

고압력하에서의 재료(2), 고압력하의 고체중의 확산

565 일본국 대판부 취천시 산전구 2-1
 대판대학 공학부 재료물성공학과
 山根壽己

Materials under high pressure(2), diffusion in solids under high pressure.

Toshimi Yamane

Department of materials science and engineering,
 faculty of engineering, Osaka universit
 2-1 yamada-oka, suite, osaka 565, Japan

1. 서 론

고압력하에서 고체중의 원자 확산에 관한 연구역사는 비교적 짧다. 고압력하에서 고체중의 확산연구는 1913년에 처음으로 Johson과 Adams가 보고하였고 1936년 압력하에서 이온전도에 관한 연구가 발표되었다. 금속재료에서는 1944년, Al-Cu합금중의 Al의 확산에 관한 연구가 Radavich와 Sinoluchoski로부터 발표되어 졌다. 이 논문은 7000기압하에서 확산은 약 30%정도 저하된다고 보고하였다. 현재 고압력의 기술발달과 더불어 확산계수의 압력의존성으로 부터 활성화 체적을 정확하게 구할 수 있게 되었다. 원자가 확산하기 위한 활성화 체적 ΔV 는 원자가 1개의 lattice site로 부터 최근접의 lattice site에 이동할 때의 체적변화(ΔV_m)와 원자가 이동하려고 하는 lattice site에 격자결함을 형성하는 체적변화(ΔV_f)의 합계로 나타낸다($\Delta V = \Delta V_m + \Delta V_f$). 이러한 활성화 체적의 값으로부터 고체중 원자의 확산 mechanism을 추정 할 수가 있다. 이 해설에서는 위에서 논술한 활성화 체적을 중심으로 하여 저자의 연구그룹이 발표한 Data를 중심으로 논술 하고자한다. 또 확산방정식의 해설과 확산계수의 물리적 의미, 확산계수를 구하는 방법에 대해서는 참고 문헌을 참고하기를 권하고 싶다¹⁻⁴⁾.

2. 확산의 활성화 체적.

Fig. 1⁵⁾에서 보여주는 것과 같이 확산계수(D)의 온도의존성은 Arrhenius식으로 나타낼

수 있다.

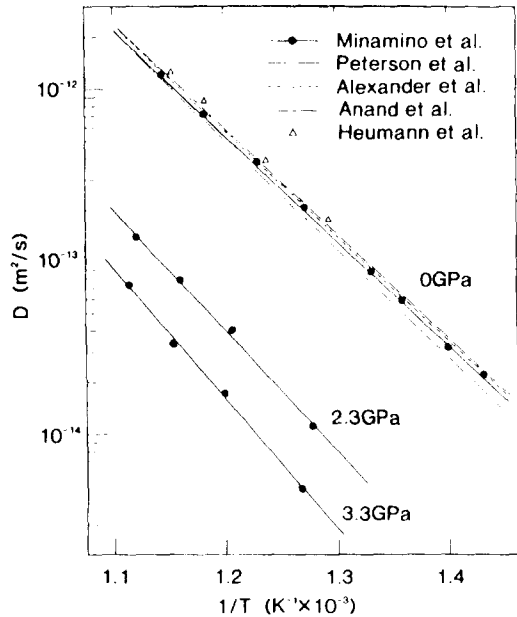


Fig. 1.⁵⁾ Temperature dependency of diffusion coefficient of Mg in α Al-Mg system at high pressure.

$$D = D_0 \exp(-Q/kT) \dots\dots\dots \textcircled{1}$$

여기서 D_0 는 진동수인자, Q 는 확산의 활성화 energy, k 는 Boltzman Constant, T 는 온도이다. 확산계수(D)는 통계역학적으로

$$D = Zfa^2\nu \exp(-\Delta G/kT) = Zfa^2\nu \exp\{-$$

$$(\Delta G_f + \Delta G_m)/kT \dots\dots\dots(2)$$

로 나타낼 수 있다⁴⁾. 여기서 Z는 배위수, f는 상호인자, a는 원자의 Jump거리, ν는 단위 시간당 원자의 열진동수, ΔGf와 ΔGm는 격자 결함(공공)의 생성과 이동에 따른 Gibbs free energy의 변화를 나타낸다. 열역학의 관계식

$$\Delta G = \Delta H + T\Delta S \text{로 부터 } D_0 \text{와 } Q \text{는 } D_0 = Zfa^2\nu \text{ EXP}(\Delta S/k), Q = \Delta H \dots\dots\dots(3)$$

