

4. 열역학과 확산 속도론의 결합

상태도의 계산은 그 신뢰성과 광범위함으로 인해 철강 합금계는 물론 다른 비철 합금계 연구 분야에서도 다양하게 활용되고 있지만, 기본적으로 상평형을 가정해야 한다는 면에서 한계를 지닌다. 이러한 한계를 극복하기 위한 노력으로, 확산 속도론과 열역학 계산을 접목시키려는 연구가 오랫동안 진행되어 왔다. 계면을 두께가 없는 수학적면으로 간주하는 Gibbs 모델과 Fick's 1, 2 법칙을 기반으로 하는 확산 변태 모사는 현재 다원 합금계에서 단상 합금간의 확산 반응은 물론 제 2, 제 3 상을 포함하는 다상 합금간의 확산 반응을 정량적으로 다룰 수 있는 수준으로 발전해 있다. 이 방법의 한계는 2 차원 이상으로 확장이 어려워 미세조직 발현을 구현하기 어렵다는데 있으며, 확산 계면의 개념에 기반을 둔 Phase Field modeling이 발전하면서 새로운 가능성을 열고 있다. 열역학 계산은 확산 변태 모사에 크게 세 가지 목적으로 활용된다. 하나는 확산 계수에서 열역학 인자 (thermodynamic factor)를 구하는 것이고, 다른 하나는 국부 평형이 가정되는 계면에서 국부 평형 조성을 계산하는 일이며, 세 번째는 다상 합금간 확산 반응의 경우 반응에 따른 제 2, 제 3 상 분포를 계산하는 것이다. 여기서는, 흔히 속도론적인 속성을 가진 것으로만 알기 쉬운 확산 계수에 열역학이 얼마나 기여를 하는지를, 다양한 확산 계수의 정의를 정리하고, 다원 확산 모델을 설명하면서 살펴보고자 한다. 또한, Gibbs 계면 개념에 기반을 두고, 서로 다른 다상 합금의 접합 시 계면에서의 상 분포 변화를 예측하는 문제와 오스테나이트계 스테인레스 강이 응고 시 δ -페라이트 잔류량과 응고 편석의 예측 문제를 전산모사한 예를 소개하면서 그 한계와 추후의 발전 방향을 모색해 보고자 한다.

4.1 확산 계수

확산 계수는 확산 유속과 확산 구동력으로서의 농도 구배 간 비례 관계를 나타내는 계수이다. 각종 핸드북에는 다양한 결정상에서의 확산 계수 값을 수록해 놓고 있다. 이때, 확산 계수는 한 가지만 수록되어 있는 것이 아니고, Self diffusion, Tracer diffusion, Tracer Impurity diffusion, Inter diffusion coefficient라는 이름으로 구분이 되어 수록되어 있음을 알 수 있다. 확산 계수 data를 용도에 맞게 정확하게 활용할 수 있기 위해서는 우선 다양한 이름을 가진 확산 계수를 구분할 수 있어야 한다. 확산 계수는 위에 열거한 이름 이외에도 Intrinsic diffusion, Chemical diffusion coefficient 라는 이름도 있다. 이제 그 차이를 알아보자.

4.1.1 Intrinsic diffusion vs Inter diffusion

잔잔히 흐르는 개울에서 조각배를 띄워놓고 그 위에서 강물에 잉크를 한 방울 떨어뜨리는 장면을 생각해 보자. 잉크를 떨어뜨리는 사람의 입장에서, 또한 개울을 건

너지르는 다리 위에 서서 이를 지켜보고 있는 사람의 입장에서 잉크의 움직임을 생각하자. 강물에 떨어진 잉크는 한편으로는 강물의 흐름에 따라 떠내려가면서 동시에 주변의 물로 확산이 되어 퍼져 나갈 것이다. 배 위에서, 잉크와 같은 속도로 떠내려가면서 이를 지켜보는 사람은 잉크가 사방으로 퍼져 나가는 것만을 보게 된다. 한편, 다리 위에 있는 사람은 잉크가 떠내려가는 것과 퍼져나가는 것을 동시에 보게 된다. 두 사람 모두 잉크가 물속으로 확산되어 나간다고 생각을 하지만, 두 사람이 느끼는 확산 속도는 강물이 흘러 내려가는 속도만큼 다르다. 이는 확산의 출발 원점을 어디로 하느냐, 즉 다리 위의 고정된 위치로 하느냐 떠내려가고 있는 잉크의 중심점으로 하느냐의 차이에서부터 오는 것이다. 어떤 확산이 진정한 확산인가? 필자는 잉크와 같은 속도로 떠내려가는 사람이 보는 확산이 진정한 확산이고, 다리 위에서 보는 사람은 물의 흐름까지 더해진, 일종의 겉보기 확산을 보는 것이라고 생각하고 싶다.

결정질 속 원자의 확산도 정도는 다르지만 기준점을 어디에 두느냐에 따라 비슷한 차이를 보일 수 있다. 확산 유속(J)은 확산 계수(D)와 농도(n) 구배의 곱으로, 1차원적으로 다음과 같이 표현될 수 있다 (Fick's 1 법칙).

$$J = -D \frac{\partial n}{\partial x} \quad (4.1)$$

확산 속도가 다른 두 물질 사이에서 확산 반응이 일어날 때 계면이 이동한다는 것은 Kirkendall effect라는 이름으로 잘 알려져 있다. 이때 계면을 확산의 원점 ($x=0$)으로 생각할 때와 계면과 평행한 시편의 한쪽 면을 원점으로 생각할 때 확산 속도가 달라질 것은 쉽게 이해할 수 있다. 그렇다면, 어떤 게 진정한 확산일까? 원점에 따라 확산 속도 (유속)가 달라진다면 위 식 (4.1)의 유속 표현은 원점에 따라 어떻게 달라져야 할까? 확산에서 원점을 어디에 두느냐 하는 문제는 확산의 frame을 어떻게 설정하느냐 라고 표현을 한다.

A, B 각각의 원자로 이루어진 순 결정을 접합시켜 A, B 원소 간에 서로 반대 방향으로 확산이 일어나고 있는 확산쌍을 생각하자. A, B 원소는 치환형 고용체를 이루고 확산은 원자공공 메커니즘을 통해 일어난다고 간주한다. 초기 A, B 결정 간의 경계를 확산의 원점이라고 생각하고 이 경계를 지나가는 A, B 원자 및 공공의 유속을 각각 J_A , J_B , J_V 라고 표현하면 이들 사이에는 다음과 관계가 얻어진다.

$$J_A + J_B + J_V = 0 \quad (4.2)$$

결정 간의 경계에 해당하는, 한 lattice plane을 확산의 원점으로 삼는 경우, lattice fixed frame of reference에 의한 확산이라고 이야기한다. 이때 A, B 원소 각각에 대한 확산 유속은 아래와 같이 표현된다.

$$J_A = -D_A \frac{\partial n_A}{\partial x} \quad (4.3a)$$

$$J_B = -D_B \frac{\partial n_B}{\partial x} \quad (4.3b)$$

여기서 예로 들고 있는 A-B 확산쌍에서 A 원소와 B 원소 확산 유속의 절대 값이 정확하게 같다면 원자공공의 유속은 정확하게 상쇄가 되어 0이 될 것이다. 일반적으로 서로 다른 원소 원자의 확산 유속이 같을 수는 없으므로 항상 원자 공공의 이동이 발생할 수밖에 없는데 (원자 공공은 이렇게 이동하여 농도의 변화가 생기더라도 입계로 소멸되거나 새로 생성되어 결정 입자 내부에는 항상 평형 농도의 원자 공공이 유지되고 있다고 가정한다), 이러한 원자 공공의 이동은 초기 경계면의 이동을 야기하게 된다. 단위 부피당 격자점의 수를 n_t 라고 한다면, 원자공공의 유속과 이로 인한 reference plane의 이동 속도 간에는 다음과 같은 관계식이 얻어진다.

$$J_V = -J_A - J_B = n_t v \quad (4.4)$$

단위 부피당 격자점의 수 n_t 는 A, B 원자 농도(단위 부피당 원자 개수)의 합이라 할 수 있는데 ($n_t = n_A + n_B$), A, B 원소의 몰 부피 (또는 원자 부피)가 동일하다고 가정하면 n_t 는 항상 상수가 되며, reference plane의 이동 속도에 대해 다음과 같은 표현을 얻게 된다.

