

Chapter 6. Diffusion in Solids

Diffusion ~ phenomenon of material transport by atomic motion
(원자 움직임에 의한 물질의 이동 현상)

Introduction

Copper-Nickel의 열처리 전의 확산 정도: (Fig. 6.1)

Copper-Nickel의 열처리 후의 확산 정도: (Fig. 6.2)

→ interdiffusion (상호 확산) or impurity diffusion (불순물 확산)

cf.) self diffusion (자기 확산)

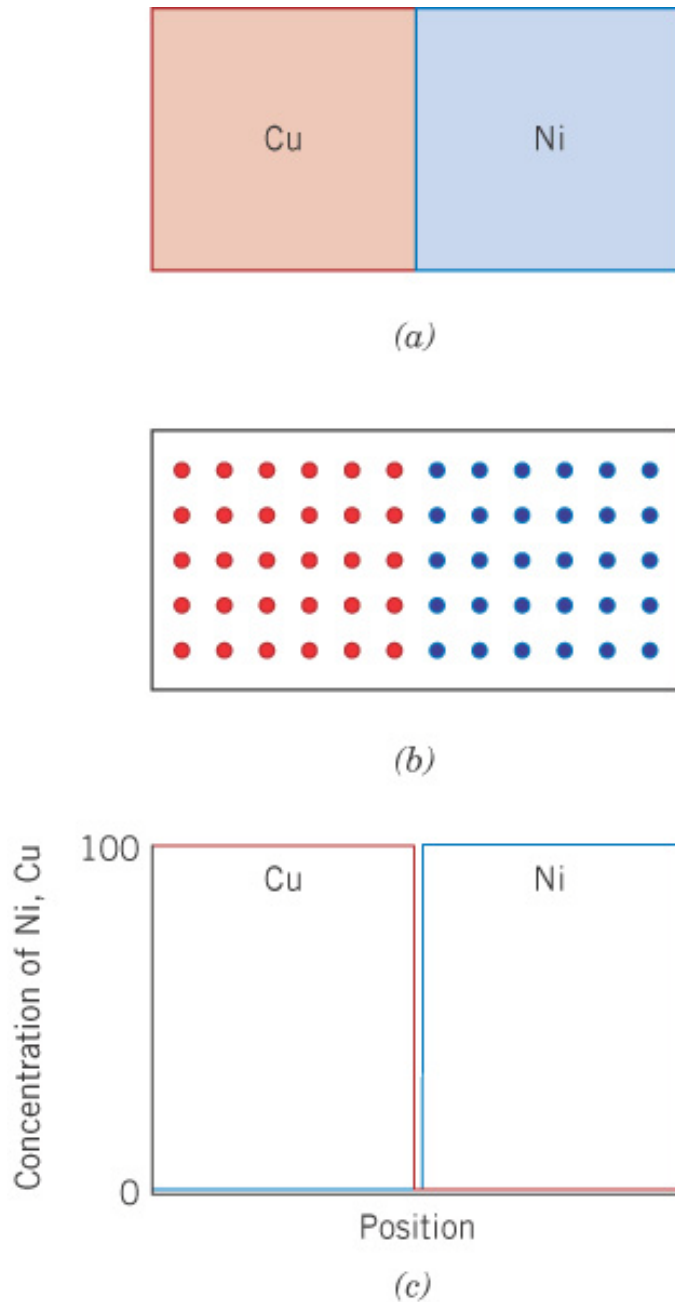
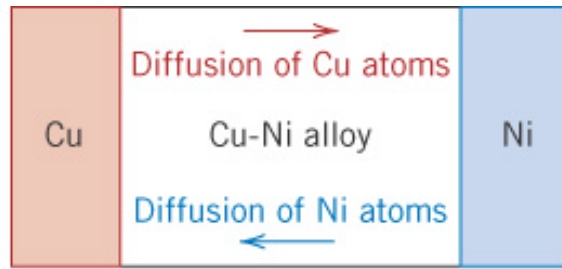
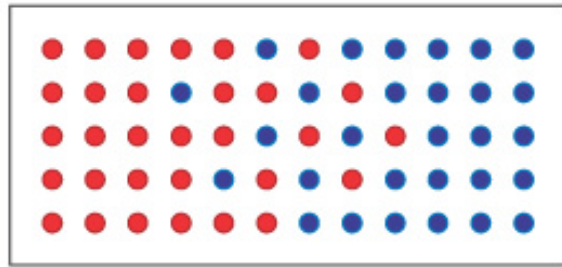