로 나타낼 수 있다. 여기서 ΔH는 enthalpy의 변화, ΔS는 Entropy의 변화이다. 또 열역학의 관계 $dG = VdP - SdT$ 로 부터 확산의 활성화 체적 ΔV를 구할 수 있다. (2)식을 압력 P로 미분하면

$$\partial \ln D / \partial P = \partial \ln(Zfa^2\nu) / \partial P - \partial \{(\Delta G_f + \Delta G_m) / kT\} / \partial P \dots\dots\dots(4)$$

활성화체적 ΔV는 $(\partial \Delta G / \partial P)_T = \Delta V$ 의 관계이며

$$\Delta V = \{ \partial(\Delta G_f + \Delta G_m) / \partial P \}_T = \Delta V_f + \Delta V_m = -kT(\partial \ln D / \partial P)_T + kT \{ \partial \ln(Zfa^2\nu) / \partial P \}_T \dots\dots\dots(5)$$

로 나타낸다. 식(5)의 $kT \{ \ln(Zfa^2\nu) / P \}_T$ 항은 $-kT(\partial \ln D / \partial P)_T$ 항값의 2-3%이므로 생략할 수가 있기때문에 식(5)는

$$\Delta V = -kT(\partial \ln D / \partial P)_T \dots\dots\dots(6)$$

로 나타낼 수가 있다.

결함을 통하여 확산하는 경우 활성화 Enthalpy(활성화 Energy)ΔH, 활성화체적 ΔV는 다음과 같이

$$\Delta H = \Delta H_f + \Delta H_m, \Delta V = \Delta V_f + \Delta V_m \dots\dots\dots(7)$$

로 나타낼 수 있다.

식(7)중의 f, m는 vacancy의 형성과 결함의 이동을 의미한다. 원자가 확산할 경우, lattice site의 어떤 위치(안정한상태)에서 최근접의 lattice site중에서 결함(공공을 통하는 경우는

공공)을 가진 lattice site에 Jump할때, 매우 큰 위치 energy장벽(활성화 상태)을 통과하지 않으면 안된다. 안정한 상태와 활성화 상태의 energy차가 활성화 energy(ΔH)이고 ΔH는 결함의 형성(ΔHf)과 이동의 활성화 energy(ΔHm)를 합한 값이다. 활성화 체적(ΔV)또한 안정한 상태와 활성화 상태의 결정의 체적 차이이고, 결함의 형성체적과 이동의 활성화 체적의 합계(ΔVf+ΔVm)값이다. 결함이 생성될 때 발생하는 결정의 체적변화(ΔVf)는 결함주위에 있는 원자의 결함을 완화시킨다. 결함이 mono vacancy일 경우, ΔVf는 mono vacancy의 형성에 의해 발생하는 체적증가이다. 결함주위에 있는 원자결합의 완화가 없다면 1원자의 체적(V0)과 같은 값이 되지만, 원자결합의 완화가 있다면 공공의체적은 V0보다 적어진다. Table 1에서 보여주는 것과 같이 ΔVf는 결함의 종류와 결정구조에 따라서 다른 값을 가진다. 지금까지의 경험값에 의하면 이동의 활성화 체적(ΔVm)은 0.2V0라고 추정할 수 있다. 결함을 통한 확산에 있어서 확산의 활성화체적은 재료내의 원자의 확산 mechanism을 판단 혹은 추정하는데 중요한 값이다.

Table 1. Activation volumes for diffusion ΔV and for defect formation ΔVf. V0 is molar volume of matrix(atomic molar volume)⁵⁾.

