

제 5 장 확산



위 쪽 사진은 표면 경화된 철강 기어이다. 외부 표면은 고온 열처리에 의해 주위 분위기의 탄소가 확산되어 강화되었다. 사진에서 강화층은 절단된 기어의 단면 외각에 어두운 부분으로 보인다. 탄소 함량의 증가는 표면을 강화하고(10.7절 참조), 기어의 내마모성을 증가시킨다. 또한 잔류 압축 응력이 생성되어 사용 중에 피로에 의한 파괴 내성을 향상시킨다.

표면 경화된 철강 기어는 중간 그림에서 보는 것과 같은 자동차의 변속기에 사용된다. (위 : courtesy of Surface Division Midland-Ross; 중앙 : courtesy Ford Motor Company; 아래 : © BRIAN KERSEY/UPI/ Landov LLC; bottom inset : © iStockphoto)



왜 확산을 연구하는가?

모든 종류의 재료는 특성을 개선하기 위해 보통 열처리를 수행한다. 열처리 동안 생기는 현상은 거의 언제나 원자 확산을 수반한다. 종종 확산 속도를 증가시키거나 낮추는 것이 필요하다. 일반적으로 확산 수식과 적절한 확산 계수를 이용하여, 요구되는 열처리 온도, 시간, 냉각 속도를 계산할 수 있다. 139쪽의 철강 기어는 표면 경화되었다(8,10절 참조). 즉, 외부 표면층에 다양한 탄소나 질소를 확산시켜, 경도와 피로에 의한 파괴 내성을 증가시켰다.

공정/구조/성질/성능의 관계에서 결정 구조의 구조를 공부하는 이유는 다음과 같다.

- 고온에서 진행되는 확산 공정에 의해 규소 반도체에 불순물을 주입할 수 있다. 이때 확산 상수에 대한 시간과 온도의 영향을 이해하는 것이 필요하다.
- 철강의 열처리나 기계적 특성 향상에서 확산은 매우 중요하다.

학습목표

이 장을 학습한 후에는 다음 내용을 숙지할 수 있어야 한다.

1. 두 원자 확산의 메커니즘의 명명과 분석
2. 정상 상태 확산과 비정상 상태 확산의 구별
3. (a) Fick의 1법칙과 2법칙의 식 유도의 기술과 모든 변수의 정의, (b) 이 식들이 각각 적용되는 확산의 종류
4. 표면에서 확산 시편의 농도가 일정할 때 반무한대 고체에서 확산 Fick의 2법칙의 풀이. 이 식에서 모든 변수의 정의
5. 확산 상수가 주어질 때, 특정한 온도에서 어떤 재료의 확산 계수 계산

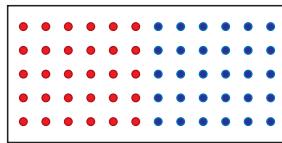
5.1 서론

재료를 가공하는 데서 중요한 많은 반응이나 공정들은, 특정한 고상(통상적으로 미세구조 수준) 내, 또는 액상, 기상, 다른 고상으로부터의 질량 이동에 의존하고 있다. 이것은 확산 원자 이동에 의한 물질의 유동 현상인 **확산**(diffusion)에 의해 이루어진다. 이 장에서는 확산에서 일어나는 원자 기구, 확산의 수학적 해석, 온도와 확산 원자의 종류에 따른 확산 속도에 대해 설명하고자 한다.

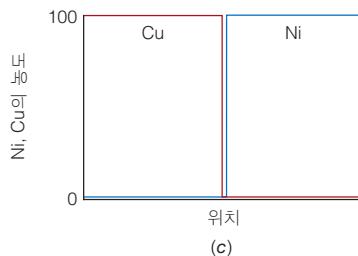
그림 5.1의 구리와 니켈과 같이, 확산 현상은 서로 다른 금속이 접합되어 있는 확산쌍 (diffusion couple)에 의해 설명될 수 있다. 그림에서는 원자 위치와 계면을 통한 농도 분포를 도식적으로 표현하였다. 이 확산쌍은 고온에서(그러나 용융 온도 이하의 온도) 장기간 동안 가열하였다가 실온으로 냉각되었다. 이러한 시편을 화학적으로 분석하면 그림 5.2와 같이 나타낼 수 있을 것이다. 즉, 확산쌍의 두 끝 부위의 순수 구리와 니켈 사이에는 합금된 영역이 존재한다. 두 금속의 농도는 그림 5.2c에서처럼 위치에 따라 다를 것이다. 이 결과는 구리 원자가 니켈 금속으로, 니켈 원자는 구리 금속으로 이동하였거나 확산되었음을 나타낸다. 금속 원자가 서로의 금속으로 확산되는 현상을 **상호 확산** 불순물 확산 (interdiffusion) 또는 **불순물 확산**(impurity diffusion)이라 한다.



