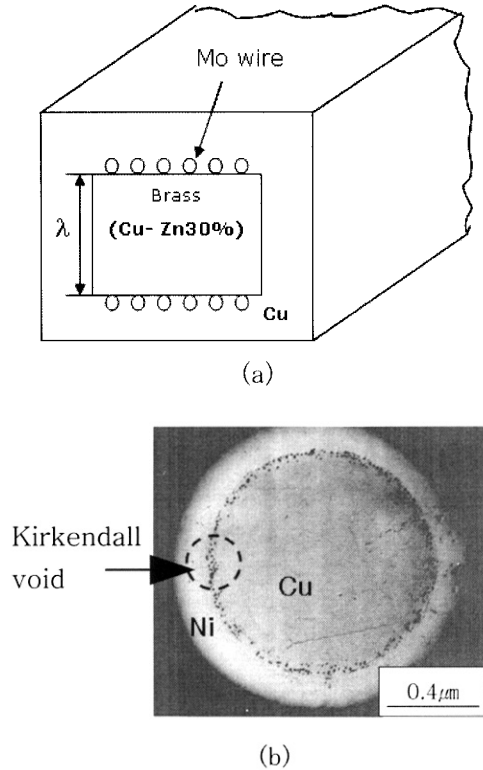


Fig. 6. Schematic diagram showing a cross section of the diffusion couple used by Smigelskas and Kirkendall, (a) Cu-30%Zn/Cu couple, (b) Cu/Ni couple.

격자 중에 공공(Vacancy)이 발생한다. 왜냐하면 확산쌍의 다른 한쪽의 격자(B격자)에 있는 원자가 A측의 격자점을 채우는데 속도가 느려 시간이 걸리기 때문이다. 이 때문에 확산쌍의 A측에 공공들이 합체가 되어 공동이 형성되는데 이를 Kirkendall void라 한다. 따라서 시간이 지남에 따라 A측의 확산영역이 수축되고, B측은 팽창하게 되어 초기계면의 명목상의 이동이 일어나게 된다. 이와 같은 계면의 이동 및 void를 관찰한 실험적 증명은 1947년에 Smigelskas와 Kirkendall에 의해 동과황동(Cu-30wt%Zn)의 확산쌍을 갖고 최초로 행해졌다[18].

Fig. 6 (a)의 모식도에서 보듯이 그들은 황동주위에 초기계면의 표식물(Marker)로서 수십 μ m의 Mo 선을 감은 후 동도금을 하여 확산쌍을 만들었다. 확산열처리 후에 황동중의 Zn원자가 Cu쪽으로 이동하는 속도가 빠르기 때문에 황동측에 void를 형성시키면서 초기계면이 황동측을 향하게 되어, 길이(λ)가 줄어든다는 사실을 밝혀냈다. Fig. 6(b)는 본 저자가

행한 실험내용의 일부인데, 1 mmΦ Cu wire에 Ni 도금을 한 후에 1060 K에서 135시간동안 확산열처리를 행했을 때의 Kirkendall void의 생성양상을 나타낸 것이다. Ni보다는 Cu가 용점이 낮은 효과 때문에 동일한 확산온도라 하더라도 Ni방향으로의 Cu의 확산이 더 빨라서 Cu측에 많은 void가 생성되었음을 알 수 있다.

2.4. 반응확산(Reaction diffusion)또는 다상확산(Multiphasediffusion)

보통 2원계 상태도에서 알 수 있듯이, A/B 확산쌍을 열처리 하는 동안 원자의 상호확산에 의해 계면에서 완전고용체가 형성되지 않고 반응에 의해 중간상도 형성되는 경우에 이를 반응확산 또는 다상확산 이라고 한다. 실제로 이러한 개념은 확산접합, 반응소결, 표면처리 및 각종 확산반응공정 등에 많이 응용된다.