$$v = (D_A - D_B) \frac{\partial N_A}{\partial x} \quad (4.5)$$

여기서 N_A 는 A 원소의 몰 분율이다. 만일 최초 경계면을 확산 좌표계의 원점으로 삼지 않고, 시편의 한쪽 끝 면을 원점으로 삼았다고 생각해 보자. 여기서 예로 든 것처럼 확산 반응 중 부피가 보존되는 경우, 시편의 한쪽 끝을 좌표계의 원점으로 삼는 것은 가장 편한 방법이기도 하며, volume fixed frame of reference라고 한다. (이동하는 초기 경계면을 좌표계 원점으로 삼는 것은 머릿속으로 생각하기는 좋은데 실제 사용하기에는 측정의 어려움이 있다.) 시편의 한쪽 끝 면을 원점으로 생각한다면, 이 관점에서 보는 원자의 확산은, lattice plane을 원점으로 삼았을 때 보이는 확산과 reference plane의 이동을 함께 고려한 것이 된다. Volume fixed frame of reference를 사용할 때의 원소의 B의 확산 유속을 \tilde{J}_B 로 표시하고 이를 lattice fixed frame of reference를 사용했을 때의 항들을 이용하여 표현해 보자.

$$\begin{aligned} \tilde{J}_B &= J_B + N_B n_t v = J_B - N_B (J_A + J_B) = - (N_B D_A + N_A D_B) \frac{\partial n_B}{\partial x} \\ &= - \tilde{D} \frac{\partial n_B}{\partial x} \end{aligned} \quad (4.6)$$

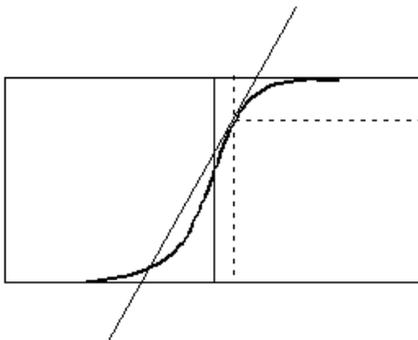
$$\tilde{D} = N_B D_A + N_A D_B \quad (4.7)$$

식 (2.89)에 나타낸 유속 \tilde{J}_B 는 분명히 식 (4.3b)에 나타낸 유속 J_B 와는 다른 값을 가진다. 그러나 두 양 모두 확산 유속으로서 동일하게 식 (4.1)에서와 같은 형태를 가지며, 값의 차이는 확산 계수를 통해 나타나는 것이다.

특정 lattice plane을 중심으로 좌우를 지나가는 A, B 원자의 개수를 고려하므로

써 나타내는 확산, 즉 lattice fixed frame of reference를 사용하여 나타내는 확산은, 앞서 예로 든, 잉크와 같은 속도로 떠내려가는 사람이 보는 잉크의 확산처럼 진정한 확산을 정량적으로 표현하는 것이라고 볼 수 있다. 이런 의미에서, 이 경우의 확산 계수를 Intrinsic diffusion coefficient라고 부른다. 반면, volume fixed frame of reference를 사용하여 나타내는 확산은 다리 위에 서서 떠내려가는 잉크를 관찰하는 사람이 보는 것처럼, (진정한 확산과 계면의 이동을 한꺼번에 보는) 겉보기 확산을 정량적으로 표현하는 것이라 할 수 있다. 이 경우의 확산 계수는 Inter diffusion coefficient 라고 부른다. 두 diffusion coefficient는 식 (4.7)로 서로 연관 관계를 가진다. 엄밀한 의미에서 각 원소의 진정한 확산 특성을 나타내는 것이 아님에도 불구하고, 고상 확산에 대해 가장 광범위하게 사용되는 reference frame은 volume fixed frame이고 확산을 정량적으로 다룰 때 기본적으로 사용되는 확산 계수는 inter diffusion coefficient이다. 그 이유는 편리함 때문이다. 시편의 한쪽 끝을 원점으로 거리를 재고 농도를 측정해서 diffusion profile을 plot하는 것이 보편적으로 사용될 수 있는 가장 편리한 방법이기 때문이다. 반면, 각 원소의 확산 특성을 가장 정확하게 나타내는 방법이라고 생각됨에도 불구하고 lattice fixed frame of reference가 현실적으로 사용되지 못하는 이유는 움직이는 reference lattice plane을 거리 좌표계의 원점으로 삼는다는 것이 실험적으로 항상 가능한 일이 아니기 때문이다. Intrinsic diffusion coefficient는 lattice plane의 움직임과 inter diffusion coefficient를 실험적으로 측정한 후 식 (4.5)와 (4.7)을 통해 계산이 가능하다. Lattice plane의 이동 속도 등 공정 조건의 영향으로부터 상대적으로 더 독립적이라는 면에서, inter diffusion 보다는 intrinsic diffusion coefficient가 이론 연구자들의 관심을 더 받고 있으며, 필요한 경우 식 (4.7)을 이용하여 inter diffusion coefficient를 계산한 후 diffusion 문제를 정량적으로 다루는 것이 현재 진행되고 있는 이론 연구의 통상적인 방법이다.

문제) A-B 확산 쌍에 대한 다음의 실험 정보로부터 각 원소의 intrinsic diffusion coefficient를 구하시오.



Matano plane과 marker plane 사이의
거리: 0.01 cm

Annealing time: 18000 sec

marker plane에서의 각 종 측정치:

- $N_A = 0.65, N_B = 0.35$
- $\tilde{D} = 5.5 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{sec}$
- $\frac{\partial N_A}{\partial x} = 2.44 \text{ cm}^{-1}$

4.1.2 Self diffusion vs tracer diffusion

통계역학에서는 diffusion을 random walk process로 접근한다. 열적 활성화된 원자들이 (치환형 확산의 경우 더 정확하게는 원자 공동들이) 어디로 jump를 할 지 모르기 때문이다. 한편, 경험적으로는 확산의 구동력이 원소의 농도 구배라고 한다. 그렇다면 농도 구배가 없는 순수 원소로 이루어진 고상에서는 확산이 없을까? 평형 농도만큼의 원자 공공이 있고, 열적 활성화가 되면 이 원자 공공들도 주위로 jump를 할 것이다. 확산이 일어날 수 있다. 구동력은 단순히 순물질이 아닌 경우, 확산을 표현하는 데 편리하기 때문에 만들어진 경험식에 존재하는 항일 뿐이다. 순수 물질에서도 확산이 일어나고 있을 것이 명백함에도 불구하고 농도 구배를 이용하여 확산계수를 구하는 방법으로는 순물질의 확산 계수를 구할 수가 없다. 이때 사용하는 방법이 확산 쌍의 한쪽에 동위원소를 이용하고 그 동위원소의 확산 profile을 구함으로써 확산 계수를 구하는 것이다. (그림) 이렇게 구한 확산 계수는 시편 한쪽을 좌표의 원점으로 사용했을 것이 확실하기 때문에, 엄밀하게는 inter diffusion coefficient라고 보아야 한다.

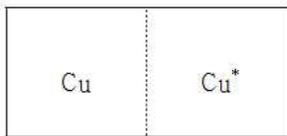
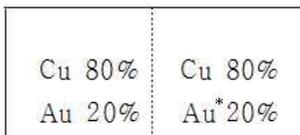


그림 예에서 순수 Cu를 A, 동위원소 Cu*를 B로 간주한다면, 동위원소 확산 profile로부터 측정된 확산계수는 $\tilde{D} = N_B D_A + N_A D_B$ 로 표현되는 것이 마땅하다. 여기서 D_A, D_B 는 보통의 Cu 원자, 동위원소 Cu* 원자의 고유 확산계수로서 서로 같은 값을 가질 것이고, N_A, N_B 는 각 원소의 몰분율로 그 합은 1이다. 따라서 실험적으로 구한 inter diffusion coefficient는 이 경우 순수 원소의 intrinsic diffusion coefficient와 같은 특성치가 되며 ($\tilde{D} = D_A$), 이를 self diffusion coefficient라고 부른다. 즉, 순수한 원소에서의 self diffusion coefficient는 그 원소의 진정한 확산 특성을 나타내는 만큼 intrinsic diffusion coefficient도 되고, 실험적으로 직접 측정한 특성치로서 inter diffusion coefficient도 되는 것이다. 가장 좁은 의미를 가진 self diffusion coefficient가 이 경우 확산 계수에 대한 가장 정확한 표현이 된다.

다음은 순수 원소가 아닌 다원 물질이지만, 역시 농도 구배가 없는 homogeneous alloy에서의 확산을 생각해 보자 (그림).