Crystal structure	Defect	ΔVf	ΔV
fcc	Monovacancy	0.7V0	0.8V0
	Divacancy	1.0V0	1.2V0
	Interstitial	0	0.2V0
bcc	Monovacancy	0.4V0	0.6V0
	Divacancy	0.8V0	1.0V0
	Interstitial	-0.2V0	0

ΔVf: Activation volume for defect formation
 ΔV: Activation volume for formation
 V0: Atomic molar volume

3. 실험 결과

Fig1⁵⁾에서와 같이 Al-Ag계중 Ag의 상호확산계수 D,(Al-Ag계에서는 Ag농도가 0일 경우로 의심한 확산계수이기때문에 Al중의 Ag의 불순물확산계수로 간주해도 좋다.)는 어떤

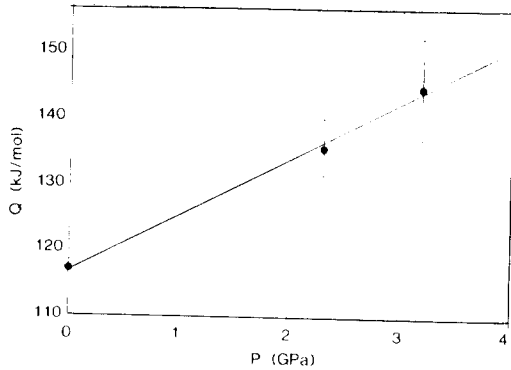


Fig. 2. Pressure dependency of activation energy for diffusion in α Al-Ag system.²⁾

고압력하에서도 Arrhenius 관계를 만족하고 있다.

고압력의 증가와 함께 확산계수는 적어지고 있다. 고압력하에서 확산계수 $D(P)$ 의 온도 의존성은

$$D(P) = D_0 \exp\left[-\frac{Q(0) + P\Delta V}{RT}\right] \\ = D(0) \exp\left[-\frac{P\Delta V}{kT}\right] \dots\dots\dots 8$$

$$Q(P) = Q(0) + P\Delta V \dots\dots\dots 9$$

로 나타낸다. 여기서 $D(0)$ 와 $Q(0)$ 는 0GPa에서의 D 와 Q 이고 $D(P)$, $Q(P)$ 는 압력(P)에서의 D 와 Q 를 나타낸다. Fig. 2의 Al-Ag계에서 확산의 활성화 Energy의 압력 의존성을 나타낸다. 활성화 Energy는 압력과 함께 증가하고, 이 현상은 식(9)와 일치한다. Fig. 2에서 보여주는 것과 같이 확산계수의 압력 의존성으로 부터 구한 활성화 체적(ΔV)은 $\Delta V = 8.4 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$ 이다. 또 Al의 체적은 $V_0 = 10.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$ 이기 때문에 $\Delta V = 0.84V_0$ 이다. 상기와 같이 식(6)을 이용하면 확산의 활성화 체적을 구할 수가 있다. Fig. 3의 Al-Mg계 중에서 fcc α 상중의 상호확산계수(D)의 압력 의존성을 보여준다. 확산계수는 압력의 증가와 함께 직선적으로 저하한다. 확산계수의 압력 의존성으로 부터 $\Delta V = 8.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$ 을 구할 수 있고²⁾ 그 값은 $\Delta V = 0.8V_0$ 이다.

Al의 self-diffusion의 확산계수와 Arrhenius의 관계에서 770K부근 온도보다 높은 온도에서 곡선으로 나타난다. 이것에 관하여 770K

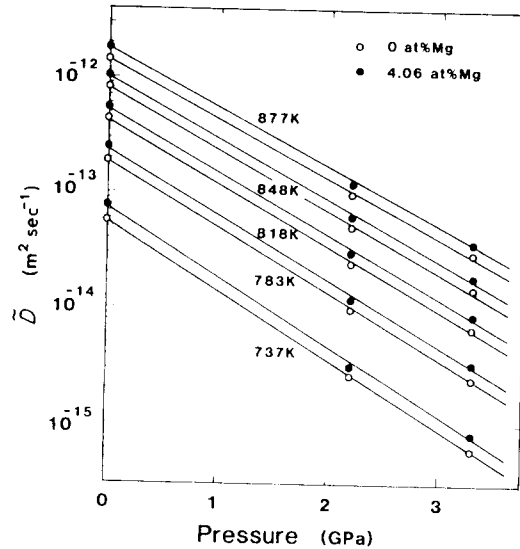


Fig. 3. Temperature dependency of interdiffusion coefficient in α Al-Mg system.²⁾