반응확산의 실험은 A금속과 B금속을 경면 연마한 후 확산 열접합을 하여 확산쌍을 만든 후 소정의 온도에서 열처리한 후 A/B 계면 근방에서 EDX 또는 EPMA에 의해 농도분석(Fig. 5)을 하여 반응상의 종류 및 상의 성장 속도 등을 고찰하 것이다. Fig. 7에는 고용체 및 금속간화합물(A_xB_y; 화학양론적 조성)을 하나밖에 포함하지 않는 임의의 상태도 (a)와 확산열처리 한 후 농도분석의 한 예(b)를 나타낸 것이다.

확산이 임의의 온도(T₀)에서 등온적으로 이루어 질 때 상태도에서 보듯이 A측에는 고용체상, B측에는 β고용체상이 나타나고 더욱 확산이 진행되면 α상과 β상 사이에 중간상인 θ(A_xB_y)상이 형성되게 된다. 이 경우 α+θ와 β+θ의 2상공존영역은 확산쌍 중에 나타나지 않음에 주의해야 한다. 이때의 2상영역은 확산쌍 중에 2개의 미시적인 계면으로 되어 버렸다고 생각해도 좋으나 상률(Phase rule)을 적용함으로써 간단히 이해 할 수가 있다. 즉 자유도 F = C - P + 2(C는 독립성분의 수, P는 공존하는 상의 수)의 식으로부터 등온, 등압(1atm) 상태에서의 조건에서는 F = C - P로 되므로 이식에 C = 2, P = 2를 적용하면 F = 0로 된다. 즉 모든 2상 공존영역은 계의 유일한 독립변수인 거리 x축을 따라서 나타나지 않는다는 것을 의미한다. 이를 농도분포 곡선으로

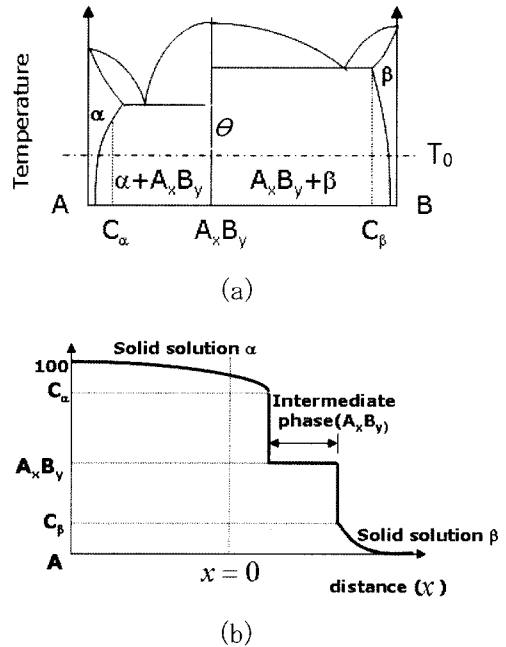
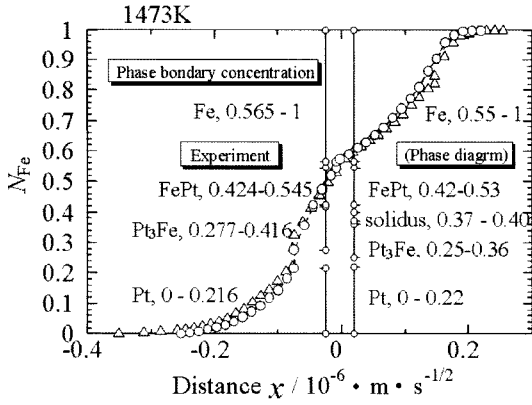


Fig. 7. Schematic diagram to illustrate the growth process of the A_xB_y chemical compound layer at the interface between mutually insoluble elementary substances A and B, (a) Equilibrium binary phase diagram A-B (b) Concentration profile.

