

확산 (Diffusion)

메카트로닉스 재료개론 (MFA9008)

창원대학교 신소재공학부

정영웅



yjeong@changwon.ac.kr
<https://youngung.github.io>
<https://github.com/youngung>

학습 목표

- 두 원자 확산의 Mechanism
- 정상 상태 (steady state)와 비정상 상태 (non-steady state) 구별
- Fick's laws
- 반 무한대 고체내의 확산 (예제 풀이)



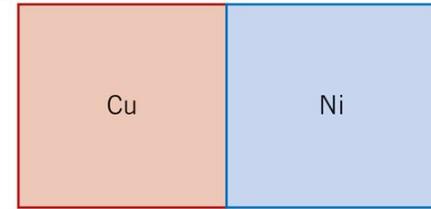
확산(diffusion)이란?

□ 재료의 가공 공정 중 고체상 속의 원소들이 **이동**하여 나타나는 현상이 발생한다.

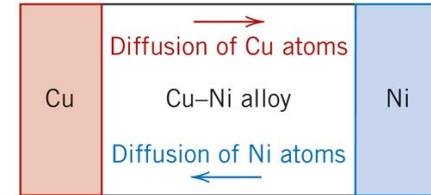
□ 이는 **확산(diffusion)**이라는 mechanism으로 이해된다.

- 재료내 확산이 발생하는 이유
- 미시적 관점에서의 확산 현상
- 확산에 대한 정량적 이해를 위한 Fick's law 이해가 필요

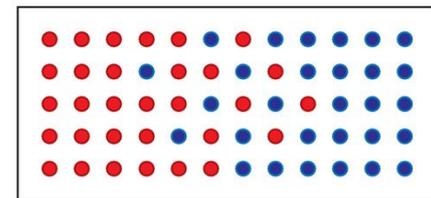
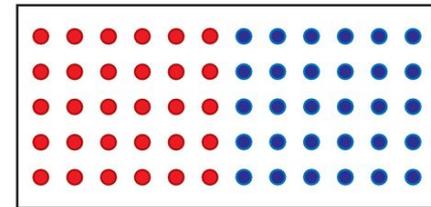
예를 들어, Ni과 Cu의 이종 금속이 인접한 구조를 살펴보자.



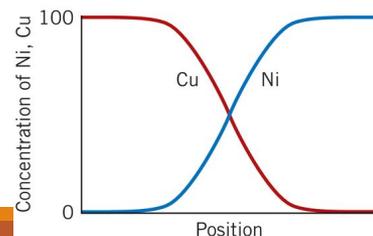
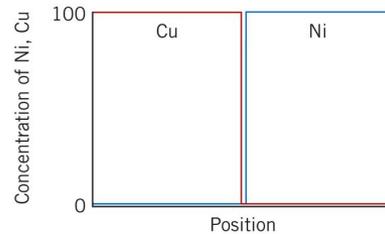
고온에 노출 된다면 서로 근접한 면에서 계면을 통해 원자의 이동이 생긴다.



이를 원자 개개의 위치로 나타내자면...



위 확산을 위치에 따른 농도 변화로 나타내자면?



구리 원자는 니켈 영역으로, 니켈은 구리 영역으로 확산: **상호 확산 (interdiffusion), 불순물 확산 (impurity diffusion)**



금속 고체의 확산 기구 (diffusion mechanism)

□ 원자 이동의 기본 조건:

- 1) 인접한 자리에 빈곳이 필요
- 2) 주위 원자와의 결합력을 끊을 수 있어야
- 3) 그럴려면 **충분한 에너지**가 있어야 한다.

□ Diffusion mechanism: 확산이 어떠한 방식으로 발생하는지?