이 경우 역시 확산이 일어나고 있을 것은 명백하나 농도 구배가 없어 통상의 방법으로 확산 계수를 측정할 수 없고, 앞의 예에서와 마찬가지로 동위원소를 사용하여야만 한다. Au와 Au* 사이의 확산에 관계없이, Au의 총 농도는 시편 전체에 걸쳐 20%로 일정할 것이다. 일정한 농도를 가진 합금에서 Au의 확산과 Au*의 확산 특성이 달라야 할 이유가 없다. 따라서, 앞의 순수 Cu의 self diffusion에서와 같은 과정으로부터, Au*의 diffusion profile로부터 측정한 확산 계수가 inter diffusion coefficient가 되는 동시에 Au의 intrinsic diffusion coefficient가 됨을 알 수 있다. 여기서 구한 intrinsic diffusion coefficient는 측정 대상이 된 물질이 순수 Au가 아니라 Cu-Au 합금이기 때문에 self diffusion coefficient로 불릴 수는 없다. 다만, 농도 구배가 없는 균일한 합금에서의 intrinsic diffusion coefficient를, 방사선 동위원소의 확산을 추적해서 측정하는 점을 강조하여 tracer diffusion coefficient라고 부른다. Tracer diffusion coefficient는 intrinsic diffusion coefficient의 한 종류이기는 하지만, 농도 구배로부터의 구동력이 없는 상태의 확산 특성에 해당한다는 면에서 좀 더 물질 기초 특성에 가깝다고 할 수 있다. Tracer diffusion coefficient는 일반적으로 합금 농도에 따라 다른 값을 가진다. 앞의 예에서, Cu-20%Au 합금이 아닌 다른 조성의 균질 합금에서 확산 계수를 측정했다면 다른 값이 얻어졌을 것이다. 따라서 tracer diffusion coefficient는 조성의 함수라고 생각해야 한다. Self diffusion coefficient는 tracer diffusion coefficient의 한 종류로서 균질 합금이 아닌 순수 물질의 경우에 해당하는 특성치가 된다.

4.1.3 Intrinsic diffusion vs tracer diffusion

지금까지 설명을 통해, 실제로 diffusion 문제를 정량적으로 다룰 때 사용하는 reference frame은 volume fixed frame이고 수식에 사용하는 확산 계수는 inter diffusion coefficient라는 것을 알았다. Inter diffusion coefficient는 다루는 조성 범위 등 공정 조건에 따라 그 수치의 변화를 예측하기가 어렵기 때문에 보다 근원적인 물질 특성의 함수로 표현해서 값을 예측하는 것이 바람직한데, 식 (2.90)과 같은 intrinsic diffusion coefficient의 함수꼴로 표현하는 것이 이를 구현하는 방법의 하나이다. 한편, 보다 간단한 경우 (순수 원소 또는 균질 합금)에 대해서는 tracer diffusion coefficient나 self diffusion coefficient가 정의되고 측정될 수 있음을 소개하였으며, tracer diffusion coefficient는 intrinsic diffusion coefficient의 한 종류인데, 농도 구배가 없는 합금의 경우에 대해 특별히 정의가 되는 확산 계수라는 것을 설명하였다. 그렇다면 intrinsic diffusion coefficient와, 이의 특별한 경우에 해당하는 tracer diffusion coefficient 간의 관계는 어떠한 수식으로 표현이 될까? 이 문제가 이 절에서 다루려고 하는 문제이다. Intrinsic diffusion coefficient를 농도 구배의 함수가 아닌 물분율 구배의 함수꼴로 다음과 같이 나타내 보자.

$$J_A = -D_A \frac{\partial n_A}{\partial x} = -D_A n_t \frac{\partial N_A}{\partial x} \quad (4.8)$$

농도 대신 몰분율을 사용한 이유는, 농도보다는 몰분율이 합금에 대한 열역학 모델에서 편리하게 사용되는 변수이기 때문이다. 순수 원소에 대한 열역학 모델과 다원 합금계에 대한 열역학 모델에서의 가장 큰 차이는 화학 포텐셜 또는 활동도 등 합금 내 개개 원소의 열역학 거동을 표현하는 특성치의 도입이라 할 수 있을 것이다. 우리는 합금 내 개개 원소의 열역학 특성이 확산 유속 또는 확산 계수에 어떤 형태로 반영이 되는지를 수식적으로 도출해 내기 위해, 위의 식 (4.8)을 화학 포텐셜 구배의 함수로 바꾸어 표현했다가 다시 몰분율 구배의 함수로 돌아올 것이다. 몰분율과 화학 포텐셜 간의 관계를 가장 간단하게 (그러나 물리적 의미를 잃지 않으면서) 표현하는 식은 다음과 같은 이상 용액에서의 화학 포텐셜 표현식일 것이다.

$$\mu_A = {}^oG_A + RT \ln N_A \quad (4.9)$$

이로부터 화학 포텐셜 구배 식을 얻고 식 (4.8)에 대입하여 확산 유속을 화학 포텐셜 구배의 함수꼴로 표현해 보자.

$$\frac{\partial \mu_A}{\partial x} = \frac{RT}{N_A} \frac{\partial N_A}{\partial x} \quad (4.10)$$

$$J_A = -\frac{D_A}{RT} n_A \frac{\partial \mu_A}{\partial x} = -B_A n_A \frac{\partial \mu_A}{\partial x} \quad (4.11)$$

여기서 새로이 도입된 B_A 는 mobility라고 불리는 항으로 속도론적인 속성과 열역학적인 속성이 혼합되어 있는 확산 계수와는 달리 순수하게 속도론적인 속성만을 가진 물질 특성이라는 특징을 가진다. 이제 식 (4.11)에 들어 있는 화학 포텐셜 구배 항을 다시 몰분율 구배 항으로 바꾸어 보자. 이제는 일반적인 non-ideal 용액에서의 화학 포텐셜 (활동도 계수 γ 를 포함하고 있는) 표현을 사용할 것이다.

$$\mu_A = {}^oG_A + RT \ln N_A \gamma_A \quad (4.12)$$

$$\frac{\partial \mu_A}{\partial x} = \frac{RT}{N_A} \left[\frac{\partial N_A}{\partial x} + N_A \frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial x} \right] \quad (4.13)$$

$$J_A = -B_A RT n_t \frac{\partial N_A}{\partial x} \left[1 + N_A \frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial N_A} \right] \quad (4.14)$$

식 (4.8)과 (4.14)로부터 다음과 같은 intrinsic diffusion coefficient에 대한 표현이 얻어진다.

$$D_A = B_A RT \left[1 + N_A \frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial N_A} \right] \quad (4.15)$$

식 (4.15)는 일반적인 다원 합금에서의 intrinsic diffusion coefficient에 대한 표현이 된다. 앞서 tracer diffusion coefficient는 intrinsic diffusion coefficient의 한 종류로 농도 구배가 없는 균일 합금 상에서 확산의 경우에 해당한다고 언급한 바 있다. 식 (4.15)를 농도 구배가 없는 균일 합금 상에 적용하면 어떻게 될까? 우선 D_A 는 tracer diffusion coefficient라는 점을 강조하여 D_A^* 로 표현이 바뀌어야 한다. 두 항의 수치상의 차이는 없지만, 이동도 B_A 도 B_A^* 로 바뀌어야 할 것이다. 가장 큰 차이는 좌표 상의 위치가 바뀌어 A*의 몰분율이 변하더라도 A+A*의 몰분율 합이 균질 합금 내에서 항상 일정하게 유지되기 때문에, 조성의 함수인 활동도 계수 값의 변화가 없다는 점이다.

$$D_A^* = B_A^* RT \left[1 + N_{A^*} \frac{\partial \ln \gamma_{A+A^*}}{\partial N_{A^*}} \right] = B_A^* RT \quad (4.16)$$

$$B_A^* = B_A \quad (4.17)$$

$$D_A = D_A^* \left[1 + N_A \frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial N_A} \right] \quad (4.18)$$

이 절에서의 목표는 intrinsic diffusion coefficient와, 이의 특별한 경우에 해당하는 tracer diffusion coefficient 간의 관계를 수식적으로 표현하는 것이었다. 그리고 식 (4.18)이 그 답이다. 확산 계수로서 intrinsic diffusion coefficient는 속도론적인 속성과 열역학적인 속성을 모두 포함하고 있다고 설명한 바 있다. 식 (4.18)의 intrinsic diffusion coefficient는 두 항으로 나누어져 있다. 하나는 tracer diffusion coefficient D_A^* 이고 다른 하나는 합금 용체의 열역학 특성만을 나타내는 항이다. Tracer diffusion coefficient는 열역학 특성에 관계없이 보다 근본적인 차원에서 원소의 확산 특성 (이동 특성)을 나타내는 항이라는 면에서 intrinsic diffusion coefficient보다도 더 기초적인 물성치라고 볼 수 있다. 이론적인 측면에서 보다 관심을 둘 수 있는 물성치라고 할 수 있으며, 실제로 확산 관련 이론 연구계에서 구축하고 있는 물성 database는 inter diffusion coefficient도 아니고, intrinsic diffusion coefficient로 아닌, tracer diffusion coefficient, 즉, 조성의 함수로서의 이동도 database이다.