(a)



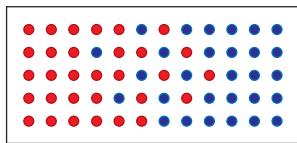
(b)



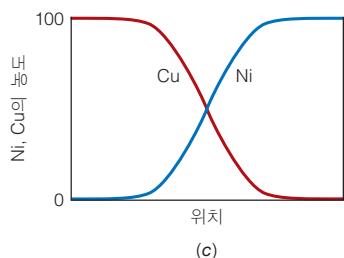
(c)



(a)



(b)



(c)

그림 5.1 (a) 고온 열처리 전의 구리-니켈의 확산쌍, (b) 확산쌍 Cu(빨간 원), Ni(파란 원)의 원자 위치, (c) 확산쌍을 통한 구리와 니켈의 농도 분포

그림 5.2 (a) 고온 열처리 후의 구리-니켈의 확산쌍. 합금화된 확산 영역을 나타냄, (b) 확산쌍 내의 Cu(빨간 원), Ni(파란 원)의 원자 위치, (c) 확산쌍을 통한 구리와 니켈의 농도 분포

상호 확산은 Cu–Ni 화산쌍의 경우처럼 시간에 따른 농도 변화에 의해 거시적으로 식별된다. 이때 원자들의 순표류(net drift) 혹은 순이동(net transport)은 고농도에서 저농도 영역으로 일어난다. 확산은 순수 금속에서도 일어난다. 그러나 이때의 모든 원자의 자기 확산 위치 변환은 같은 형태이다. 이것을 **자기 확산**(self-diffusion)이라고 한다. 물론 자기 확산은 조성의 변화가 없으므로 일반적으로 관찰되지 않는다.

5.2 확산 기구

원자 차원에서 볼 때, 확산은 격자점에서 격자점으로 한 단계씩 이동한다. 실제로 고체 재료 내의 원자는 끊임없는 운동을 하며 신속히 위치 이동을 한다. 원자가 이러한 이동을 하기 위해서는 다음의 두 가지 조건이 충족되어야만 한다. (1) 인접한 자리가 비어 있어야 하며, (2) 원자는 주위 원자와의 결합력을 끊을 수 있고 이동시에 발생하는 격자 변형을 뛰어넘을 수 있는 충분한 에너지를 가지고 있어야만 한다. 이러한 에너지의 근원은 진동 에너지이다(4.8절). 어느 특정 온도에서 전체 원자의 극히 일부분의 원자만이 이러한 확산 이동을 할 수 있고, 그 비율은 온도가 증가함에 따라 증가한다.