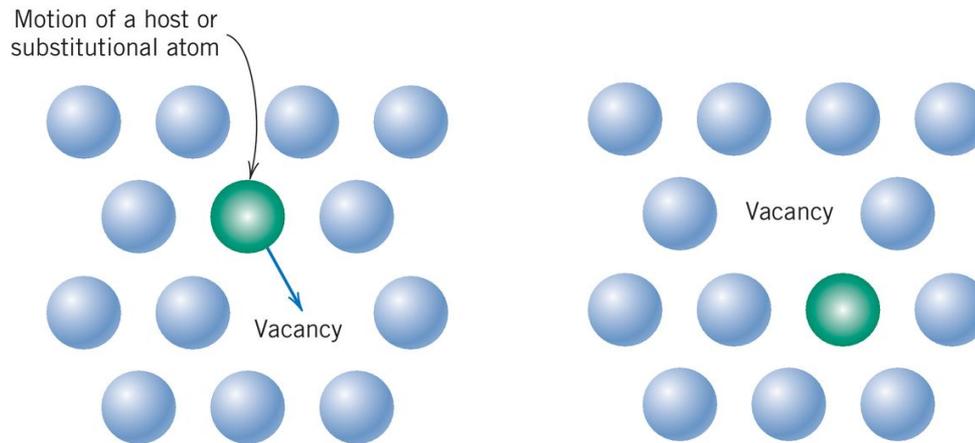
- 공공 확산 (vacancy diffusion)
- 침입형 확산 (interstitial diffusion)

- 이러한 에너지의 근원은 주로 원자의 진동 에너지.
- 이러한 원자 진동에너지는 온도가 증가할수록 같이 증가.
- 특정 온도에서는 전체 중 일부 원자만이 확산 가능, 그 비율은 온도가 증가할 수록 늘어난다
(**확산의 온도 의존성**)



공공 확산 (vacancy diffusion)

- 이웃한 빈 격자점 (vacancy)로 이동
- 원자의 현 위치와 공공이 서로 자리 바꿈



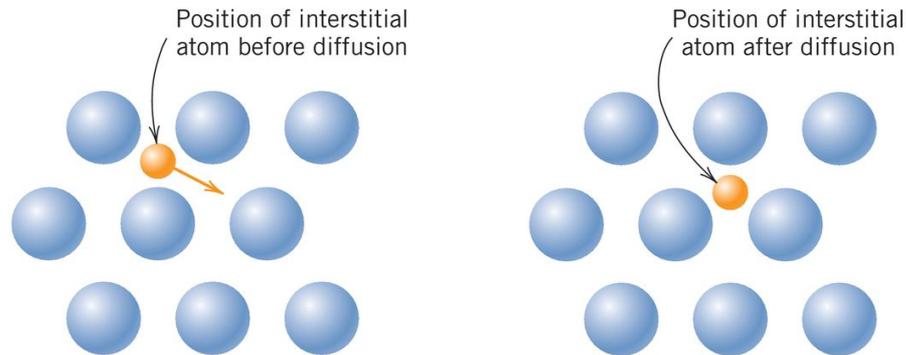
- 얼마나 많은 공공이 존재 하는가? - 앞서 평형 공공 농도(밀도)의 온도의 영향력 살펴봄

- 특정 온도에서는 전체 중 일부 원자만이 확산 가능, 그 비율은 온도가 증가할 수록 늘어난다 (확산의 온도 의존성)



침입형 확산 (interstitial diffusion)

- 한 침입형 원자가 한 침입형 위치 (interstitial site) 에서 이웃한 다른 침입형 위치로 이동.



- 충분히 작아서 침입형 위치로 들어갈 수 있을 만한 원자들의 확산 방법: (H, C, N ..)
- 침입형 확산의 속도 > 공공 확산
 - 침입형 확산 원자가 작아서 이동하기 좋다 (Mobility is high).
 - 공공보다 침입형 위치가 훨씬 많다.



정상 상태 확산 (Steady-state diffusion)

확산은 시간에 따라 변하는 과정

- (거시적 관점에서) 한 원소가 다른 원소 내로 이동하는 양은 시간에 대한 함수.
- 확산과 관련하여 중요한 성질은 얼마나 빠르게 나타나느냐, 즉 확산의 속도 (질량의 전달 속도).
- 확산 속도 J (=확산 유량; diffusion flux)는 단위시간 t 당 단위면적 A 을 통과하는 질량 M 으로 정의 된다.