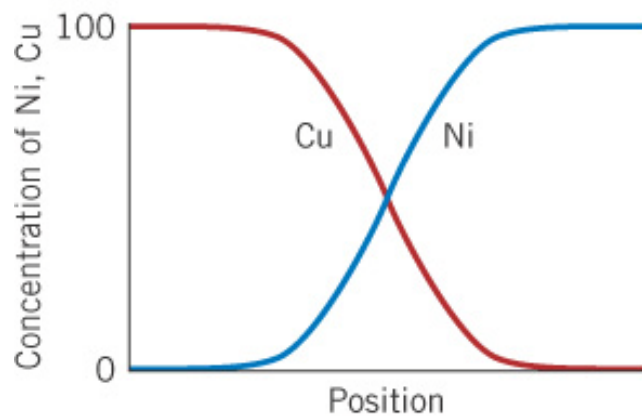
Fig. 6.1 (a) 고온 열처리 전의 Cu-Ni diffusion couple (확산쌍), (b) 확산쌍 내의 Cu 원자와 Ni 원자의 위치 표시, (c) 확산쌍의 위치에 따른 Cu와 Ni의 농도.



(a)



(b)



(c)

Fig. 6.2 (a) 고온 열처리 후의 Cu-Ni diffusion couple (확산쌍), (b) 확산쌍 내의 Cu 원자와 Ni 원자의 위치 표시, (c) 확산쌍의 위치에 따른 Cu와 Ni의 농도.

Diffusion Mechanisms

확산은 원자의 이동에 의한 것이므로 다음을 만족해야 함.

- 1) empty adjacent site
- 2) sufficient energy to break bonds

- Vacancy diffusion (공공 확산)

(Fig. 6.3 (a)) 원자가 vacancy로 이동
: number of vacancies & T에 의존

- Interstitial diffusion (침입 확산)

(Fig. 6.3 (b)) 원자가 empty interstitial 위치로 이동
: H, C, N, O 등 침입위치에 들어갈 정도의 작은 원자의 경우