Intrinsic diffusion coefficient와 tracer diffusion coefficient 간의 수식적인 관계가 도출되었으므로, 보다 현실적인 inter diffusion coefficient와 tracer diffusion coefficient 간의 관계식도 쉽게 유도될 수 있다.

$$\begin{aligned}\tilde{D} &= N_B D_A + N_A D_B \\ &= N_B D_A^* \left[1 + N_A \frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial N_A} \right] + N_A D_B^* \left[1 + N_B \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial N_B} \right]\end{aligned}\quad (4.19)$$

식 (4.19)에는 순수 열역학적 속성을 가진 항이 두 개 포함되어 있다. 다음의 Gibbs-Duhem 식을 이용하면 그 두 항이 서로 같은 항이라는 것을 알 수 있다.

$$N_A d\mu_A + N_B d\mu_B = 0 \quad \rightarrow \quad N_A \frac{d\mu_A}{dN_A} = N_B \frac{d\mu_B}{dN_B} \quad (4.20)$$

$$\frac{d\mu_i}{dN_i} = \frac{RT}{N_i} \left[1 + \frac{d \ln \gamma_i}{d \ln N_i} \right] \rightarrow \left[1 + \frac{d \ln \gamma_A}{d \ln N_A} \right] = \left[1 + \frac{d \ln \gamma_B}{d \ln N_B} \right] \quad (4.21)$$

따라서 최종적으로 inter diffusion coefficient와 tracer diffusion coefficient 간의 관계식은 다음과 같이 유도된다.

$$\tilde{D} = (N_B D_A^* + N_A D_B^*) \left[1 + \frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial \ln N_A} \right] \quad (4.22)$$

Inter diffusion coefficient는 순수 속도론적인 속성을 가지는 tracer diffusion coefficient (또는 mobility) 항과 순수 열역학적인 속성을 가지는 항으로 나누어진다. 이 열역학적 속성을 가진 항을 thermodynamic factor 라고 부른다. 실제 확산 문제를 정량적으로 다룰 때는, 속도론 연구 분야에서 구축된 이동도 database와 열역학 계산 분야에서 별도로 구축된 열역학 database를 이용하여 각각 tracer diffusion coefficient와 thermodynamic factor를 계산하여 사용하고 있다. 또한, 농도 구배가 없는 상황에서의 확산계수인 tracer diffusion coefficient에 상대적인 개념으로서 thermodynamic factor가 포함된 확산계수를 chemical diffusion coefficient라고 하는데, 여기에는 intrinsic diffusion coefficient와 inter diffusion coefficient가 해당하며 각각 chemical intrinsic, chemical inter diffusion coefficient라고 구분해서 부른다.

4.2 다원 확산 모델링

본 장에서는 다원 (3 원계 이상) 단상 합금 내에서의 확산을 모델링하는 문제를 다루었다. 2 원 합금 확산에서는 특수한 경우에만 나타나나 다원 합금 확산에서는 일반적으로 나타나는 대표적인 현상으로 uphill diffusion을 들 수 있다. 이는, 2 원계 합금에서는 용질 농도의 증가가 항상 용질 원소의 화학 포텐셜 증가를 수반하지만 다원 합금계에서는 반드시 그 변화의 방향이 같지 않다는 데서 유래한다. 즉, 특정 용질 원소의 농도가 증가하더라도 타 성분의 영향으로 그 원소의 화학 포텐셜은 오히려 감소할 수도 있다는 사실 때문이다. 따라서 현상학적으로 용질 원소 확산 구동력을 그 원소 농도 기울기로 나타내서는 안 되며 화학 포텐셜 기울기로 나타내는 것으로 출발해야 한다. 그러나 확산 구동력을 농도 기울기로 표현하는 것이 전통적으로 익숙하게 사용해 온 방법일 뿐 만 아니라 (Fick's 법칙) 실제 확산 계수를 측정하는 실험에서도 일반적으로 사용하는 방법이라는 점을 생각하면, (확산 구동력을 농도 기울기로 표현하는) 전통적인 방법을 사용할 때의 편리성을 무시할 수는 없다. 본 장에서는 확산구동력을 화학 포텐셜 기울기로 나타내는 것으로 출발해서, 전통적인 방법에 따라 확산구동력을 농도 기울기로 표현하는 식으로 변환하는 과정에서 다원 확산 계수가 어떻게 행렬의 형태를 가지게 되는지, 확산 계수 행렬의 각 요소에는 속도론적 요인과 열역학적 요인이 어떻게 반영되어 있고, 또 확산계수 상호간에는 어떠한 관계를 가지는 지에 대해 설명할 것이다. 아울러, 확산방정식을 finite difference method로 푸는 과정을 Darken [1]의 uphill diffusion에 대한 simulation 결과와 함께 소개할 것이다.

4.2.1 다원 확산 계수 모델

다원 확산 계수에 대한 이론적 모델은 Onsager [2-4]로 부터 Darken [5], Kirkaldy [6-16]를 거쳐 Andersson과 Ågren [17]에 이르기 까지 수많은 연구자들에 의해 연구되어 왔으며 이들의 연구 결과를 종합적으로 간략하게 요약하면 다원 확산 계수 모델 표현식을 다음과 같이 유도할 수 있다.

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.

$$V_m = \sum_{k=1}^n x_k V_k \quad (4.23)$$

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 0의 분몰부피를 가진다고 가정한다.

$$V_j = V_S \quad \text{for } j \in S \text{ (substitutional)} \quad (4.24a)$$

$$V_j = 0 \quad \text{for } j \notin S \quad (4.24b)$$

“ $j \in S$ ” 는 원소 j 가 치환형 (substitutional) 원소임을 나타낸다. 이러한 가정에 의해 몰부피는 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$V_m = \sum_{k=1}^n x_k V_k = V_S \sum_{k \in S} x_k \quad (4.25)$$

식 (4.25)에 따르면, 침입형 고용체의 몰부피는 상수가 아니고 상 내 치환형 원소 전체의 몰분율에 따라 변하게 된다. 수식을 단순화하기 위해 식 (4.24)에서와 같은 가정을 한 만큼, 이제 몰부피는 침입형, 치환형 원소 구분 없이 원자 1 몰 당 부피로 정의하는 것 보다는 치환형 원자 1 몰 당 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.

$$C_k = \frac{x_k}{V_m} = \frac{x_k}{\sum_{j \in S} x_j} / V_S = u_k / V_S \quad (4.26)$$

u_k 는 치환형 원소 1 몰 당 원소 k 의 몰 수를 나타내는 새로운 농도 변수로서 다음과 같이 정의된다.

$$u_k = x_k / \sum_{j \in S} x_j \quad (4.27)$$

실제로 확산 반응을 simulation 할 때, 새로운 농도 변수 u_k 는 C_k 대신에 매우 유용하게 사용되며, 다음 절에서 이를 보다 상세히 설명할 것이다.

앞의 4.1 장에서 설명하였듯이, 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.

$$\sum_{k=1}^n V_k J_k = 0 \quad (4.28)$$

그러나, 위에서 언급한 몰부피에 관한 가정을 고려하면 식 (4.28)은 다음과 같이 바뀐다.

$$\sum_{k \in S} J_k = 0 \quad (4.29)$$

이는, 애초에 정의한 확산 좌표계 (부피고정좌표계)가 치환형 원자에 대한 원자 수 고정좌표계 (number fixed frame of reference wrt. substitutional atoms)로도 간주 될 수 있음을 의미한다. 어느 좌표계의 관점에서든 확산 유속에 대한 표현은 항상 식 (4.28), (4.29)를 만족해야 하는데, 침입형 원소는 분몰 부피를 0으로 가정하였으므로 식 (4.28)은 항상 만족되며, 치환형 원소의 확산 유속은 다음과 같은 관계식을 통해 임의의 좌표계로부터 부피고정좌표계로 변환시킬 수 있다.

$$J_k = \tilde{J}_k - u_k \sum_{i \in S} \tilde{J}_i \quad (4.30)$$

위의 식 (4.30)에서 \tilde{J}_k 는 임의의 좌표계로 표현된 확산 유속을 나타내고, J_k 는 부피고정좌표계로 표현된 확산 유속을 나타낸다. u_k 의 치환형 원소에 대한 합이 1이 된다는 사실로 부터 식 (4.30)의 J_k 가 항상 식 (4.28)과 (4.29)의 조건을 만족함을 쉽게 유도할 수 있다.