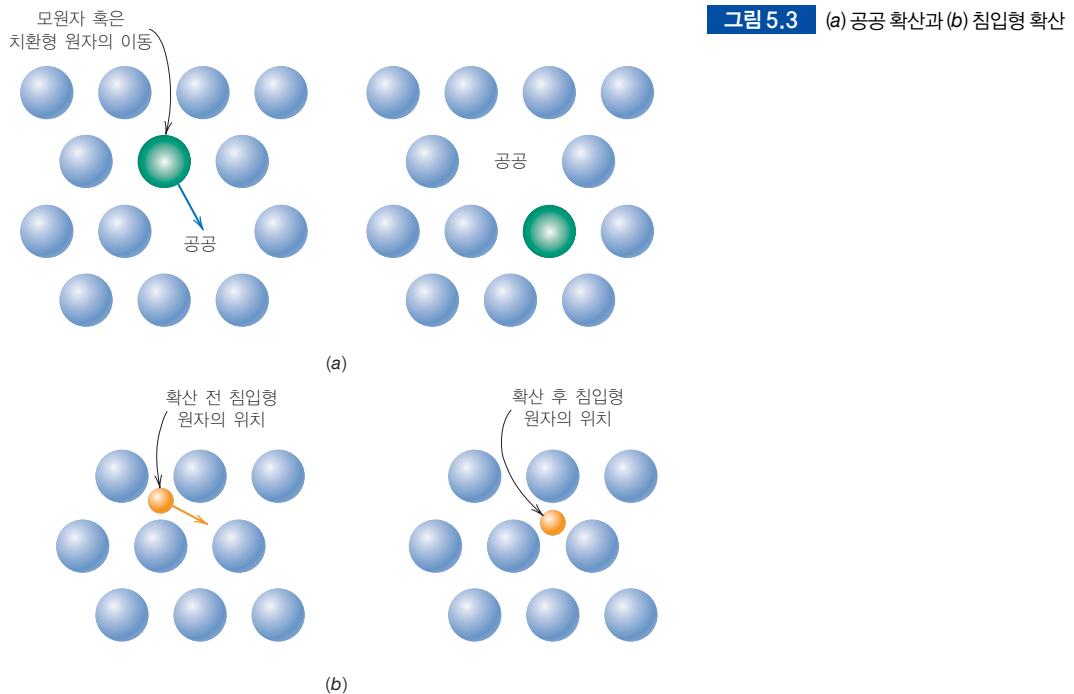
이러한 원자 운동에 대한 몇 가지 모델이 있으며, 다음의 두 가지는 금속에서 주로 볼 수 있는 확산 기구이다.

공공 확산

확산 기구의 하나는 그림 5.3a에서처럼, 원자가 정상 격자 위치에서 이웃한 빈 격자점 위치 또는 공공으로 교환되는 것이다. 이 기구를 **공공 확산**(vacancy diffusion)이라고 한다. 물론 이 과정에서는 공공이 존재하여야 하며, 얼마나 많은 공공 확산이 일어나느냐 하는 것은 공공의 개수에 의해 결정된다. 상당한 농도의 공공이 고온의 금속에 존재한다 (4.2절). 확산 원자와 공공이 서로 위치를 교환하므로, 한 방향으로의 원자 확산은 그 반대 방향으로의 공공의 이동을 수반한다. 자기 확산과 상호 확산은 모두 이러한 기구에 의해서 일어난다. 상호 확산의 경우에는 불순물 원자가 모원자를 치환해야만 한다.

침입형 확산

확산의 두 번째 경우는, 원자가 하나의 침입형 위치에서 이웃에 비어 있는 침입형 위치로 이동함으로써 일어난다. 이러한 기구는 수소, 탄소, 질소, 산소 등과 같이 침입형 공간에 들어갈 정도로 충분히 작은 불순물 원자의 상호 확산에서 발견된다. 모원자 또는



치환형 불순물 원자는 좀처럼 침입형을 형성하지 않으며, 일반적으로 이러한 기구를 통해 확산되지 않는다. 이러한 확산 현상을 **침입형 확산**(interstitial diffusion)이라 한다(그림 5.3b).

대부분의 금속 합금에서, 침입형 확산이 공공 확산보다 더 빨리 일어난다. 이것은 침입형 원자가 더 작고 유동적이기 때문이다. 또한 공공보다 비어 있는 침입형 위치가 더 많기 때문이다. 따라서 침입형 원자가 이동할 확률은 공공 확산의 경우보다 크다.

5.3 정상 상태 확산

확산은 시간에 의존하는 과정이다. 즉, 거시적 의미에서 한 원소가 다른 원소 내로 이동하는 양은 시간의 함수라는 의미이다. 우리는 때때로 얼마나 확산이 빨리 일어나며 또는 질량 전달 속도가 어느 정도인지를 알 필요가 있다. 이러한 속도는 주로 단위시간당 고 확산 유량 체의 단위면적을 통과하는 질량(또는 이에 상당한 원자의 개수) M 으로 정의되는 확산 유량(diffusion flux) J 로 표현된다. 수학적으로는 다음과 같다.