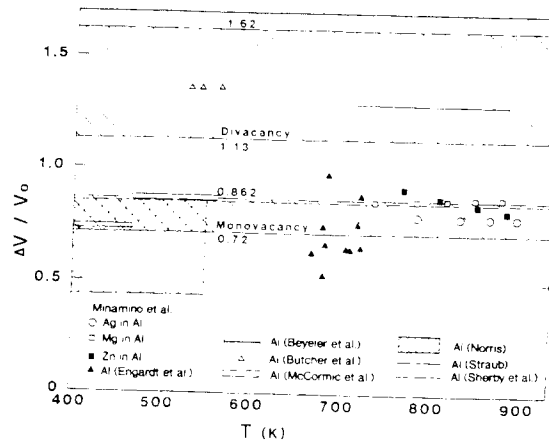


Fig. 4. Temperature dependency of activation volume for diffusion in aluminum.³⁾

보다 저온에서는 monovacancy에 의한 확산 mechanism이고, 770K보다 고온에서는 divacancy가 확산에 기여한다고 하는 김해와³⁾ Arrhenius의 관계는 직선이며 divacancy는 확산에 기여하지 않는다"고 하는 만대의신이 있다. 더우기 Al중의 불순물 확산에서는 "Arrhenius의 관계에 곡선은 존재하지 않는다."고 하는 연구 보고¹⁰⁾도 있다. 확산 mechanism을 판단할¹⁵⁾때 기준으로 할 수 있는 활성화 체적을 Fig. 4³⁾에 나타냈다. Al의 ΔV 는 (0.

44-1.36)V₀의 범위로서 넓게 존재한다. 고압력하의 그룹연구자 Butcher 등의 의한 Tracer확산에 의하면 1.29V₀의 값을 보여준다. dislocation의 annealing에 의한 연구와 N.M.R에 의한 확산연구에 의하면 $\Delta V(0.8-0.9)V_0$ 이고 이값은 monovacancy mechanism 범주에 속한다. 상기와 같은 불일치는 Al의 순도에도 원인이 있다. 즉 5N-6N의 고순도의 Al중에서는 divacancy mechanism의 범주에 속하는 큰 ΔV 를 보여주고 있으나 4N의 Al중의 확산의 ΔV 는 monovacancy mechanism 범주에 속하는 값을 보여준다. Al에 불순물 원자가 있으면 monovacancy가 서로 서로 결합하여 divacancy로 되는 것보다는 monovacancy는 그대로 존재하거나 혹은 monovacancy와 불순물 원자가 결합하는 경향이 강하여 이런 결과가 나타난다고 볼 수 있다. Cu중 self-diffusion의 Arrhenius의 관계에서 고온 부분에서는 약간의 곡선부분을 보여준다. 또 Cu중 self-diffusion의 $\Delta V=0.9V_0$ 로 보고된 연구 결과도 있다. 이 ΔV 의 값으로 추정할 볼때 약간의 divacancy가 확산에 기여 한다고 볼 수 있다. Fig. 5¹¹⁾는 Cu-Zn합금의 fcc α 상중의 상호확산에 대한 활성화체적을 보여주고 있다. 온도가 높아지면서 ΔV 의 값이 점점 크게되어 용접부근에서는 $\Delta V_0=0.85V_0$ 이 된다. 반응확산도 고압력에 크게 영향을 받는다. Al과 Ag을 Diffusioncouple로 사용한 반응확산에서 ζ 상은 0GPa에서 상의 성장은 3.0GPa의 고압력하에서는 약 1/4 정도로 억제되어진다¹²⁾. 또 이 ζ

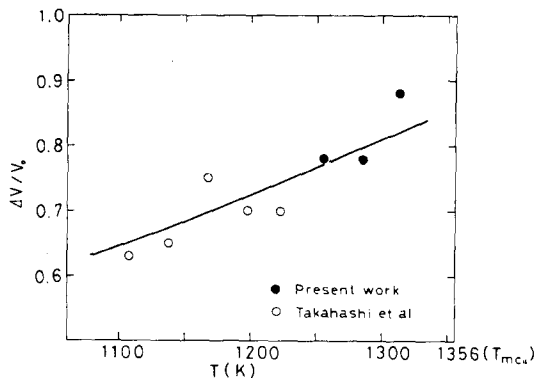


Fig. 5. Variation of $\Delta V/V_0$ with diffusion annealing temperature in Cu-Zn system.¹¹⁾

상중에서 확산의 활성화체적 $\Delta V=0.74V_0$ 이고 ζ 상의 성장의 활성화체적 $\Delta V=0.67V_0$ 이므로, monovacancy을 통하여 성장과 확산이 일어나고 있음을 알 수 있다.