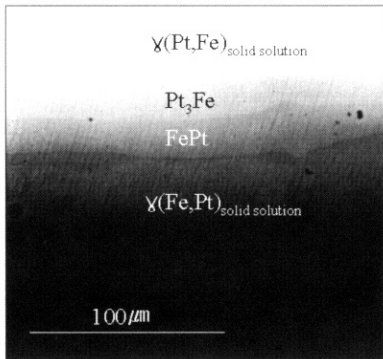
부터 보면, 2상 공존영역은 나타나지 않고 단지 중간상의 양쪽 계면에서의 농도의 급격한 불연속적인 변화를 보임을 알 수 있다. 이러한 다상확산의 일반적인 Kinetics는 계면을 가로지르는 원자의 확산 및 계면에서의 반응에 의해 지배된다. 초기의 매우 얇은 층이 형성될 때는 확산과정이 매우 빨라서 계면반응율속(Interface-reaction controlled process)으로 되나, 반응이 진행됨에 따라 층의 두께는 점점 증가하게 되어 그때 반응하려는 확산원자들의 확산은 더 많은 시간을 필요로 하게 된다. 따라서 결국은 확산율속과정(Diffusion controlled process)이 전Kinetics를 결정하게 된다. 전 과정이 확산율속일 때, 2원계에서의 중간상의 성장은 보통 아래와 같은 포물선 법칙(Parabolic growth law)에 따른다.

$$(\lambda_\beta)^2 = 2k_\beta \cdot t \tag{9}$$

여기서, λ_β는 중간상 β의 두께이고 k_β는 성장속도 상수(Growth constants), t는 시간이다. 또한 Kidson은 k_β의 물리적인 의미를 고찰할 수 있는 식[19]을



(a)



(b)

Fig. 8. Concentration-Distance curve for Fe/Pt multiphase diffusion couple at 1473K. Phase boundary concentration obtained experimentally are also shown together with those shown in latest phase diagram, (a)concentration profile (b) SEM micrograph.

제안하였으며 다상확산을 해석하는데 널리 이용되고 있다.

Fig. 8은 Fe/Pt 확산쌍의 1473 K에서 10시간 어닐링시 생성상의 예를 나타낸 본인의 연구결과[20]로서 평형상태도상의 상들이 전부 존재함을 확인했으며 \bar{D} 값도 측정되었다. Fe-Pt 합금계는 차세대 수직자기 기록매체재료 및 연료전지의 내부식성 촉매제로서의 응용이 기대되어 현재 연구개발이 한창이다[21-23].

Kidson의 식에 따라서 다상확산의 Kinetics를 고찰하는 경우에도 속도상수 k_p 의 의미는 복잡해서 해석하기가 어려운 경우가 많다. k_p 는 성장상들의 확산계수 뿐만 아니라 생성상들의 끝단에서의 확산계수, 중간상들의 양쪽계면에서의 농도구배, 각 상들의 고

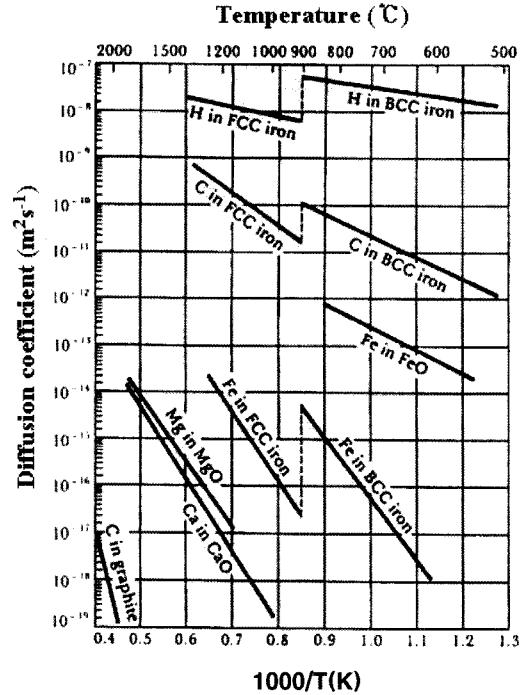


Fig. 9. The diffusion coefficient D as a function of reciprocal temperature for several metals and ceramics. In this Arrhenius plot, D represents the rate of the diffusion process.