다원 확산 계수 모델식의 유도

다원 확산 계수의 유도는 확산 유속의 구동력이 해당 원소 농도 구배가 아니라 해당 원소의 화학 포텐셜 구배라는 경험식 (phenomenological equation)으로부터 출발한다. 이에 따라 임의의 확산 좌표계에서 개개 원소의 확산 유속은 다음의 식 (4.31)로 표현될 수 있다.

$$J_i = - L_i \nabla \mu_i \quad (4.31)$$

식 (4.31)에서 화학 포텐셜 μ 는 확산 좌표계 상 거리의 함수이지만 조성, 즉 구성 성분 농도의 함수이기도 하므로 다음과 같이 변환시킬 수 있다.

$$J_i = - L_i \sum_j^{n^*} \frac{\partial \mu_i}{\partial C_j} \nabla C_j = - \sum_j^{n^*} [L_i \frac{\partial \mu_i}{\partial u_j} V_S] \nabla C_j \quad (4.32)$$

여기서 Σ 부호에 나타나는 성분 j 는 원소 i 의 화학 퍼텐셜에 영향을 미치는 모든 성분을 나타내며, 전체 구성 원소 외에 침입형 고용체의 경우 격자 간 자리에서의 원자 공공을 포함하게 된다. 따라서 원소의 수가 n 인 경우 식 (4.32)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 (4.30)을 이용, 부피고정좌표계로 다음과 같이 변환시킨다.

$$\begin{aligned} J_k &= \tilde{J}_k - u_k \sum_{i \in S} \tilde{J}_i = \sum_{i \in S} \delta_{ik} \tilde{J}_i - \sum_{i \in S} u_k \tilde{J}_i = \sum_{i \in S} (\delta_{ik} - u_k) \tilde{J}_i \\ &= - \sum_j^n [\sum_{i \in S} (\delta_{ik} - u_k) L_i \frac{\partial \mu_i}{\partial u_j} V_S] \nabla C_j \end{aligned} \quad (4.33)$$

위의 식 (4.31)~(4.33)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.

$$L_i = u_i y_{va} M_{iVa} \quad (4.34)$$

여기서 y_{Va} 는, 일반적 의미의 격자 (치환형 격자) 외에 원자 공공을 또 하나의 격자 (침입형 격자)로 간주할 경우 각 격자 내에서 원자공공 (vacancy)의 자리 분율을 나타내는 변수이다. M_{iVa} 는 원자공공 기구에 의한 i 원자의, 일종의 격자 이동 빈도 (jumping frequency)에 해당하는 모델 변수이다. 식 (4.32), (4.33)에서 V_S 는 상수로 가정한 (치환형 원자당) 몰부피이고 식 (4.34)에서 M_{iVa} 는 실험 정보로부터 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 3 장에서의 식 (3.2) 참조), 치환형 격자의 경우 y_{Va} 값을 정확히 알기란 불가능하다. 치환형 격자 내에서 원자공공이 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 정보로부터 수식화되어야 하는 새로운 모델 변수를 다음과 같이 정의한다.

$$\Omega_i = y_{Va} M_{iVa} V_S \quad \text{for substitutional } i \quad (4.35a)$$

$$\Omega_i = M_{iVa} V_S \quad \text{for interstitial } i \quad (4.35b)$$

이상의 과정을 통해 치환형 원소 및 침입형 원소 각각에 대해 확산 유속에 대한 표현을 정리하면 다음과 같다.

$$J_k = - \sum_{j=1}^{n^*} \left[\sum_{i \in S} (\delta_{ik} - u_k) u_i \Omega_i \frac{\partial \mu_i}{\partial u_j} \right] \nabla C_j \quad \text{for substitutional } k \quad (4.36a)$$

$$J_k = - \sum_{j=1}^{n^*} \left[u_k y_{Va} \Omega_k \frac{\partial \mu_k}{\partial u_j} \right] \nabla C_j \quad \text{for interstitial } k \quad (4.36b)$$

식 (4.36a)와 (4.36b)에서 J_k 는 용매 원자를 포함한 모든 원소의 확산 유속이 될 수 있으며, ∇C_j 는 용매 원자는 물론 침입형 격자에서의 원자공공까지 포함한 모든 성분의 농도 기울기가 된다. 그러나 식 (4.28), (4.29)의 관계식에 의해 모든 원소의 확산 유속이 독립적인 것은 아니므로, 일반적으로 확산 simulation에서 용매 원자의 확산 유속은 독립적으로 고려를 하지 않는다. 또한, 치환형 원자 1 몰 당 부피, V_S 를 상수로 가정하였으므로 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.

$$\sum_j \nabla C_j = 0 \quad (4.37)$$

여기서 성분 j 는 치환형 격자에서는 모든 치환형 원소가 되고 침입형 격자에서는 원자공공을 포함한 모든 성분을 나타낸다. 식 (4.37)에 나타난 바와 같이, 식 (4.36a) 및 (4.36b)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 원자공공의 기울기를 소거하게 되며, 이로 부터 모든 용질 원소의 확산 유속을 다음과 같은 형태로 표현할 수 있게 된다.

$$J_k = - \sum_{j=1}^{n-1} D_{kj}^n \nabla C_j \quad (4.38)$$

식 (4.38)은 n 성분계에서의 확산 계수가 $(n-1) \times (n-1)$ 크기의 행렬 형태가 된다는 것을 보여주고 있다. \sum 부호에 의한 합은 식 (4.32)나 식 (4.36a), (4.36b)에서와는 달리 용질 원소에 대해서만 이루어지게 되며, 확산 계수 D_{kj}^n 에서의 n 은 확산 유속을 식 (4.38)에서와 같이 용질 원자 농도 기울기항 만의 합으로 표현했을 때의 확산 계수임을 나타낸다. 최종적으로 위와 같은 확산 계수에 대한 수식적 표현은 다음과 같다.

$$D_{kj}^n = \sum_{i \in S} (\delta_{ik} - u_k) u_i \Omega_i \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial u_j} - \frac{\partial \mu_i}{\partial u_n} \right) \quad \text{for substitutional } k \quad (4.39a)$$

$$D_{kj}^n = u_k y_{Va} \Omega_k \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial u_j} - \frac{\partial \mu_k}{\partial u_n} \right) \quad \text{for interstitial } k \quad (4.39b)$$

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 원자공공이 된다.

4.2.2 다원 확산 계수의 속도론적, 열역학적 의미

본 절에서는 앞서 유도한, 다원 확산 계수에 대한 수식적 표현에서, 속도론적 요인과 열역학적 요인이 어떤 식으로 포함되어 있으며, 특히 대부분의 확산 simulation에서는 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 설명한다.

치환형 2 원 합금 (Fe-M) 에서의 확산 계수

Fe-M 2 원계 치환형 합금은 한 개의 부격자 (치환형 부격자: $(\text{Fe}, \text{M})_1$)로 이루어졌다고 볼 수 있으며, Fe 원자와 M 원자의 확산 유속은 식 (4.28), (4.29)의 관계식으로 인하여 독립적인 양이 아니므로 M 원자만의 확산 유속으로 모든 확산 거동을 정량화할 수 있다. 또한, M 원자의 확산 유속을 식 (4.38)과 같은 형태로 표현할 경우, $\nabla C_{\text{Fe}} + \nabla C_{\text{M}} = 0$ 의 관계식으로 부터 ∇C_{Fe} 항은 소거되고 ∇C_{M} 항만 남게 된다. 이때, M 원자의 확산 계수는 $I \times I$ 크기의 행렬 형태를 가지며 식 (4.39a)에 의해 표현된다. 치환형 합금의 경우 농도 변수로 사용된 u_k 는 통상적인 물분율 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.

$$\begin{aligned}
 J_M &= - \left[y_{\text{Fe}} y_{\text{M}} \Omega_{\text{M}} \left(\frac{\partial \mu_{\text{M}}}{\partial y_{\text{M}}} - \frac{\partial \mu_{\text{M}}}{\partial y_{\text{Fe}}} \right) - y_{\text{M}} y_{\text{Fe}} \Omega_{\text{Fe}} \left(\frac{\partial \mu_{\text{Fe}}}{\partial y_{\text{M}}} - \frac{\partial \mu_{\text{Fe}}}{\partial y_{\text{Fe}}} \right) \right] \nabla C_{\text{M}} \\
 &= - \left[y_{\text{Fe}} y_{\text{M}} \Omega_{\text{M}} \frac{d\mu_{\text{M}}}{dy_{\text{M}}} - y_{\text{M}} y_{\text{Fe}} \Omega_{\text{Fe}} \frac{d\mu_{\text{Fe}}}{dy_{\text{M}}} \right] \nabla C_{\text{M}} \\
 &= - \left[y_{\text{Fe}} \Omega_{\text{M}} RT + y_{\text{M}} \Omega_{\text{Fe}} RT \right] \left(1 + \frac{d \ln \gamma_{\text{M}}}{d \ln y_{\text{M}}} \right) \nabla C_{\text{M}} \quad (4.40)
 \end{aligned}$$

