

원자 확산의 이해

최 동 수

Understanding of Atomic Diffusion

Dong soo Choi



최동수/한국가스공사 연구개발원/1957년생/재료화학(센서 및 연료전지)

1. 서 론

용접은 금속재료측면에서 단순히 금속재료를 녹여서 응고(주조)하는 조작으로 응고되는 금속성분이 고체 금속을 용접되게 한다. 용접은 일반적으로 열린 공간에서 국부적으로 일어나므로 그 특성상 용융 금속으로부터 모재까지 큰 온도구배가 형성되고 열적특성에 따른 결정립(grain), 결정구조의 변화 그리고 응고시 가스방출 또는 가스혼입 등 또한 이에 따른 내부식성의 변화 등 복잡다양한 현상을 수반한다.

용접하는 동안 혼입하는 가스(수소)의 거동, 재료의 상변태, 그리고 열영향부(heat affected zone)에서의 금속조직 및 조성의 변화 등 여러 현상 그리고 확산결합(용접, 브레이징)등의 공정에 대한 이해는 물질의 확산(diffusion) 현상을 포함하고 있다. 물질확산은 비단 용접 분야뿐만 아니라 거의 전 분야에서 폭넓게 적용되는 기본적인 지식으로 그 기본 개념과 용접과 특성을 간략하게 정리 이해할 필요가 있다.

2. 원자 이동

고체금속내의 원자는 절대온도에 비례하는 kT 의 운동에너지로 항상 진동(vibration)을 하고 있으며, 매우 많은 수의 원자의 운동에너지의 분포는 작고 큰 범위에 걸쳐 존재하기 때문에 확률적으로 어느 일부분만(특정에너지 값 이상) 원자 격자점에서 위치 이동 즉

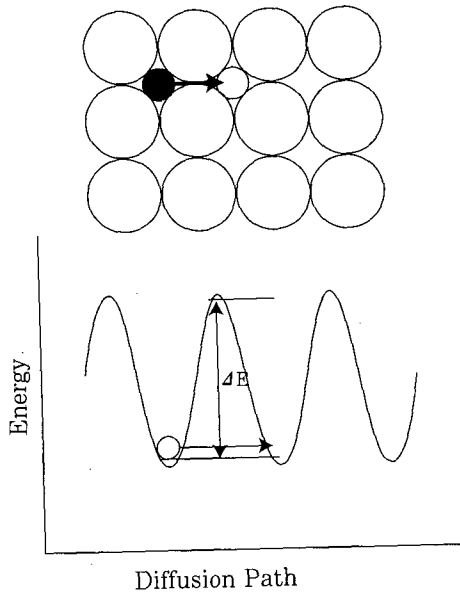
확산을 할 수 있다. 물론 온도가 높을수록 진동에너지가 커지게 된다. 여기에서 에너지값은 평균값을 가리키는 것이고 온도가 증가할수록 평균값도 증가하지만 높은 에너지의 원자들이 증가하며 이에 따라 확산의 속도와 양이 증가하게 된다.

또한 온도뿐만 아니라 원자는 주위 원자군과 어떤 형태로든지 결합을 하고 있어서 확산(원자이동)에 제한을 받으므로 얼마나 단단하게 결합되어 있는가의 여부에 따라라도 확산의 속도와 양이 결정된다. 그러므로 재료의 종류(원자결합, 결정구조, 결정의 결합 등)에 따라 확산의 특성이 달라지게 된다.

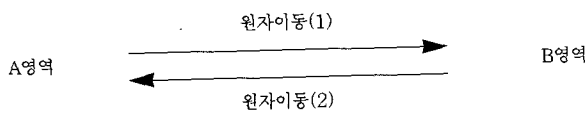
그림 1은 원자의 이동과 에너지준위를 모형적으로 표시한 것으로 한 원자(검은 원 : 침입형 원자타입 - 원자 크기가 많이 차이가 나는 경우, 예로서 철강내의 탄소원자)가 고체 금속내에서 이동하기 위해서는 화학포텐셜 산 높이인 ΔE (활성화 에너지 : cal/mole, J/atom, eV/atom) 만큼의 에너지 장벽을 극복하여야 한다. 마찬가지로 치환형 원자타입(비슷한 크기의 원자들, 예로서 Cu와 Ni)에서 원자 이동도 극복해야 할 활성화에너지가 있으며, 특히 치환형 타입의 원자 이동에서 같은 원자끼리의 이동을 자기확산(self diffusion)이라고 하며, 다른 타입의 원자가 이동하는 것을 화학확산(chemical diffusion)이라 한다.