용한도(보통 온도에 의존) 및 성장상에서의 입계, 상 경계를 통한 단범위확산(Short circuit diffusion)등에 의존하게 된다. 실제로 다상확산의 경우에, 어떤 상들이 생성되고 어떠한 어떤상들이 소멸해 가는지의 중간상들의 제어를 위한 이론적인 예측이나, 각 상들이 어떠한 성장속도식을 따르는지, 평형상태도상에 존재하는 상임에도 불구하고 왜 확산쌍중에는 나타나지 않는지, 또한 중간상의성장속도로 부터 구한 활성화에너지(Activation energy)와 상호확산을 위한 활성화에너지의 차이가 무엇을 의미하는지 등에 관한 내용은 아직도 풀어내지 못한 이 분야에서의 중요한 숙제로 남아있다.

2.5. 확산계수의 온도 의존성(Arrhenius plot)

금속이나 그 합금의 확산계수(diffusion coefficient)를 여러 온도로 측정할 경우, Fig. 9에서 보는 것과 같이 세로축을 확산계수($\ln D$)로 하고, 가로축에 확산 온도의 절대온도의 역수를 취하게 되면 일반적으로 직선관계식을 만족하게 된다. 이러한 관계를 Arrhe-

nius 식이라 불리며, 확산이 활성화에너지의 대소에 의해 율속됨을 이로부터 알 수 있다. 온도의존성이 Arrhenius 관계를 보이는 경우에는 식 (10)이 성립 된다.

$$D = D_0 e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (10)$$

여기서 R은 기체상수값(gas constant)이고, D_0 는 확산진동수인자(frequency factor)이라 부르며, Q를 확산을 위한 활성화에너지(activation energy for diffusion)라 한다.

$\ln D$ 와 $1/T$ 의 그래프에서는 식(11)에서 알 수 있듯이 직선의 기울기가 $-Q/R$ 이 되고 $1/T$ 이 0에 상당하는 절편 값이 D_0 가 된다. 그러나 실제의 경우는 상용대수의 그래프에 plot하므로

$$\log D = \log D_0 - \frac{Q}{2.3RT} \quad (11)$$

와 같은 관계식이 되고 이 직선의 기울기는 $-Q/2.3R$ 이 된다. 이 관계로부터 활성화에너지 Q를 구 한다.

일반적으로 Arrhenius plot에서 가장 중요하게 작용하는 요인인 온도가 올라가면 결정내 원자의 열진동 진폭을 크게 하고 이로 인해 공격자점이 존재하는 비율도 커지므로 공격자점 옆의 열진동하고 있는 또 다른 원자가 어느 기회에 공격자점에 침입하는 현상이 일어날 수도 있다. 그러면 침입한 원자의 원 위치가 새로운 공격자점이 되기도 한다. 이처럼 고체 상태의 금속도 고온도가 되면 그 내부에서 원자의 이동이 끊임없이 전진 또는 후퇴하는 양상을 띄고 있어 이론 계산상의 원자 이동에 의한 확산계수값과 실제 실험에 의한 값이 차이가 나게 된다.

Fig. 9에서 알 수 있는 다른 중요한 사실은, BCC-Fe 중의 원자가 확산계수가 FCC-Fe에서의 경우보다 확산계수가 큼을 알 수 있는데 이는 BCC는 FCC구조보다 원자 충전율이 조밀하지 않으므로 원자의 이동이 쉬워 확산이 빠르기 때문이다. 또한, 같은 구조인 경우에 원자 반경이 작은 순서(Fe → C → H)로 확산계수가 큼을 알 수 있다.