본 확산 모델에서는 부피고정좌표계로 확산 유속을 표현하고 있으므로, 식 (4.40)에서 $-\nabla C_{\text{M}}$ 을 제외한 부분은 Fe-M 2 원 합금에서의 상호확산계수가 되어야 하며, 실제로 4.1 장에서 유도한, 2 원 상호확산계수에 대한 최종 표현식 (4.22)와 동일한 수식 형태를 가짐을 알 수 있다. 따라서, 식 (4.40)의 항 하나 하나는 앞의 4.1 장에서 다루었던 항들과 직접 비교가 가능하다. 식 (4.40)에서 [] 안의 항은 순수 속도

론적인 항이 되고, () 안의 항은 thermodynamic factor가 된다. 그리고, 식 (4.40) [] 안의 항 중 $\Omega_M RT$ 는 원소 M의 tracer diffusion coefficient D_M^* , Ω_M 은 mobility B_M 에 해당함을 알 수 있다. 2원 합금계의 확산 거동을 정량적으로 다룬 대부분의 연구에서 확산계수를 상수로 처리하고 계산하는 경우가 많으나, 이 경우 여러 조성에서의 확산 거동을 정확하게 묘사할 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 2 원 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 2 원 합금의 확산 계수에 대해 체계적인 수식화가 이루어져야 한다.

식 (4.40)에서 thermodynamic factor는 수식화된 열역학 상수로 부터 직접 계산이 가능한 반면, mobility에 해당하는 Ω_M , Ω_e 등은 확산 계수에 대한 실험 정보로부터 새로이 수식화되어야 하는 항이다. 확산계수에 대한 실험 정보가 상호확산계수 (interdiffusion coefficient) 외에 추적확산계수 (tracer diffusion coefficient), 추적 불순물확산계수 (tracer impurity diffusion coefficient), 자기확산계수 (self diffusion coefficient) 등 4 가지로 분류되어 발표된다는 점을 염두에 두고, mobility에 대한 보다 체계적인 수식화를 위해서는 식 (4.40)의 확산 계수에 대한 수식적 표현을 좀 더 면밀히 분석할 필요가 있다. 원소 M의 추적확산계수를 구하는 실험을 위해서는 M 원소의 방사성 동위원소를 추가하여야 한다. 이를 M^* 로 표시하고 Fe-M-M*으로 주어지는 3 원 합금계에 대해 $\nabla C_{Fe} = 0$, $\nabla C_M + \nabla C_{M^*} = 0$ 및 $\Omega_M = \Omega_{M^*}$ 의 관계를 고려하여 식 (4.36a)로부터 식 (4.40)을 다시 유도하면 다음의 결과를 얻는다.

$$J_{M^*} = - \Omega_M RT \nabla C_{M^*} \quad (4.41)$$

이러한 상황에서 측정된 확산 계수가 tracer diffusion coefficient가 된다는 것은 앞의 4.1 장에서 설명한 바 있다. 식 (4.41)로부터 $\Omega_M RT$ 는 바로 M^* 의 추적확산계수가 됨을 다시 한번 확인할 수 있다. 이는 엄밀하게는 $\Omega_{M^*} RT$ 로 표현되어야 하나 순수 속도론적 요소인 Ω 가 양자 간에 서로 다를 필요가 없으므로 그대로 식 (4.41)에서처럼 표현할 수 있다. 원자 확산이 열적 활성화 과정을 고려할 때, 위의 추적확산계수는 다음과 같이 Arrhenius type 으로 표현된다.

$$\Omega_M RT = \Omega_M^0 \exp[-Q_M/RT] \quad (4.42)$$

Ω_M^o 는 원자 진동수와 관련된 항이고 Q_M 는 활성화 energy가 되나, 이들 역시 상수는 아니며 각각 C_{M+M^*} 에 해당하는 원소 M의 조성의 함수가 된다. 이는 합금 상의 Gibbs energy가 조성의 함수로 표현되는 것과 같은 형태로 (mixing entropy term은 제외), y_{Fe} 와 y_M 의 함수로 표현되기도 한다.

식 (4.41) 및 (4.42)로 표현되는 추적확산계수는 조성에 따라 다른 이름으로 불리는데, 원소 M의 분율이 1 인 경우, 즉 순수 M에서의 추적확산계수는 자기확산계수라는 이름으로, 또한 원소 M의 분율이 0에 가까우면 추적불순물확산계수라는 별도의 이름으로 각각 발표된다. 각각의 경우를 수식으로 표현하면 다음과 같다.

$$D_M^{self} = \Omega_M^o(y_M=1) \exp[-Q_M(y_M=1)/RT] \quad (4.43)$$

$$D_M^{*impurity} = \Omega_M^o(y_M=0) \exp[-Q_M(y_M=0)/RT] \quad (4.44)$$

Ω_M 에 포함된 모델상수 (Ω_M^o , Q_M) 중 $y_M=0$ 과 $y_M=1$ 의 극한에 해당하는 상수들은 식 (4.43), (4.44)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 실험 자료로부터 수식화가 가능하며, 실험 자료의 미비로 일부 모델 상수에 대한 수식화가 불가능할 경우, 모델상수의 수를 줄이고 상호확산계수 등 가능한 실험 자료로부터 나머지 모델상수들을 수식화할 수 있다.

침입형 2 원 합금 (Fe-C) 에서의 확산 계수

Fe-C 2 원계 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 (4.38)의 형태로 표현할 경우 ∇C_C 하나의 항으로 표현할 수 있으며, 침입형 원자의 확산 계수 식 (4.39b)로부터 다음과 같은 확산 유속 표현이 얻어진다.

$$\begin{aligned} J_C &= - y_C y_{Va} \Omega_C \left(\frac{\partial \mu_C}{\partial y_C} - \frac{\partial \mu_C}{\partial y_{Va}} \right) \nabla C_C \\ &= - y_C y_{Va} \Omega_C \frac{d\mu_C}{dy_C} \nabla C_C \end{aligned} \quad (4.45)$$

여기서는 확산 계수 항에 포함된 u_C 를 직접 y_C 로 바꾸어 표현하였지만 이는 fcc 합금에서 격자자리와 격자 간 자리의 비율이 1 이기 때문에 가능한 것이고 $(Fe,M)_a(Va,C)_c$ 의 분자식으로 표현되는 일반적인 침입형 고용체에 대해 u 와 y 간

에는 다음과 같은 관계가 성립한다.

$$u_j = y_j \quad \text{for substitutional } j \quad (4.46a)$$

$$u_j = \frac{c}{a} y_j \quad \text{for interstitial } j \quad (4.46b)$$

C 원자의 mobility Ω 는 C 원자 확산에 관한 실험 자료로부터 식 (4.42)와 같은 온도, 조성의 함수로 수식화된다. Ågren [19]은 과정은 다르지만 결국 식 (4.45)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 를 다음과 같이 수식화한 바 있다.

$$\Omega_C RT = 4.529 \cdot 10^{-7} \left(1 + y_C (1 - y_C) \frac{8339.9}{T} \right) \exp \left[- \frac{(1 - 2.221 \cdot 10^{-4} \cdot T)}{RT} (-72007 y_C + 147723 y_{Va}) \right] \quad (4.47)$$

Fe-M-C 3 원 합금에서의 확산 계수

Fe-M-C 3 원계에서 fcc 고용체는 부격자 모델을 적용하여 $(\text{Fe}, \text{M})_1(\text{C}, \text{Va})_1$ 의 분자식으로 표현된다. 여기서는 Fe, M, C, Va 등 4 개의 성분에 대한 확산 유속이 정의되나 앞서 밝힌 바와 같이 Fe와 M 및 C와 Va 간에 각각 $J_{\text{Fe}} + J_{\text{M}} = 0$ 및 $J_{\text{Va}} + J_{\text{C}} = 0$ 의 관계식이 성립하므로 M과 C에 대한 확산 유속만으로 모든 확산 거동을 기술할 수 있다. 또한, Fe 와 M, C 와 Va 사이에 $\nabla C_{\text{Fe}} + \nabla C_{\text{M}} = 0$, $\nabla C_{\text{Va}} + \nabla C_{\text{C}} = 0$ 의 관계가 성립하므로 식 (4.38) 및 식 (4.39a), (4.39b)에 의해 C와 M의 확산 유속은 다음과 같이 표현된다.

