

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 원자공극 (vacancy) 의 자리 분율을 나타내는 변수이다. M_{iVa} 는 원자공극 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 원자공극이 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 원자공극까지 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 원자공극을 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 원자공극의 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.

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

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 상기 하면서 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

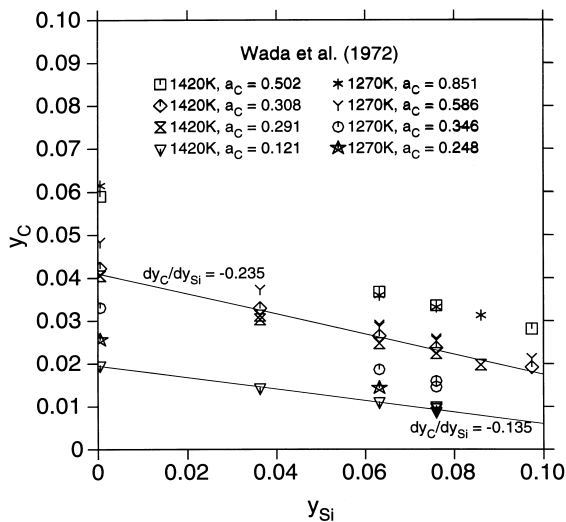


Fig.3.1

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.

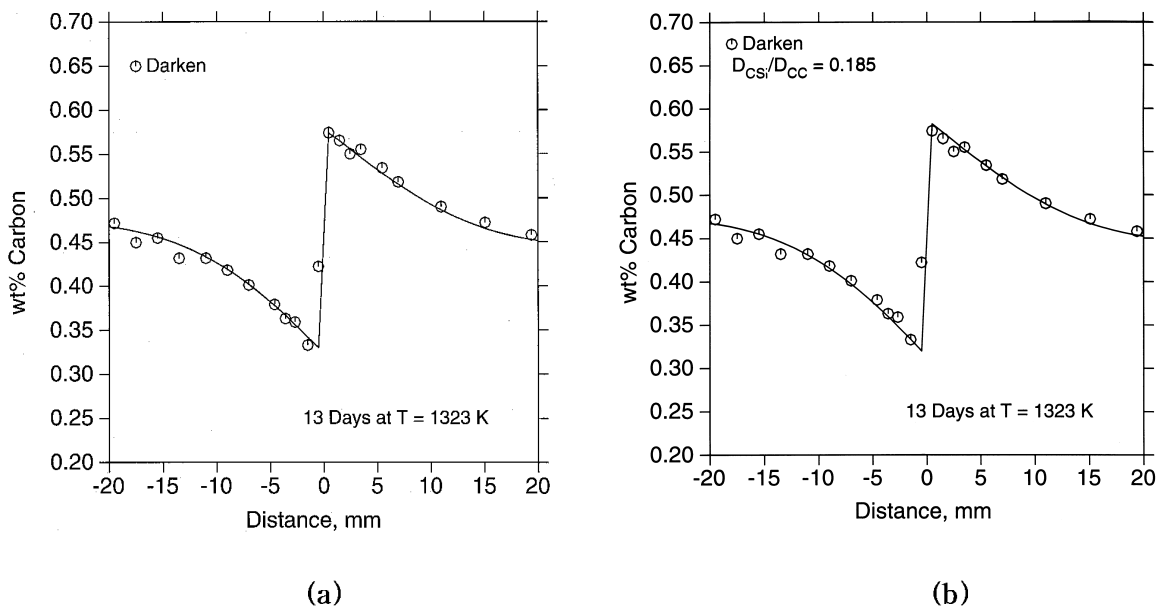


Fig.3.2

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.