확산 유량의 정의

$$J = \frac{M}{At} \quad (5.1a)$$

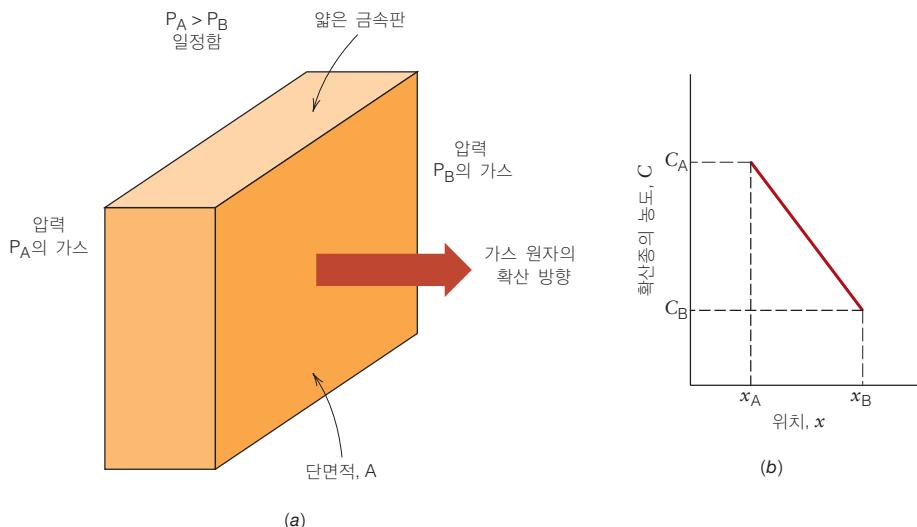


그림 5.4 (a) 얇은 판을 통한 정상 상태 확산, (b) (a) 확산에서의 선형적인 농도 구배

여기서, A 는 확산이 일어나는 단면적이며, t 는 경과 시간이다. 또 미분식으로 표현하면 다음과 같다.

$$J = \frac{1}{A} \frac{dM}{dt} \quad (5.1b)$$

J 의 단위는 초당 제곱미터당 킬로그램 또는 원자수이다($\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$ 또는 $\text{atoms}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$).

정상 상태 확산 만일 확산 유량이 시간에 따라 변하지 않는다면, 정상 상태가 존재한다. **정상 상태 확산**(steady-state diffusion)의 한 가지 예는 판재의 양쪽 표면에 확산종(diffusing species)의 원자 농도(또는 압력)가 일정 상태로 유지되면서 금속 판재를 통과하는 기체 원자의 확산이다. 이것이 그림 5.4a에 나타나 있다.

농도 분포 농도 C 가 고체 내의 위치(또는 거리) x 에 대해 그려질 때, 이 그래프를 **농도 분포** (**concentration profile**)라고 하며, 이 곡선에서 각 점에서의 기울기를 **농도 구배** (**concentration gradient**)라고 한다.

$$\text{농도 구배} = \frac{dC}{dx} \quad (5.2a)$$

만약 농도 분포를 그림 5.4b에 나타낸 것처럼 선형적이라고 가정하면,

$$\text{농도 구배} = \frac{\Delta C}{\Delta x} = \frac{C_A - C_B}{x_A - x_B} \quad (5.2b)$$

확산 문제에서, 농도를 고체의 단위 부피당 확산종의 질량으로 표현하는 것이 가장 편리하다(kg/m^3 또는 g/cm^3).¹⁾

단일 방향(x)으로의 정상 상태 확산식은 비교적 간단하며, 다음과 같이 유량은 농도 구배에 비례한다.

Fick의 제1법칙—정
상 상태 확산의 1차
원 확산 유량

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad (5.3)$$

확산 계수 비례 상수 D 는 m^2/sec 로 표기되며, 이를 **확산 계수**(diffusion coefficient)라고 한다. 위의 식에서 음의 부호는 확산이 농도 구배가 내려가는 쪽으로 진행됨을 의미한다. 식 (5.3)을 Fick의 제1법칙 Fick의 제1법칙이라 한다.

구동력 종종 **구동력**(driving force)이라는 용어가 반응을 일으키려는 힘을 의미하는 데 사용된다. 확산 반응에 있어 몇 개의 그러한 힘이 가능할 수 있다. 그러나 확산이 식 (5.3)을 따르고 있을 때는 확산의 구동력은 농도 구배이다.

정상 상태 확산의 실제적인 예는 수소 기체의 정제에서 볼 수 있다. 얇은 팔라듐 금속 박판의 한쪽 면이 수소, 질소, 산소, 수증기의 혼합 기체 상태에 노출될 때, 오직 수소만이 일정한 낮은 압력을 유지하고 있는 박판의 반대편으로 선택적으로 확산된다.