$$\begin{aligned} J_C &= -y_C y_{Va} \Omega_C \left(\frac{\partial \mu_C}{\partial y_C} - \frac{\partial \mu_C}{\partial y_{Va}} \right) \nabla C_C - y_C y_{Va} \Omega_C \left(\frac{\partial \mu_C}{\partial y_M} - \frac{\partial \mu_C}{\partial y_{Fe}} \right) \nabla C_M \\ &= -D_{CC}^{Fe} \nabla C_C - D_{CM}^{Fe} \nabla C_M \end{aligned} \quad (4.48a)$$

$$\begin{aligned} J_M &= -[y_{Fe} y_M \Omega_M \left(\frac{\partial \mu_M}{\partial y_C} - \frac{\partial \mu_M}{\partial y_{Va}} \right) - y_M y_{Fe} \Omega_{Fe} \left(\frac{\partial \mu_{Fe}}{\partial y_C} - \frac{\partial \mu_{Fe}}{\partial y_{Va}} \right)] \nabla C_C \\ &\quad - [y_{Fe} y_M \Omega_M \left(\frac{\partial \mu_M}{\partial y_M} - \frac{\partial \mu_M}{\partial y_{Fe}} \right) - y_M y_{Fe} \Omega_{Fe} \left(\frac{\partial \mu_{Fe}}{\partial y_M} - \frac{\partial \mu_{Fe}}{\partial y_{Fe}} \right)] \nabla C_M \\ &= -D_{MC}^{Fe} \nabla C_C - D_{MM}^{Fe} \nabla C_M \end{aligned} \quad (4.48b)$$

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 (4.48a), (4.48b)에 나타난 4 가지 확산 계수의 값을 알아야 한다. 위의 식으로부터 4 가지 확산 계수를 구하기 위해서는 (μ 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 항만으로 표현하는 경우가 많다. 또는, off-diagonal 항의 중요성을 인식하고 이를 simulation 에 포함시키더라도 실제 이의 값을 구하는데 어려움을 겪기도 한다. Kirkaldy [6]의 경우, Darken의 uphill diffusion (Fe-Si-C 3원계)을 simulation 하려는 시도에서 D_{Csi}^{Fe} 값을 구하는 데에 실제로 많은 시행착오를 겪었다. 그러나, 식 (4.48a), (4.48b)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 화학 포텐셜 μ_i 가 이미 조성의 함수 형태로 수식화되어 있고, Ω 와 Ω_{Fe} , Ω_M 이 diagonal 항의 확산 계수, D_{CC}^{Fe} , D_{MM}^{Fe} 에 대한 수식화 과정을 통해 결정되면 off-diagonal 항의 확산 계수는 저절로 수식화된다는 것을 의미한다.

앞서, 각 원소 mobility, Ω 는 온도 뿐 아니라 구성 원소 조성의 함수 형태를 가진다는 것을 언급한 바 있다. Fe-M-C 3 원 합금계에서 Ω , Ω_{Fe} , Ω_M 는 Fe, M, C 세 원소의 조성의 함수가 되어야 한다. 해당 3 원 합금에서의 확산 계수에 대한 실험 정보가 충분히 보고되어 있는 경우 Ω 를 3 원 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.

Fe-M-C 3 원 확산 계수와 상태도 간의 관계

본 절의 서두에서 언급한 바와 같이 다원계 확산의, 2원계 확산에서 찾을 수 없는 특징은 uphill diffusion이 나타날 수 있는 소지가 항상 존재한다는 점이다. Uphill diffusion의 대표적인 예는 Fe-Si-C 3 원 합금과 Fe-C 2 원 합금 간 확산 쌍에서 행해진 Darken [1]의 실험일 것이다. 이 실험에서 C 원자의 uphill diffusion이 확산 쌍의 한 쪽 합금에 Si를 첨가한 때문이라는 것은 잘 알려진 사실이다. Si가 C 원자의 mobility에 크게 영향을 줄 이유가 없는 만큼, Si의 첨가 효과라는 것은 uphill

diffusion이 열역학적 요인에 의한 것임을 암시한다. 한편, Fe-Si-C 3 원 합금에서 C의 확산 유속을 식 (4.48a)와 같이 표현할 경우, 식 (4.48a)의 첫 번째 항만으로는 절대로 uphill diffusion이 나타날 수 없다. D_{CC}^{Fe} 가 음수가 아닌 한 농도가 낮아지는 쪽으로 확산이 일어날 것이기 때문이다. 따라서, uphill diffusion을 야기하는 항은 식 (4.48a)의 두 번째 항이라고 볼 수 있다. 즉, ∇C_{Si} 와 함께 D_{CSi}^{Fe} 가 uphill diffusion에 중요한 기여를 한다고 보게 되는 것이다. 대개 확산 계수란 (확산 율속 변태에서) 속도론적 특성을 대표하는 양으로 인식되고 있다. 한편으로는 uphill diffusion이 열역학적 요인에 의한 것이라고 하면서, 또 한편으로는 속도론적 요소인 확산 계수가 이의 발생에 중요한 기여를 한다고 하는 것은 일견 모순인 것처럼 보인다. 아니면 확산 계수에 자체에 단순한 thermodynamic factor 이상의 열역학적 의미가 포함되어 있는지도 모른다. 이를 밝히기 위해 Fe-Si-C 3 원계 fcc 상에서의 C의 확산 유속을 식 (4.48a)의 형태로 다음과 같이 다시 써 보자.

$$J_C = - y_C y_{Va} \Omega_C \frac{d\mu_C}{dy_C} \nabla C_C - y_C y_{Va} \Omega_C \frac{d\mu_C}{dy_{Si}} \nabla C_{Si} \quad (4.49)$$

식 (4.48a)와의 차이점은 확산 계수에 대한 표현에서 편미분 형태가 전미분 형태로 바뀌었다는 점이다. 이는 치환형 부격자나 침입형 부격자 내에 각각 두 가지 성분씩만 존재할 때 가능한 것으로, 여기에 또 다른 치환형 합금 원소나 침입형 원소들이 추가될 때는 식이 성립하지 않는다는 것을 밝혀 둔다. 즉, Fe-M-C 또는 Fe-M-N 형태의 3 원계에 대해서만 가능한 방법이다. 열역학 모델에서 y_C 와 y_{Si} 는 서로 독립적인 변수라는 점을 상기하면서 다음의 식을 보자.

$$D_{CSi}^{Fe} = y_C y_{Va} \Omega_C \left(\frac{d\mu_C}{dy_{Si}} \right)_{y_C} \quad (4.50)$$

$$D_{CC}^{Fe} = y_C y_{Va} \Omega_C \left(\frac{d\mu_C}{dy_C} \right)_{y_{Si}} \quad (4.51)$$

$$D_{CSi}^{Fe} / D_{CC}^{Fe} = \left(\frac{d\mu_C}{dy_{Si}} \right)_{y_C} / \left(\frac{d\mu_C}{dy_C} \right)_{y_{Si}} = - \left(\frac{dy_C}{dy_{Si}} \right)_{\mu_C} \quad (4.52)$$

식 (4.52)는 D_{CSi}^{Fe}/D_{CC}^{Fe} 가 상태도 상에서 C의 등활동도(또는 등포텐셜) 곡선 기울기와 관계있음을 나타낸다. 즉 Fe-Si-C 3원계 등온상태도를, y_{Si} 와 y_C 를 각각 x, y 축으로 표시하여 나타냈을 때 C 등활동도 곡선 기울기의 음수가 된다. 이로부터 확산 계수 자체는 속도론적 요인과 열역학적 요인을 모두 포함하고 있지만, uphill

diffusion에 결정적인 영향을 미치는 off-diagonal 항과 diagonal 항의 상대적 크기는 순전히 열역학적 요인에 지배된다는 사실을 알 수 있다. 이러한 uphill diffusion은 기본적으로 침입형 원소의 화학 포텐셜에 영향을 미치는 치환형 원소와 침입형 원소 간의 확산 속도 차이가 크게 발생하는데서 유래하는 것으로, 식 (4.49)에서와 같이 침입형 원소의 확산 유속을 결정하는 항이 두 개 이상인 3 원계 이상 다원 합금계에서는 일반적으로 나타날 수 있는 물질 현상이라 할 수 있다.