3. 확산의 구동력(driving force)과 법칙

일반적인 관점에서 확산은 재료내에 국부적으로 해



당 원자의 농도차가 있을 때 시간이 경과함에 따라 농도의 균일화가 일어나는 현상으로 고체뿐만 아니라 액체와 기체에도 일어난다. 그러나 정확하게 표현하면 온도, 압력, 조성, 인가인자(applied factors) 등의 주어진 조건에서 화학적 또는 전기화학적포텐셜(chemical/ electrochemical potential)의 특성에 따라 결정된다.



평형상태에서 원자이동(1) = 원자이동(2)

주어진 재료의 범위에서 그 포텐셜이 같은 경우를 재료의 평형(equilibrium) 상태라고 한다. 농도만을 고려한다면 농도의 차가 없는 경우가 농도평형 그리고 온도의 경우에는 온도평형으로 말할 수 있다. 평형상태에서 비록 원자의 이동이 내부적으로 끊임없이 이루어지고 있다해도 그 양과 방향이 모든 방향에서 균일하게 되어 서로 상쇄되므로 겉보기로는 원자이동이 관찰되지 않는다.

그러나 비평형상태에서는 원자의 이동이 관찰되며 이를 정성/정량적으로 표현할 수 있으나 완전비평형 상태에서 확산에 대한 원자거동을 정확하게 설명하기는 복잡하다(특히 기체의 경우). 평형상태에서 약간의 교란(perturbation)이 있는 경우에는 개념과 관련 표현수식을 비교적 용이하게 구성할 수 있다. 교란을 다른 표현으로 구동력이라고 하며 구동력의 크기를 비평형도라고 한다.

표1의 내용은 비교적 작은 범위의 비평형도에 의해서 일어나는 여러 이동현상을 설명해 주고 있다. 농도평형의 경우에 어떠한 이유로 농도 차(difference: ΔC) 또는 농도구배(gradient: $\frac{\partial c}{\partial x}$)가 발생하게 되면 원자의 이동은 농도가 높은 곳에서 낮은 곳으로 이루어지는 것이 외부적으로 관찰된다. 원자이동인 확산의 경우와 마찬가지로 전기전도, 열전도, 점성유동 등에서도 같은 개념으로 이해하고 표현할 수 있다.

일반적으로 원자이동을 설명하기 위해서 1축 길이방향으로 농도구배가 있다고 생각한다. 1축 길이방향의 단위면적당 단위시간당 이동하는 원자의 양(플럭스)을 $J (= \frac{\partial n}{\partial t})$ 라고 하면 그 양은 구동력과 비례하게 된다. 즉 농도구배가 클수록 이동하는 원자의 양이 많게 되고 그 관계수식은 다음과 같고 Fick의 법칙(제1법칙)이라고 한다. 대부분의 경우 확산의 방향이 높은 농도에서 낮은 농도로 진행하기 때문에 부호는 음(-)으로 표현하기도 한다.

$$J = \frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (\text{플럭스} = \text{상수} \times \text{구동력})$$

여기에서 비례상수 D 를 확산계수(diffusion coefficient, diffusivity)라 부르며 $[cm^2/sec]$ 등의 단위로 나타낸다. 주어진 농도구배에서 온도가 증가하여 원자의 운동에너지가 증가함에 따라 그리고 주위 원자군과의 결합이 느슨하여 이동에 대한 구속력이 약할수록 원자이동의 양(플럭스)이 증가하게 됨을 쉽게 이해할 수 있다. 따라서 비례상수 D 는 온도와 재료종류(원자결합형태 등)와 함수 관계가 있다는 것을 알 수 있다.

한 원자가 원자에너지 분포(distribution) 범위에서 어느 특정한 값 E 이상의 에너지값을 갖게 되는 확률($P(E)$)을 온도의 함수인 볼츠만 통계식으로 다음과 같이 표현된다.

$$P(E) = \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \cdot k : \text{볼츠만 상수}$$

따라서 많은 수의 원자에서 원자이동 즉 확산을 할 수 있는 원자들을 고려하는 경우에는 화학적에너지포텐셜 장벽인 활성화에너지(ΔE)를 극복할 수 있는 원자들을 볼츠만 통계식을 이용하여 한 개의 원자관점에서 그 원자에너지가 ΔE 이상이 되는 확률로 고려할 수 있다. 결과적으로 어느 표준상태의 확산계수를 D_0 라고 한다면 온도에 따라 변하는 확산계수를 다음과 같이 나타낸다.