예제 5.1 EXAMPLE PROBLEM

확산 유량의 계산

700°C (973K)의 온도에서 철 판재의 한쪽 면은 침탄(carburizing) 분위기 하에 있고, 다른 한쪽 면은 탈탄(decarburizing) 분위기 하에 있다. 만약 정상 상태를 이루고 있고 침탄 표면으로부터 5와 10 mm (5×10^{-3} 과 10^{-2} m) 위치의 농도가 각각 1.2와 0.8 kg/m^3 일 때, 판재를 통과하는 탄소의 확산 유량을 계산하여라. 확산 계수는 700°C에서 $3 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ 라고 하자.

풀이

확산 유량을 계산하기 위해 Fick의 제1법칙[식 (5.3)]을 이용하여 위의 값을 대입하면,

$$\begin{aligned} J &= -D \frac{C_A - C_B}{x_A - x_B} = -(3 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}) \frac{(1.2 - 0.8) \text{ kg}/\text{m}^3}{(5 \times 10^{-3} - 10^{-2}) \text{ m}} \\ &= 2.4 \times 10^{-9} \text{ kg}/\text{m}^2 \cdot \text{s} \end{aligned}$$

1) 무게비에서 단위 부피당 질량(kg/m^3)으로의 농도 변환은 식 (4.9)를 사용한다.

5.4 비정상 상태 확산

실제로 대부분의 확산은 비정상 상태 확산(nonsteady-state diffusion)이다. 즉, 고체 내의 각 점에서 확산 유량과 농도 구배는 시간에 따라 변하며, 확산 원자의 순축적(net accumulation)과 순소모(net depletion)가 생기게 된다. 이것을 그림 5.5에 나타낸 3개의 다른 확산 시간에서의 농도 분포에서 볼 수 있다. 이러한 비정상 상태에서는 더 이상 Fick의 제2법칙 (5.3)을 이용할 수 없다. 대신 Fick의 제2법칙이라는 편미분 방정식을 이용한다.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (5.4a)$$

만약 확산 계수가 조성에 무관하다면(이는 각 확산 조건에서 명확히 확인해야 한다), 식 (5.4a)는 다음과 같이 간략하게 된다.

Fick의 제2법칙—1
차원 비정상 상태
확산식

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (5.4b)$$

물리적으로 의미 있는 경계 조건(boundary condition)이 주어졌을 때, 이런 미분 방정식의 해(위치와 시간에 관한 농도)를 풀 수 있다. 이러한 해들이 Crank, Carslaw와 Jaeger에 의해 작성되었다(참고문헌 참조).

실제로 중요한 하나의 해는, 표면 농도가 일정하게 유지되는 반무한대 고체(semi-infinite solid)²⁾의 경우이다. 주로 확산종은 기상(gas phase)이며, 일정 상태의 분압(partial pressure)을 유지하고 있다. 이외에 다음과 같은 가정을 세운다.

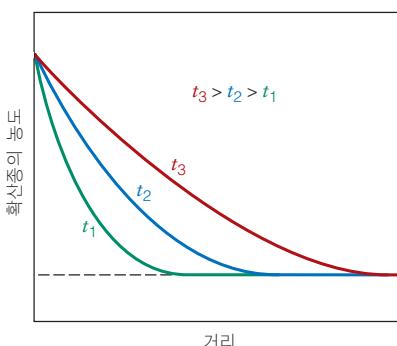


그림 5.5 t_1, t_2, t_3 시간에서의 비정상 상태 확산의 농도 분포

2) 확산이 일어나는 시간 동안 확산 원자가 고체 막대기의 끝으로 전혀 확산할 수 없다면 그 고체 막대기는 반무한하다고 생각한다. $l > 10\sqrt{Dt}$ 일 때 길이 l 의 막대기는 반무한하다고 생각한다.

1. 확산 전, 고체 내의 확산 용질 원자는 C_0 의 농도 상태로 균일하게 분포되어 있다.
2. 표면에서 x 의 값은 0이며, 고체 속으로 들어감에 따라 증가한다.
3. 확산이 시작되기 직전의 시간은 0이 된다.