침입확산속도 > 공공확산속도

← 침입 원자는 작고 유동성 ↑
비어있는 침입위치가 공공보다 ↑

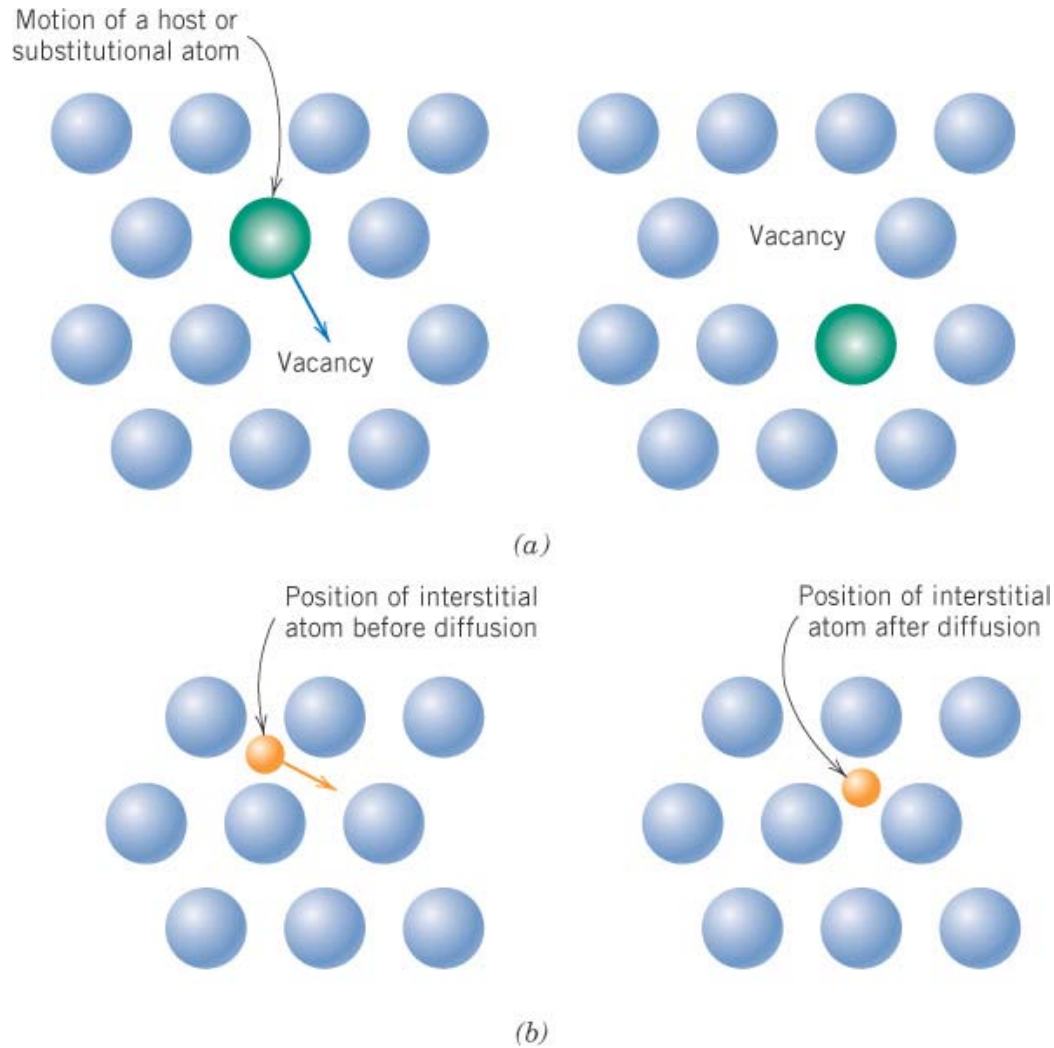


Fig. 6.3 (a) 공공 확산, (b) 침입 확산에 대한 개략도.

Steady-State Diffusion (정상상태 확산)

time-dependent process

Diffusion flux, J (확산 플럭스)

: 단위 시간, 단위 면적을 통과하는 질량 or 원자 수
(kg/m².s or atoms/m².s)