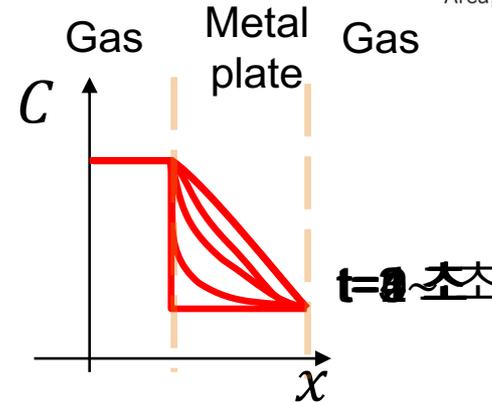
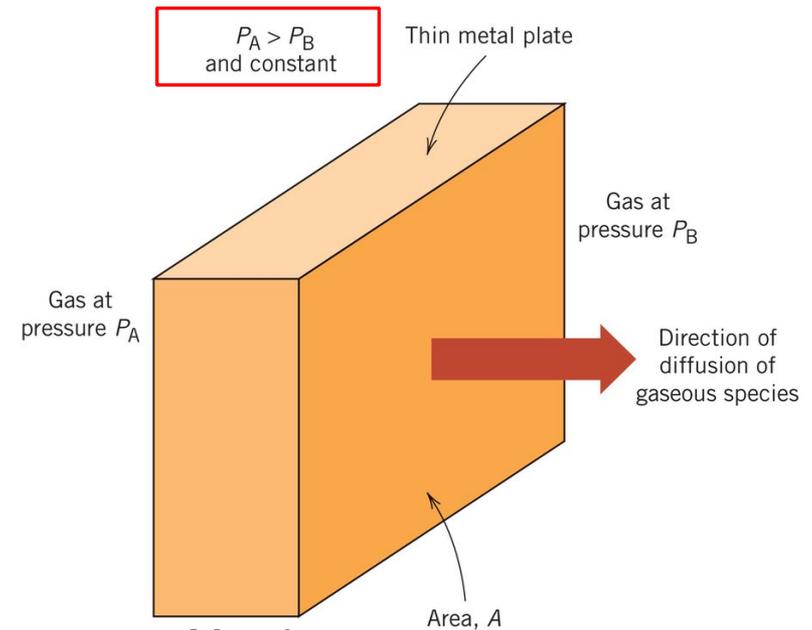
$$J = \frac{M}{At}$$

Fick's first law

- D : 확산 계수 $\left[\frac{m^2}{sec}\right]$ diffusion coefficient, diffusivity

- $\frac{dC}{dx}$: 농도 구배

$$J = -D \frac{dC}{dx}$$

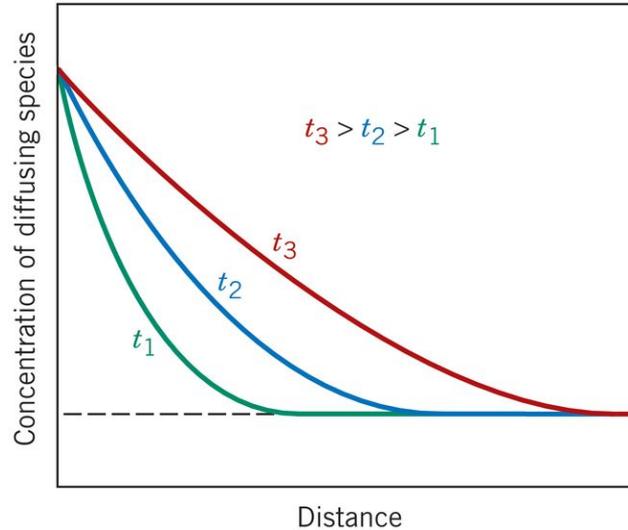


4초 이후로
정상상태 돌입



비정상 상태 확산 (nonsteady-state diffusion)

- 대부분의 확산은 비정상 상태 확산
- 고체 내의 각점에서 확산 유량(J)과 농도 구배 (dC/dx) diffusion gradient)는 시간(t)에 따라 변한다.
- 이로 인해 순 축적 (net accumulation)과 순 소모 (net depletion)가 생긴다.



Fick's 2nd law

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

만약 확산계수 D 가
조성에 무관하다면 ...



$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right)$$

주어진 미분 방정식은 특정 초기조건(initial condition)과 경계조건(boundary condition) 하에서 풀이할 수 있다.