이상 금반의 기술해설에서는 현장기술자 및 재료계 학생들을 위해 열처리기의 기본과정을 이해하는데 도움

을 주고자 확산의 기초 개념 내용을 소개하였다. 다음의 후편에서는 좀 더 응용성이 높은 내용으로 소개하고자 한다.

참고문헌

1. G. R. Speich, J. A. Gula and R. M. Fisher: *Electron Microprobe* (Wiley, New York 1966) 525.
2. M. S. Anand and R. P. Agarwala: *J. Appl. Phys.*, Vol. 37 (1966) 4248.
3. S. J. Rothman, N. L. Peterson, C. M. Walter and L. J. Nowicki: *J. Appl. Phys.*, Vol. 39 (1968) 5041.
4. V. A. Lazarev and V. M. Golikov: *Fiz. Met. Metalloved.* Vol. 31 (1971) 885.
5. G. Salje and M. Feller-Kniepmeier: *J. Appl. Phys.*, Vol. 48 (1977) 5041.
6. C. G. Lee, K. T. Youn, H. Y. Cho, Y. I. Lee, D. S. Yoo and T. Shimozaki: *Defect and Diffusion Forum*, Vol. 194-199 (2001) 109.
7. C. G. Lee, J. H. Lee, B. S. Lee, Y. I. Lee, T. Shimozaki and T. Okino: *Metals Materials And Processes*, Vol. 237-240 (2003) 266.
8. C. G. Lee, K. T. Youn, H. H. Cho, Y. I. Lee, D. S. Yoo and T. Shimozaki: *Defect and diffusion Forum*, Vol. 194-199 (2001) 109.
9. C. G. Lee, K. T. Youn, Y. I. Lee, D. S. Yoo and T. Shimozaki: *Defect and diffusion Forum*, Vol. 194-199 (2001) 79.
10. C. G. Lee, K. T. Youn, and Y. I. Lee: *Metals Materials And Processes*, Vol. 15, No. 3-4 (2004) 343.
11. Prof. 平野賢 : *日本材料科學會*, Vol. 13 No. 3 (1976) 22.
12. H. Bakker, H. P. Bonzel, C. M. Bruff, M. A. Dayananda, W. Gust, J. Horvth, I. Kaur, G. V. Kidson, A. D. Le Claire, H. Mehre, G. E. Murch, G. Neumann, N. Stolica, N. A. Stolwijk: *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, Vol. 26, Springer-Verlag berlin Heidelberg, (1990).
13. R. T. P. Whipple : *Phil. Mag.*, Vol. 45 (1954) 1225.
14. T. Suzuoka: *Trans. Jpn. Int. Metall.*, Vol. 2 (1961) 25.
15. Chan-Gyu Lee, Yoshiaki Iijima, Tatsuhiko Hiratani and Ken-ichi Hirano: *Materials Transactions, JIM*, Vol. 31, No. 4 (1990) 255.
16. Boltzmann, L.: *Ann. Physik* 53 (1894) 960.
17. C. Matano, *Japan. Phys.*, 8 (1933) 109.
18. A. Smigelskas and E. Kirkendall: *Trans. AIME*, 171 (1947) 130.
19. KIDSON (G. V.): *J. Nuclear Materials* 3 (1961) 21.
20. C. G. Lee, R. Nakamura, T. Shimozaki and T. Okino:

- Defect and diffusion Forum, Vol. 237-240 (2005) 426.
21. S. Anders, M. F. Toney, T. Thomson, R. F. Farrow, J. -U. Thiele, B. D. Terris, S. Sun, and C. B. Murray: J. Appl. Phys., Vol. 93 (2003) 6299.
22. Ning Li, Bruce M. Lairson, Oh-Hun Kwon: J. Magn. Mater. 205 (1999) 1.
23. Jonathan J. Mallett, William F. Egelhoff Jr, and Thomas P. Moffat: Materials Science and Engineering Laboratory, NIST, (2004) 40.