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

area ← A ← time

mass or number of atoms → M

→ (미분형) →

$$J = \frac{1}{A} \frac{dM}{dt}$$

* **Steady state** (정상상태): 상태가 시간에 따라 변하지 않는 경우

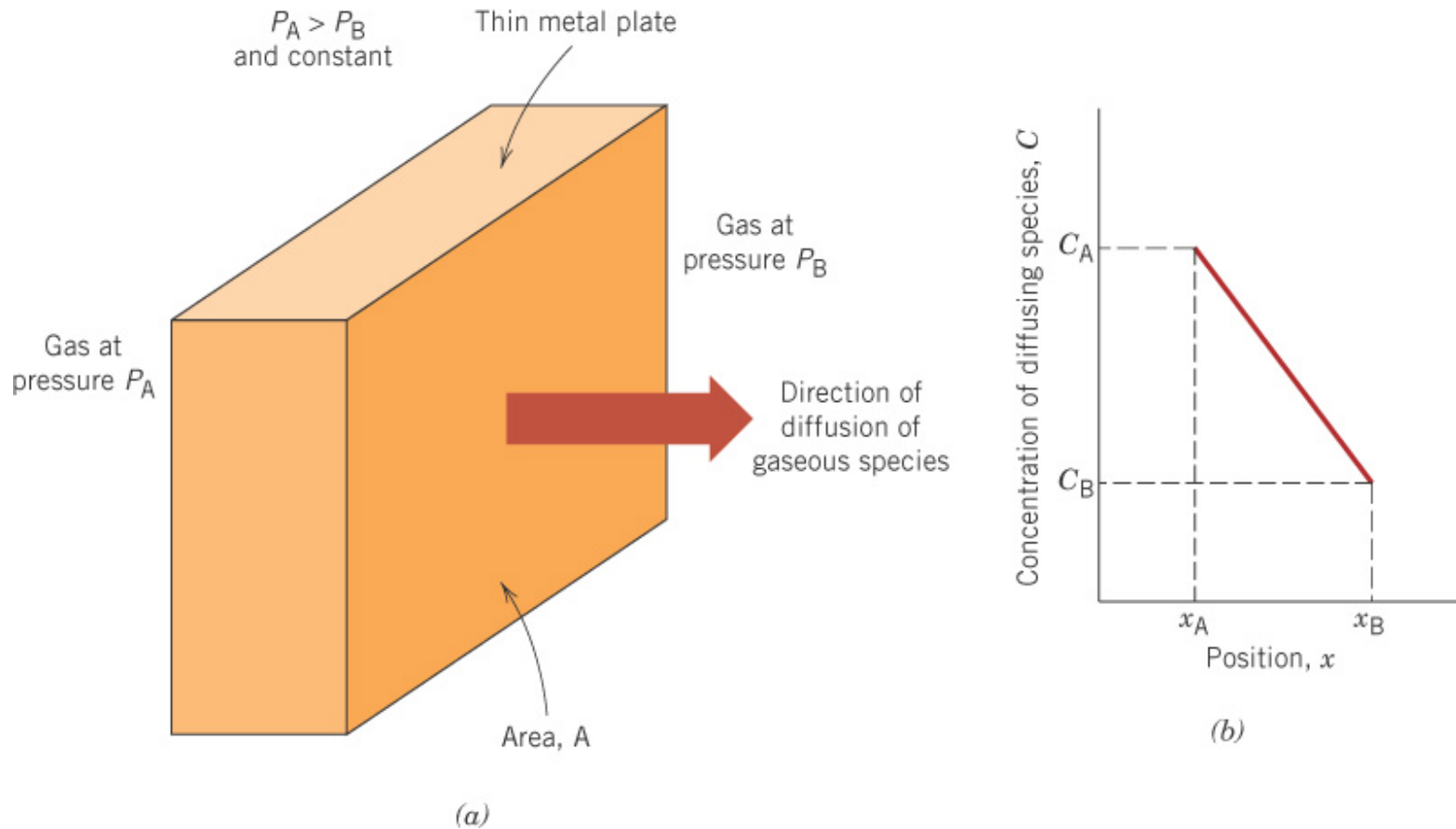
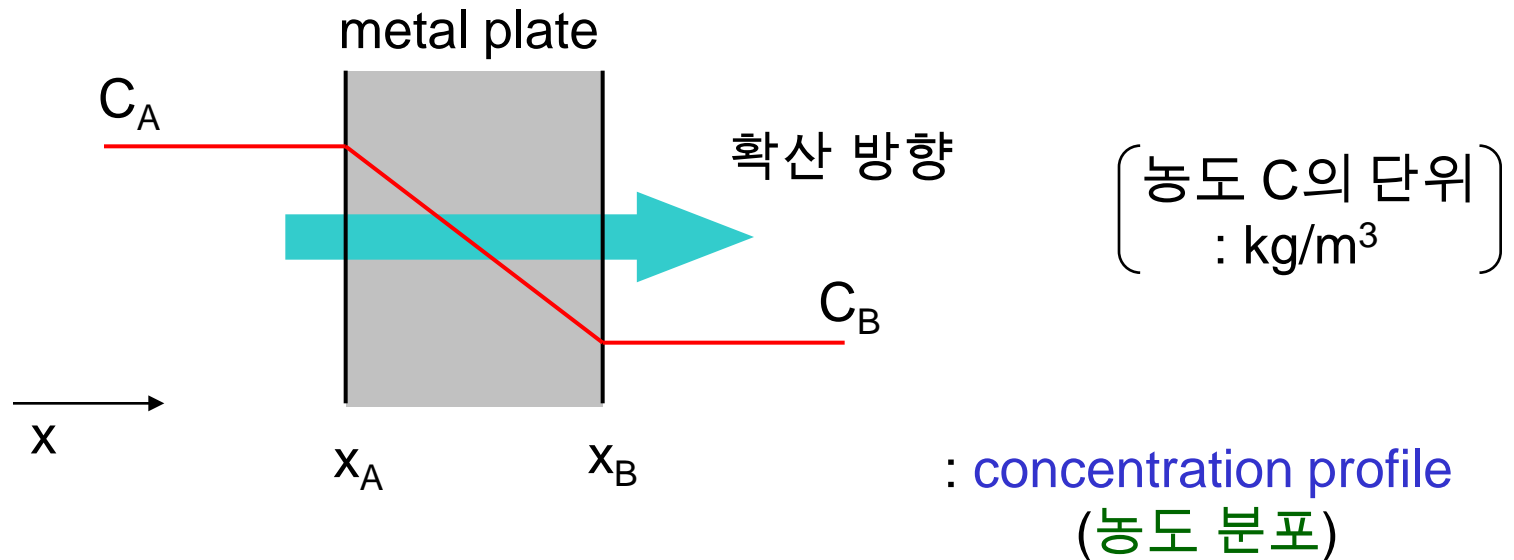


Fig. 6.4 (a) 박판을 통과하는 확산, (b) 정상상태 확산에 대한 박판 두께에 따른 선형 농도 분포 (← 농도 or 압력이 일정하게 유지되면서 시간이 충분히 경과한 경우).