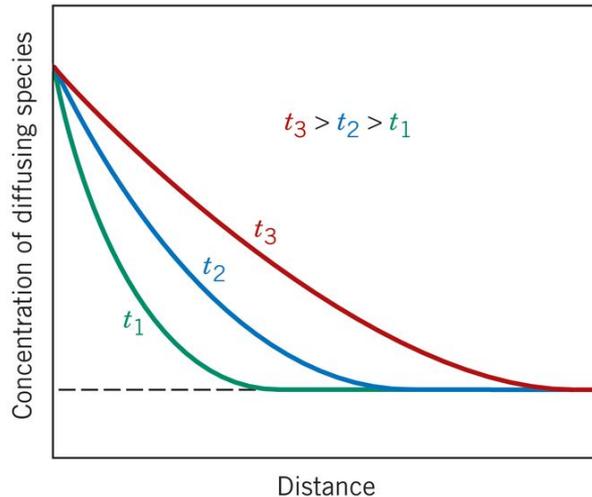
반무한대 고체 (semi-infinite solid)

□ 앞서 비정상 상태 확산을 Fick's 2nd law로 설명하고, 이를

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right)$$

□ 로 표현하고, 이는 적절한 초기조건과 경계조건이 주어졌을 때 활용할 수 있다고 했다.

□ 반무한대 고체 예제를 통해 이를 다뤄보겠다.



무한히 긴 알루미늄 막대 한쪽 끝에서 확산해 오는 구리의 예.



Semi-infinite Al. bar

$x = 0$

Position
 x

$x \rightarrow \infty$

초기 조건 ($t=0$)

$$C = C_0 \text{ (at } 0 \leq x \leq \infty \text{)}$$

경계조건 ($t>0$)

$$C = C_s \text{ at } x = 0$$

$$C = C_0 \text{ at } x = \infty$$

경계 조건을 적용하면 위치 x 에 해당하는 농도 C_x 를 시간에 대한 함수로 구할 수 있다.

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



반무한대 고체 (semi-infinite solid)

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

□ erf(z): Gaussian error function; z 값에 따라 다른 값

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

➤ Table로 주어진 값을 참고하자.

Table 7.1
Tabulation of Error
Function Values

WileyPLUS

Tutorial Video:
Diffusion Tables

How to Use the
Table of Error
Function Values

z	erf(z)	z	erf(z)	z	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



확산에 영향을 미치는 요소

□ 확산종 (diffusing species)

- 확산 계수 (D , diffusivity; diffusion coefficient)는 원자 확산 속도를 나타낸다.
- 모재료 (host) 뿐만 아니라, 확산종도 확산 계수에 영향을 미친다.
- Fe의 자기 확산과 Fe 속 Carbon의 확산 속도 차이?

□ 온도 (temperature)

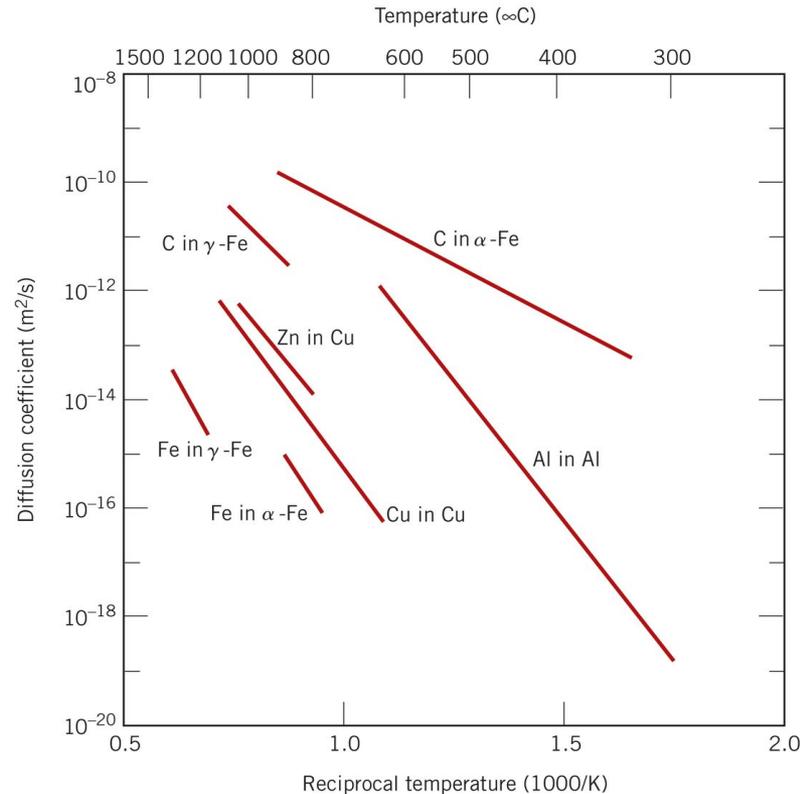
- 확산 계수와 속도에 가장 중요한 영향.
- 확산 계수를 보통 온도에 대한 함수로 표현 (확산 계수의 온도 의존성)