끝으로 최근에 주목을 받고 있는 Li₂ 규칙구조 금속간화합물중의 확산에 관하여 서술한다. Ni₃Al의 금속간화합물은 강도에 있어서 정온도의존성을 가진다. 즉 900K까지 온도와 더불어 항복강도는 상승한다. 이때문에 고온 내열재료로서 turbin의 blade 등에 널리 사용되어지고 있다. Fig 6에서 보여주는 것과 같이 Ni₃Al은 fcc구조의 면심위치에 Ni원자가 Corner 위치에 Al이 규칙적으로 배열되어져 있다. 이러한 Li₂ 규칙구조내에서의 면심위치

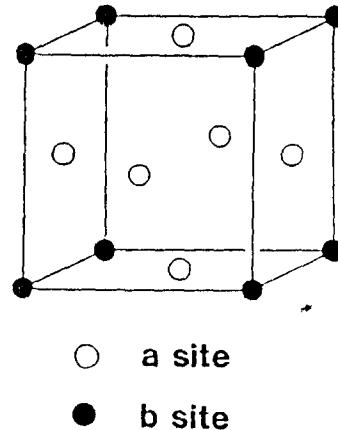


Fig. 6. L1₂ ordered structure. Ni atoms occupy a sites, and Al atoms do b sites.

에 있는 Ni원자는 최인접 lattice site로서 8개의 Ni원자를 가지기 때문에 Ni원자는 이러한 Li₂규칙 구조를 가진 상태에서 확산이 가능하다. 한편 Li₂ 규칙구조내에 Corner위치에 있는 Al원자는 최인접 lattice site에 Al원자가 존재하지 않기 때문에 최인접에 있는 Ni원자의 lattice site를 통과하지 않으면 규칙구조내에 Al 위치에 확산될 수가 없다. 그렇기 때문에 Li₂ 규칙구조를 가진 상태에서 Al이 최인접 Al site에 확산하기 위하여 특이한 확산 mechanism이 필요할 것이다.

Ni₃Al중에서 Cu원자는 Ni원자와 치환하여 Ni원자의 위치에 고용되어지고 Ni원자는 Al원자와 위치를 치환하여 Al원자의 위치에 존

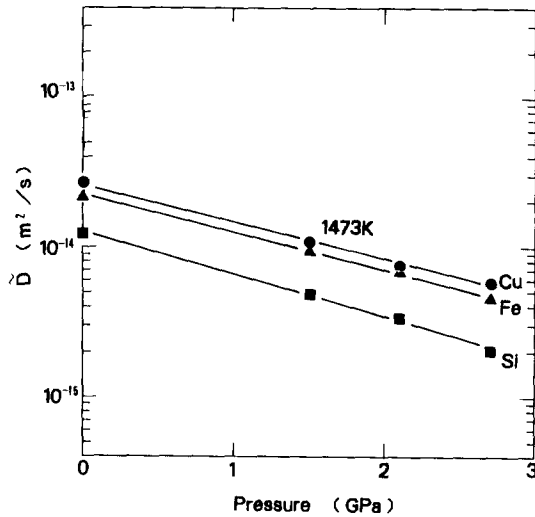


Fig. 7. Pressure dependencies of Cu, Fe and Si diffusion coefficients in Ni₃Al ordered structure.⁽¹³⁾

제한다. 또 Fe원자는 Ni과 Al의 두 원자와 위치교환을 하여 Ni₃Al중에 고용한다.