Concentration gradient = $\frac{dC}{dx}$
(농도 기울기)

↓ 농도 분포가 선형인 경우

Concentration gradient = $\frac{\Delta C}{\Delta x} = \frac{C_B - C_A}{x_B - x_A}$

* Steady-state diffusion in a single direction

(일방향에서의 정상상태 확산)

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

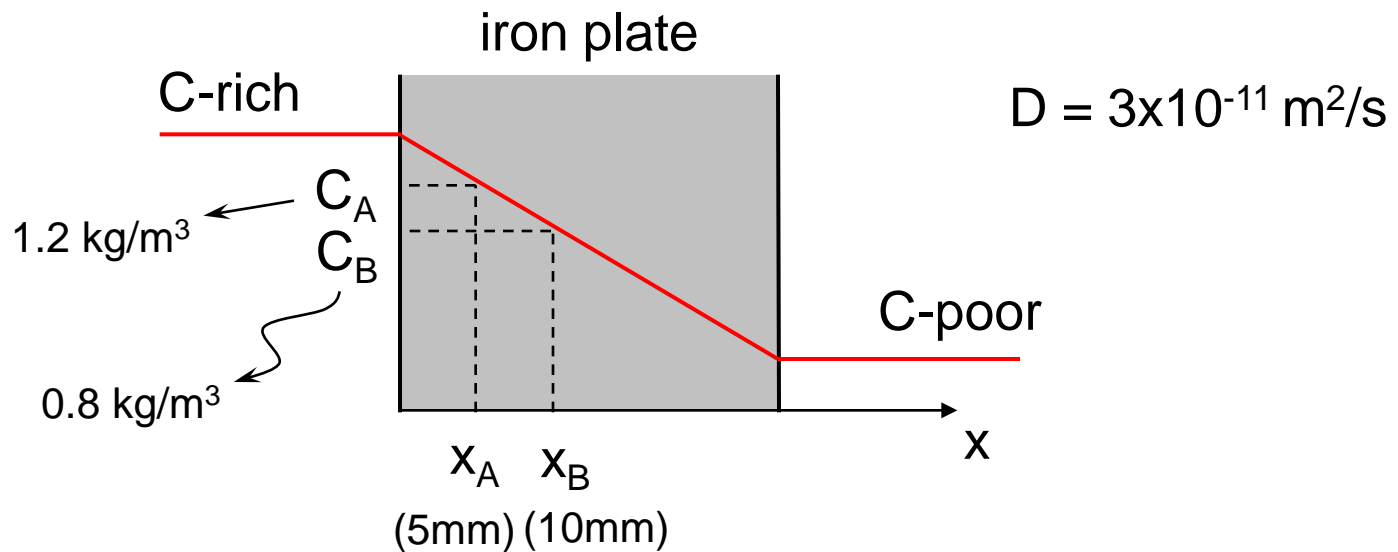
: Fick's 1st law
(Fick의 제 1 법칙)

diffusion coefficient (m²/s)
(확산계수)

Driving force (구동력) in diffusion ~ concentration gradient
(확산에서의 구동력은 농도기울기)

Ex. 6.1) Iron plate at 700 °C

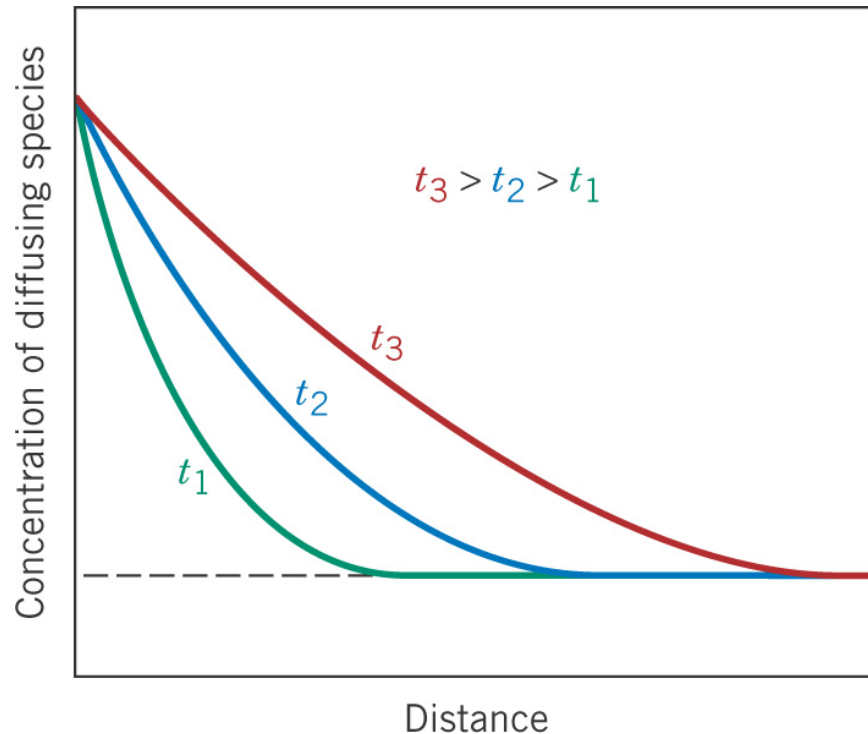
Diffusion flux at steady-state ?