이들 경계 조건은 다음과 같다.

$$t = 0 \text{ 일 때, } C = C_0 \quad (0 \leq x \leq \infty)$$

$$t > 0 \text{ 일 때, } C = C_s \text{ (일정한 표면 농도)} \quad (x = 0)$$

$$C = C_0 \quad (x = \infty)$$

식 (5.4b)에 이들 경계 조건을 적용하면 다음과 같은 해를 구할 수 있다.

반무한 고체에서 일정한 표면 농도를 가정한 Fick의 제2법칙의 해

$$\frac{C_x - C_0}{C_s - C_0} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (5.5)$$

여기서, C_x 는 t 시간 후 깊이 x 에서의 농도를 나타내며, $\operatorname{erf}(x/2\sqrt{Dt})$ 는 Gaussian 오차 함수이며,³⁾ $x/2\sqrt{Dt}$ 값에 대한 수학적인 표가 주어진다. 표 5.1은 오차 함수의 일부이다. 식 (5.5)에 나타난 농도 변수들을 그림 5.6의 특정 시간에서의 농도 분포 그림에 표시하였

표 5.1 오차 함수표

z	$\operatorname{erf}(z)$	z	$\operatorname{erf}(z)$	z	$\operatorname{erf}(z)$
0	0	0.55	0.5633	1.3	0.9340
0.025	0.0282	0.60	0.6039	1.4	0.9523
0.05	0.0564	0.65	0.6420	1.5	0.9661
0.10	0.1125	0.70	0.6778	1.6	0.9763
0.15	0.1680	0.75	0.7112	1.7	0.9838
0.20	0.2227	0.80	0.7421	1.8	0.9891
0.25	0.2763	0.85	0.7707	1.9	0.9928
0.30	0.3286	0.90	0.7970	2.0	0.9953
0.35	0.3794	0.95	0.8209	2.2	0.9981
0.40	0.4284	1.0	0.8427	2.4	0.9993
0.45	0.4755	1.1	0.8802	2.6	0.9998
0.50	0.5205	1.2	0.9103	2.8	0.9999

3) 이러한 Gaussian 오차 함수는 다음과 같이 정의된다.

$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-y^2} dy$$

여기서 $x/2\sqrt{Dt}$ 변수 z 로 치환되었다.

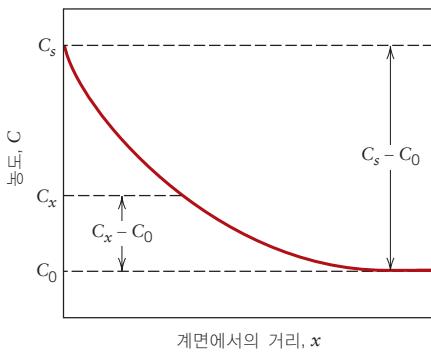


그림 5.6 비정상 상태 확산의 농도 분포와 식 (5.5)에서의 농도 변수

다. 따라서 식 (5.5)는 농도, 위치, 시간 사이의 관계를 나타내는 식이다. 이 식을 이용하여 우리가 C_0 , C_s 와 D 의 값을 알고 있다면, C_x 를 임의의 시간, 위치에서 무차원 (dimensionless) 변수 x/\sqrt{Dt} 의 함수로 나타낼 수 있다.

합금 내에서 특정한 용질의 농도 C_1 을 가정하면, 식 (5.5)의 왼쪽 항은 다음과 같이 된다.

$$\frac{C_1 - C_0}{C_s - C_0} = \text{상수}$$

이러한 경우에 오른쪽 항 또한 상수이고, 따라서

$$\frac{x}{2\sqrt{Dt}} = \text{상수} \quad (5.6a)$$

또는

$$\frac{x^2}{Dt} = \text{상수} \quad (5.6b)$$

이러한 기본적인 관계를 이용해서 예제 5.3을 풀 수 있다.

예제 5.2 EXAMPLE PROBLEM

비정상 상태 확산 시간의 계산 I

어떤 응용에서, 철강(철-탄소 합금)의 표면을 내부보다 강화시킬 필요성이 있다. 이를 위한 한 가지 방법은 탄소의 표면 농도를 증가시키는 침탄(carburizing) 공정이다. 이것은 메탄(CH_4)과 같은 탄화수소 기체 분위기 하의 고온에 철강 시편을 노출시키는 것이다.