Table 1. 작은 범위의 비평형도에 의한 여러 이동 현상과 구동력, 플럭스 및 관련 법칙

현상	구동력 (driving force)	플럭스 (flux)	법칙	
			형태	이름
확산	농도구배 $\frac{\partial c}{\partial x}$	원자/분자 플럭스 $\frac{\partial n}{\partial t}$	$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial c}{\partial x}$	Fick's 법칙
전기전도	전위구배 $\frac{\partial V}{\partial x}$	전류 I	$I = \frac{V}{R}$	Ohm's 법칙
열전도	온도구배 $\frac{\partial T}{\partial x}$	열유속 $\frac{\partial Q}{\partial t}$	$\frac{\partial Q}{\partial t} = x \frac{\partial T}{\partial x}$	Fourier's 법칙
점성유동	속도구배 $\frac{\partial v}{\partial x}$	전단응력 $\frac{F}{A}$	$\frac{F}{A} = \eta \frac{\partial v}{\partial x}$	Newton's 법칙
화학반응	화학전위차 ΔG	화학반응속도 $\frac{\partial n}{\partial t}$	$\frac{\partial n}{\partial t} = k \Delta c$	질량작용법칙형태 (mass action law)
전기화학반응	과전위 η	전류밀도 i	$i = i_0 \frac{F}{RT} \eta$	선형 버틀러-발머식

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)$$

활성화에너지는 확산 실험을 통하여 원자 1mol 을 대상(이 경우 $kN=R : N=$ 아보가드로 수, $R=$ 기체 상수 $1.99 \text{ cal/K} \cdot \text{mol}$)으로 온도에 따라 확산계수를 측정하여 다음과 같은 식에서 기울기로서 구한다. 활성화에너지를 결정하게 되면 대상으로 하는 원자의 확산기구를 규명할 수 있다.

$$\log D = \log D_0 - \frac{\Delta E}{2.3RT}$$

원자 즉 재료의 종류에 따라 원자이동 특성이 달라지는 것은 활성화에너지와 밀접한 관계가 있다(D_0 와도 관련이 있음). 활성화에너지는 (1)원자결합의 강도와 (2)확산기구(경로)에 따라 달라진다.

원자확산 현상을 실제적으로 다루려면 농도구배가 시간에 따라 변하게 되는 경우(비정상상태: nonsteady state)를 고려해야 한다. 이 경우에는 재료의 한 장소(position)에서 확산이 이루어짐에 따라 확산해 들어오는 원자양(플럭스 J_1)과 확산해 나가는 원자양(J_2)의 차이가 일정하지 않고 시간에 따라 변하는 것을 의미한다. 따라서 기본 확산수식 Fick 제1법칙을 이용하여 다음과 같이 나타낼 수 있다(Fick의 제2법칙).

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{J_1 - J_2}{\Delta x}, \quad \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

제2법칙의 미분방정식을 복잡하지만 풀게되면 확산 거리에 따른 농도분포곡선의 시간적 변화를 알 수 있다. 단순화한 형태로서 어느 특정 시간과 거리에서 확산에 의한 농도변화를 다음과 같이 거리(x), 확산계수(D) 그리고 시간(t)의 관계로 나타낼 수 있다.

$$\frac{x}{\sqrt{Dt}} = \text{상수} \quad \text{즉} \quad x \propto t^{1/2}$$

주어진 온도에서 어느 특정 농도가 되는 확산거리는 시간의 제곱근에 비례하게 됨을 의미한다.

4. 원자 확산의 예

- 침탄(carburizing)과 질화(nitriding) : 탄소강은 철(Fe) 중에 탄소(C)를 2.0% 이하 품은 합금으로서 강의 성질은 C의 함량에 따라 다양하게 변한다. C의 양이 적으면 연하고 인성이 있으나 많게 되면 단단하고 강하며 취약한 성질이 있다. 따라서 강의 사용목적에 따라 C의 함량을 표면부에서는 많게 그리고 중심부에는 적게 분포시키기 위하여 원자확산을 이용하여 조절한다. 또한 질소(N)도 여러 금속원소(Al, Cr, Ti, Mo, V 등)와 결합하여 단단한 질화물을 형성하므로

그러한 금속원소를 가진 금속재료에 원자확산을 이용하여 표면의 경도를 높이기도 한다.

- 용접시 냉간균열의 주원인중 하나인 수소의 혼입은 원자확산의 의해 그 거동을 이해할 수 있다. 침입형 원소인 수소(H)는 주로 용접 아아크하에 수증기의 해리에 의해 발생하여 금속재료 내부로 쉽게 확산해 들어간다. 강(steel)에서 수소의 확산은 fcc(오스테나이트,

γ) 보다 bcc (페라이트, α)에서 훨씬 빠르게 이루어진다. 이는 bcc의 원자충진율(68%)이 fcc(74%)에 비해 작기 때문에 원자이동이 용이하기 때문이다. 그러나 결정구조내의 침입형 원소가 들어갈 수 있는 공간을 고려하면 bcc 구조내의 침입형 원소의 용해도는 fcc의 것과 비교하여 작다.