$$\longrightarrow J = -D \frac{C_B - C_A}{x_B - x_A} = 2.4 \times 10^{-9} \text{ kg/m}^2 \cdot \text{s}$$

Nonsteady-State Diffusion (비정상상태 확산)

→ 실제 상황에선 diffusion flux & concentration gradient가 time에 따라 변함



$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

: Fick's 2nd law
(Fick의 제 2 법칙)

Fig. 6.5 시간 t_1 , t_2 , t_3 에 따른 비정상상태 확산분포.

Factors That Influence Diffusion

(확산에 영향을 미치는 인자)

- **Diffusing species** (확산 종)

D (확산계수) ~ indicative of diffusion rate

(Table 6.2) Host metal과 diffusing species에 따른 D

Fe (self-diffusion), $D = 3 \times 10^{-21} \text{ m}^2/\text{s}$

C (inter-diffusion), $D = 2.4 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$

{ Fe의 경우 vacancy diffusion
 C의 경우 interstitial diffusion

→ **Vacancy diffusion < Interstitial diffusion**

Table 6.2 A Tabulation of Diffusion Data

Diffusing Species	Host Metal	$D_0(m^2/s)$	Activation Energy Q_d		Calculated Values	
			kJ/mol	$eV/atom$	$T(^{\circ}C)$	$D(m^2/s)$
Fe	α -Fe (BCC)	2.8×10^{-4}	251	2.60	500	3.0×10^{-21}
					900	1.8×10^{-15}
Fe	γ -Fe (FCC)	5.0×10^{-5}	284	2.94	900	1.1×10^{-17}
					1100	7.8×10^{-16}
C	α -Fe	6.2×10^{-7}	80	0.83	500	2.4×10^{-12}
					900	1.7×10^{-10}
C	γ -Fe	2.3×10^{-5}	148	1.53	900	5.9×10^{-12}
					1100	5.3×10^{-11}
Cu	Cu	7.8×10^{-5}	211	2.19	500	4.2×10^{-19}
Zn	Cu	2.4×10^{-5}	189	1.96	500	4.0×10^{-18}
Al	Al	2.3×10^{-4}	144	1.49	500	4.2×10^{-14}
Cu	Al	6.5×10^{-5}	136	1.41	500	4.1×10^{-14}
Mg	Al	1.2×10^{-4}	131	1.35	500	1.9×10^{-13}
Cu	Ni	2.7×10^{-5}	256	2.65	500	1.3×10^{-22}

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

- Temperature

~ most profound influence on **D** (확산 계수) & **J** (확산 flux)

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

확산 선지수
(T에 무관)

확산에 대한
activation E
(J/mol)

절대 온도

→ Fe의 self-diffusion 경우 (Table 6.2 참조),

T가 500 °C에서 900 °C로 될 때 D는 6승 배 증가!

Ex. 6.4) D (확산계수) of Mg in Al at 550 °C ?

Table 6.2 의 data로부터

$$\begin{cases} D_0 = 1.2 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s} \\ Q_d = 131 \text{ kJ/mol} \end{cases}$$

$$\begin{aligned} \longrightarrow D &= D_0 \exp\left(-\frac{Q_d}{RT}\right) \\ &= (1.2 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}) \exp\left(-\frac{131,000 \text{ J/mol}}{(8.31 \text{ J/mol}\cdot\text{K})(823 \text{ K})}\right) \\ &= \underline{5.8 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}} \end{aligned}$$

(500 °C \rightarrow 550 °C로 50 °C 증가에 D 는 3 배 증가)