철강 합금이 침탄 전에 0.25 wt%의 균일한 탄소 농도를 갖고, 합금을 950°C (1223K)

의 온도에서 공정을 진행한다고 가정하자. 만약 표면에서 탄소 농도가 1.20 wt% 상태를 유지한다면 표면으로부터 0.5 mm되는 위치에 0.80 wt% 탄소 농도를 이루기 위해서는 얼마 동안 침탄해야 하는가? 이 온도에서 철 내의 탄소의 확산 계수는 $1.6 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ 이고, 강 조각은 반무한(semi-infinite)하다고 가정한다.

풀이

표면 조성이 일정하게 유지되는 비정상 상태 확산이므로 식 (5.5)를 이용한다. 시간 t 를 제외한 모든 변수값이 다음과 같이 주어진다.

$$C_0 = 0.25 \text{ wt\% C}$$

$$C_s = 1.20 \text{ wt\% C}$$

$$C_x = 0.80 \text{ wt\% C}$$

$$x = 0.50 \text{ mm} = 5 \times 10^{-4} \text{ m}$$

$$D = 1.6 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$$

따라서

$$\frac{C_x - C_0}{C_s - C_0} = \frac{0.80 - 0.25}{1.20 - 0.25} = 1 - \operatorname{erf} \left[\frac{(5 \times 10^{-4} \text{ m})}{2\sqrt{(1.6 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s})(t)}} \right]$$

$$0.4210 = \operatorname{erf} \left(\frac{62.5 \text{ s}^{1/2}}{\sqrt{t}} \right)$$

표 5.1로부터 오차 함수 0.4210에 해당하는 z 값을 내삽법을 이용하여 구한다.

z	$\operatorname{erf}(z)$
0.35	0.3794
z	0.4210
0.40	0.4284

$$\frac{z - 0.35}{0.40 - 0.35} = \frac{0.4210 - 0.3794}{0.4284 - 0.3794}$$

또는

$$z = 0.392$$

그러므로,

$$\frac{62.5 \text{ s}^{1/2}}{\sqrt{t}} = 0.392$$

t 에 대해 풀면,

$$t = \left(\frac{62.5 \text{ s}^{1/2}}{0.392} \right)^2 = 25,400 \text{ s} = 7.1 \text{ h}$$

예제 5.3 EXAMPLE PROBLEM

비정상 상태 확산 시간의 계산 II

500°C와 600°C에서 알루미늄 내의 구리의 확산 계수는 각각 4.8×10^{-14} 와 $5.3 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ 이다. 600°C에서 10시간의 열처리시 확산 분포(Al의 특정 위치에 대한 Cu의 농도)를 500°C에서 동일하게 구현하기 위한 확산 시간을 구하여라.

풀이

이 문제는 식 (5.6b)를 이용하여 풀 수 있다. 두 온도에서 확산의 위치는 같으므로 거리 x 는 상수이다. 따라서,

$$Dt = \text{상수} \quad (5.7)$$

그러므로,

$$D_{500}t_{500} = D_{600}t_{600}$$

또는

$$t_{500} = \frac{D_{600}t_{600}}{D_{500}} = \frac{(5.3 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s})(10 \text{ h})}{4.8 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}} = 110.4 \text{ h}$$

5.5 확산에 영향을 미치는 요소

확산종

확산 계수 D 는 원자가 확산하는 속도를 나타내는 수치이다. 몇 가지 금속계에 대한 자기 확산과 상호 확산에 대한 확산 계수를 표 5.2에 수록하였다. 모재료뿐만 아니라 확산종도 확산 계수에 영향을 미친다. 예를 들어, 500°C에서 α -Fe의 자기 확산과 탄소의 상호 확산의 확산 계수는 상당히 다르며, 탄소의 상호 확산의 경우에 더 큰 D 값을 갖는다(3.0×10^{-21} 대 $2.4 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$). 이 비교는 공공을 통한 확산과 침입형 방식을 통한 확산에서의 속도 차이를 보여 주고 있다. 자기 확산은 공공 기구에 의해 일어나는 반면, 철 속의 탄소의 확산은 침입형에 의해 일어난다.

온도

온도는 확산 계수와 속도에 가장 중요한 영향을 미친다. 예를 들면, α -Fe에서 Fe가 자기 확산을 일으킬 경우 온도가 500°C에서 900°C로 증가함에 따라 확산 계수는 대략 크기의 6배(3.0×10^{-21} 에서 $1.8 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ 까지)가 증가한다(표 5.2). 확산 계수의 온도