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q_d}{RT}\right)$$

- (D_0 : 온도 무관한 선지수; Q_d : 확산에 대한 활성화 에너지; R : 기체상수; T : 절대 온도 (K))

$$\ln D = \ln D_0 - \frac{Q_d}{RT}$$

$$\ln D = \ln D_0 - \frac{Q_d}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

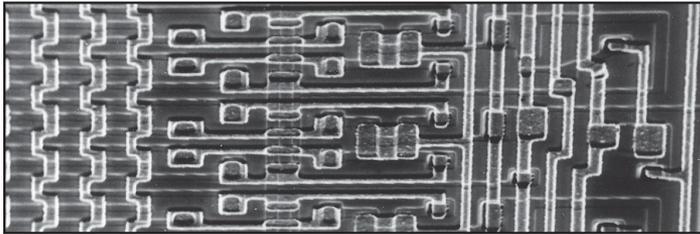


Data taken from E. A. Brandes and G. B. Brook (Editors), *Smithells Metals Reference Book*, 7th edition, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1992.



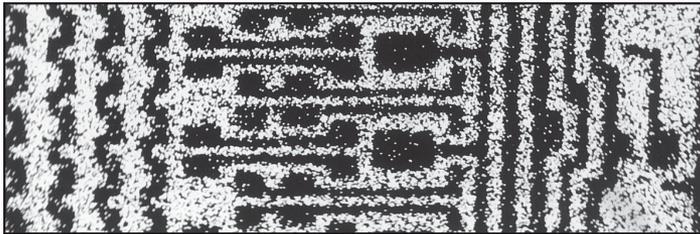
반도체 재료의 확산

- 고상 확산을 이용하는 예로, 반도체 집적회로(Integrated Circuit) 제작이 있다.
- 매우 좁은 영역에 복잡한 회로를 설치



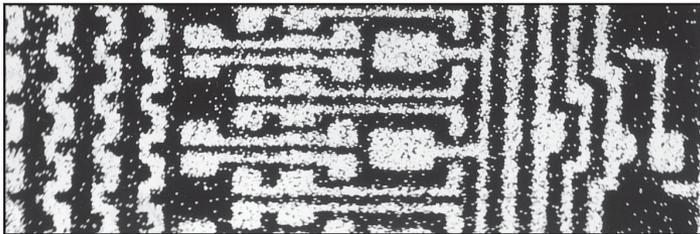
(a)

주사현미경 사진



(b)

규소(Si) 점지도



(c)

100 μm

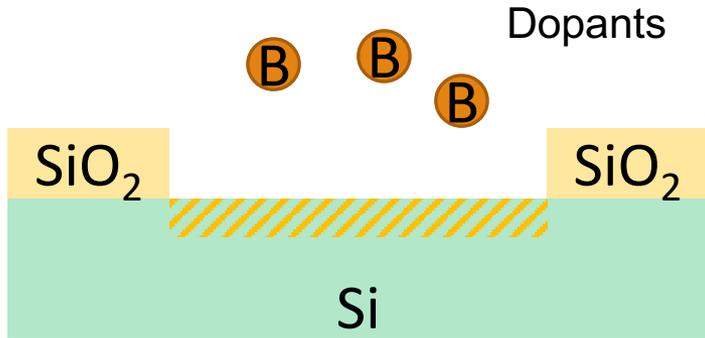
© William D. Callister, Jr.

Al 점지도



Pre-deposition & Drive-in

Pre-deposition



표면에서의
불순물 농도가
유지된 채로 확산.
따라서...

Fick's 2nd law

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

Drive-in



불순물의 총량
(Q_0) 변화 없이
농도의 분포 $C(x)$
최적화

$$C(x, t) = \frac{Q_0}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$$



과제

- 예제 7.1, 7.2(carburizing), 7.3
- 예제 7.4 (폴리머, PET의 membrane 확산)
- 제출할 필요 없습니다.