(Ni-24.9at% Al)-(Ni-24.1at% Al-4.73at% Cu)

(Ni-24.9at% Al)-(Ni-23.7at% Al-3.52at% Fe)

(Ni-24.9at% Al)-(Ni-22.3at% Al-3.14at% Si)

등

3종류의 diffusioncouple을 이용하여 Cu, Fe, Si의 확산계수의 압력의존성을 Fig. 7⁽¹³⁾에 나타내었다. 이 확산계수의 압력의존성으로부터 Cu원자 $\Delta V = 1.0V_0$.

Fe원자 $\Delta V = 1.0V_0$.

Si원자 $\Delta V = 1.17V_0$.

Cu와 Fe원자의 활성화 체적(ΔV)는 Li₂ 규칙 구조를 유지하는 Ordering energy를 고려해 볼때 순 Ni중의 활성화 체적(ΔV)보다 다소 높은 값은 타당한 값이라고 생각한다. 이에 비하여 Si원자의 활성화체적은 두원자에 비하여 매우 높은 값을 가진다. 표1의 값과 비교해 볼때 Si원자의 활성화 체적은 divacancy mechanism의 값과 일치한다. divacancy를 통하면 Al원자는 Li₂ 규칙구조를 가진상태에서 최인접 위치에 확산될 수가 있다. 그렇지만 현재에도 Hancock의 monovancy에 의한 six jump cycle model를 주장하는 연구자도 있다.

4. 결 론

고압력은 고체중 원자의 확산을 억제한다.

확산계수의 압력의존성으로 부터 구한 활성화 체적으로 고체내에서의 원자이동 mechanism을 추정할 수가 있기 때문에 고압력하에서의 재료연구는 매우 중요하다.

금후 Li₂구조를 비롯하여 반도체화합물 금속간화합물 등 여러 규칙구조중에서 원자들의 활성화체적으로 결정함으로서, 지금까지 밝혀지지 않은 원자의 이동 mechanism이 해명되어지기를 기대해 본다.

1991년 11월 15일 한국재료학회의 추계 학술 발표대회에서 명예스러운 초청강연을 하게 되어 관계자 각위에게 깊은 감사를 드립니다. (대판대학 대학원생 정승부 역.)

參 考 文 獻

1. Paul G. Shewmon, Diffusion in Solids, 1st Edition, McGraw-Hill Book Co., New York, U.S.A. (1963)
2. Paul G. Shewmon, Diffusion in Solids, 2nd Edition, The Minerals, Metals & Materials Society, Pennsylvania, U.S.A. (1989)
3. 幸田 成康, 改訂 金屬物理學序論, pp.101, 第6章擴散, (株) Corona社, 東京 (1976)
4. 山根 壽己, 材料組織學, pp.63, 第3章 擴散, (株) 朝倉書店, 東京 (1992)
5. 南야 宜俊, 山根 壽己, 下村 昭夫, 島田 昌彦, 小泉 光惠, 小川 紀之, 輕金屬, **34** (3), 174(1984)
6. Davis Lazarus, DIMETA-82, Diffusion in Metals and Alloys, Diffusion and Defect Monograph Series No. 7, Tens Tech SA, Aedermannsdorf, Switzerland (1983)
7. Yoritoshi Minamino, Toshimi Yamane, Akoi Shimomura, Masahiko Shimada, Mitsue Koizumi, Noriyuki Ogawa, Junzo Takahashi, and Hiroshi Kimura, J. Materials Science, **18**(9), 2679(1983)
8. A. Seeger, D. Wolf, and H. Mehrer, Phys. Stat. Solid., **48b**(2), 481(1971)
9. N. L. Peterson and S. J. Rothman, Phys. Rev., **B1**(8), 3264(1970)
10. S. Fujikawa and K. Hirano, Trans. Jpn. Inst. Metals, **17**(12), 809(1976)
11. Toshimi Yamane, Nobuki Mori, Yoritoshi Minamino, Yoshinari Miyamoto, Mitue

- Koizumi, and Tomoshi Takahashi, *Met. Trans.*, **19A**(3), 467(1988)
12. Y. Minamino, T. Yamane, S. Ueno, M. Koizumi, N. Ogawa, and M. Shimada, *Metal Science*, **18**(8), 419(1984)
13. S.B.Jung, T. Yamane, Y. Minamino, and H. Araki, *J. Materials Sci. Letters*, to be published.
14. G.F.Hancock, *Phys. Stat. Solid.*, **7a**, 535 (1971)