활동도 곡선은 일정한 C 활동도 하에서 고용체 내 C 용해도를 측정함으로써 얻어지는 것으로 일반 연구자들이 수식화된 열역학 자료보다는 훨씬 수월하게 구할 수 있는 실험정보이다. Fe-Si-C 계 fcc 상에서 여러 C 활동도에서의 C 용해도를 보여주는 실험 자료 [22]를 4.3에 나타내었다. 등활동도 곡선은 직선이 아니므로 그 기울기는 상수가 아니고 조성에 따라 변하게 된다. Darken의 실험 [1]이 행해진 조성 영역, 즉 $y_C = 0.014 \sim 0.028$ (0.3~0.6 wt% C) 영역에서 D_{Si}^{Fe}/D_{C}^{Fe} 는 그림 4.3으로부터 약 0.135~0.235 사이의 값이 얻어진다. 이 값을 이용하여 Darken의 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.

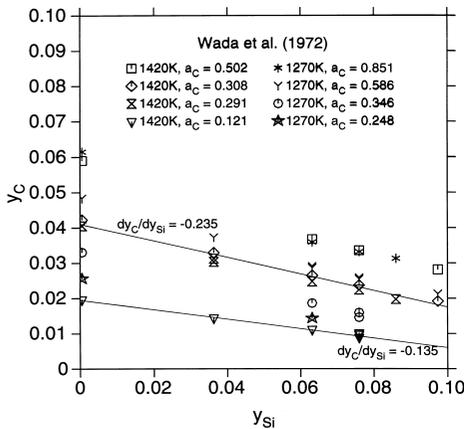


그림 4.3 Experimental carbon isoactivity data in the fcc Fe-Si-C ternary alloys at 1420 and 1270K [22].

4.2.3 Darken's uphill diffusion의 시뮬레이션

다원 합금계에서는 확산 계수가 행렬 형태를 가지고, 이 중 off-diagonal 항은 다원 확산의 특징을 나타내는 중요한 항이라는 것을 앞에서 살펴보았다. 여기서는

Fe-Si-C 합금계에서 나타난 uphill diffusion 현상을 확산 simulation 기법을 통해 재현해 보고자 한다. C 확산 유속에 대한 표현에서의 off-diagonal 항에 해당하는 $D_{\text{Si}^{\text{Fe}}}$ 의 값을, 한번은 식 (4.50)의 표현을 이용하여 수식화된 열역학 함수로부터 구해내고 다른 한번은 식 (4.52)의 관계를 이용 그림 4.3의 열역학 정보로부터 결정하여 시뮬레이션을 수행한 후 그 결과를 비교할 것이다. 시뮬레이션을 수행하기 전에 다원 확산 방정식을 수치해석적으로 푸는 과정을 먼저 살펴보자.

자유표면에서의 확산 유속이 없을 때, 단상 확산 문제에서 확산 simulation 결과로 구해지는 것은 시간에 따른 농도 profile의 변화이다. 이는 Fick's 2 법칙으로 알려진 다음의 mass balance equation의 해로부터 얻어진다.

$$\frac{\partial C_k}{\partial t} = -\nabla \cdot J_k = \sum_{j=1}^{n-1} \nabla \cdot (D_{kj}^n \nabla C_j) \quad (4.53)$$

다원 합금계 확산에서는 위의 확산방정식을 각 용질 원소별로 독립적으로 풀어서 해를 구하게 된다. 확산 쌍에서의 확산 유속이 단면적에 수직한 방향으로만 일어난다고 간주하면 모든 수식을 Cartesian coordinate 상의 1 차원에 해당하는 식으로 바꿀 수 있으며, C 및 Si에 대한 확산 방정식은 다음과 같이 표현된다.

$$\frac{\partial C_C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D_{CC} \frac{\partial C_C}{\partial x} + D_{\text{CSi}} \frac{\partial C_{\text{Si}}}{\partial x} \right] \quad (4.54a)$$

$$\frac{\partial C_{\text{Si}}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D_{\text{SiC}} \frac{\partial C_C}{\partial x} + D_{\text{SiSi}} \frac{\partial C_{\text{Si}}}{\partial x} \right] \quad (4.54b)$$

위 확산 연립 방정식은 유한 차분법 (FDM : finite difference method)을 사용하여 풀 수 있다. 식 (4.54a), (4.54b)에 나타나는 미분 항들은 다음과 같이 차분화된다.

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{C_i^{j+1} - C_i^j}{\Delta t} \quad (4.55)$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} \right] = \frac{1}{\Delta x} \left[\sqrt{D_{i+1}D_i} \frac{C_{i+1}^j - C_i^j}{\Delta x} - \sqrt{D_i D_{i-1}} \frac{C_i^j - C_{i-1}^j}{\Delta x} \right] \quad (4.56)$$

위의 식 (4.55), (4.56)에서 아래첨자 i 는 grid 번호, 즉, 좌표계의 원점으로 부터의 거리를 나타내는 부호이고, 위첨자 j 는 시간 step을 나타내는 부호이다. $\sqrt{D_{i+1}D_i}$ 는 $i+1$ 번째 grid와 i 번째 grid 사이에서의 평균 diffusivity를 나타내는 것으로 양 grid point에서의 diffusivity의 기하평균 값으로 주어진다.

위와 같은 FDM을 이용하여 Fe-Si-C 합금에서의 Darken [1]의 uphill diffusion을 simulation 해 보자. Fe-Si-C 계의 열역학 수식화 자료 [23]는 문헌상에서 확보할 수 있으며, 각 원소의 mobility 중 Ω 는 Fe-C 2 원계에서 수식화된 자료 [19], Ω_{Fe} 는 순수 fcc Fe의 자기확산계수 [24], Ω_{Si} 는 Fe-Si 2 원계를 통해 수식화된 자료 [25]를 이용할 수 있다. 수식화된 열역학 자료를 이용한 경우의 시뮬레이션 결과는 그림 4.4a에 나타낸 바와 같다. 또한, D_{SiC}^{Fe} 를 무시하고 D_{CSi}^{Fe}/D_{CC}^{Fe} 에 대해 그림 4.3으로부터 구한 값 (0.135~0.235)의 중간치인 0.185를 주었을 경우, 시뮬레이션 결과는 그림 4.4b에 나타낸 바와 같다. 두 결과의 비교를 통하여 상태도 정보로부터 구한 확산계수를 이용한 계산 결과가 수식화된 열역학정보를 이용한 계산 결과에 비해 결코 나쁘지 않다는 것을 알 수 있다. Darken의 실험이 1323 K에서 이루어진 반면 그림 4.3의 실험 자료들은 1420 및 1270 K 에서 측정된 것이고, 본질적으로 직선이 아닌 등활동도 곡선을 무리하게 직선으로 생각하여 기울기 값을 구한 만큼 0.185 라는 값이 상당히 근사적인 값임에도 불구하고 그림 4.4b는 우수한 시뮬레이션 결과를 보이고 있다. 이는 앞서 유도한 3 원 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 3 원 합금계에 대해 적용되는 방법이지만, 4 원계 이상 다원 합금계에 대해서도 구성 3 원계로부터 얻어낸 D_{CM}^{Fe}/D_{CC}^{Fe} 또는 D_{NM}^{Fe}/D_{NN}^{Fe} 값을 그대로 이용함으로써 적용이 가능할 것이다.

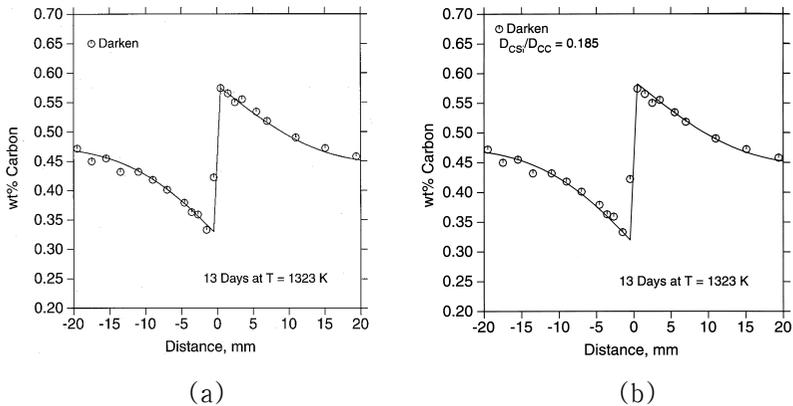


Fig.4.4 Simulation of Darken's uphill diffusion [1] in a weld between Fe-3.8wt%Si-C and Fe-C alloys. The simulation was performed using D_{CSi} evaluated (a) from critically assessed thermodynamic data and (b) from experimentally reported carbon isoactivity data.