

금속의 고온 산화동안 포물선 속도상수의 이론적 계산

金仁洙 · 趙月東*

동아대학교 공과대학 금속공학과

*유타대학교 금속공학과

Theoretical Calculation of Parabolic Rate Constant for High-Temperature Oxidation of Metals

Insoo Kim and Weol Dong Cho*

Department of Metallurgical Engineering, Dong-A University, Busan 604-714, Korea

*412 WBB, Department of Metallurgical Engineering, University of Utah, Salt Lake City, Utah, 84112 U.S.A

Abstract Based on the mass balance of anion and cation fluxes, the parabolic rate constant (K_p) of oxide grown during the high-temperature oxidation of metal is theoretically calculated. It is assumed that the diffusion of oxygen anion and metal cation through oxide scale obeys the Fick's 1st law, the growth of oxide is controlled by the diffusion of ions, electrical potential gradient as driving force for diffusion of ions is ignored, and oxidation occurs within an existing oxide layer. Then, the parabolic rate constant can be expressed by $K_p = [2\rho_{MmOn} M_{MmOn}^2 (mD_o C_o^e + nD_M C_M^e) / nm]$

(Received July 3, 2001)

Key words: Oxidation, Parabolic rate constant

1. 서 론

금속의 외부표면에 형성되는 산화피막은 금속을 외부 부식성 분위기로부터 보호한다는 점에서 산업적으로 매우 중요하다. 금속의 표면에 형성되는 산화피막의 속도는 일반적으로 속도상수로 표현되며, 산화속도를 이론적으로 처음 계산한 사람은 와그너이다[1-3]. 산화층이 성장하는 동안 금속이온과 산소이온들의 flux는 chemical potential gradient와 electrical potential gradient에 의하여 영향을 받는다. 와그너는 chemical potential gradient와 electrical potential gradient를 고려하여 양이온 및 음이온의 flux를 여러가지 가정하에 계산하여 산화피막의 형성에 대한 속도상수를 이론적으로 유도하였다[1-3]. 하지만 초기에 미량 형성된 산화층이 electrical potential gradient에 의한 이온들의 확산을 방해 한다면, 이온들의 확산은 단지 산화층을 따른 chemical potential gradient에 의하여 이동될 것이며 이러한 이온들의 플럭스가 Fick's의 확산법칙을 따라 거동할 때 새로운 변수를 갖는 속도식이 유도될 수 있다.

산화물의 성장은 일반적으로 금속/산화층의 계면 또는 산화층/가스계면에서 새로운 산화물의 생성으로 일어나는 것으로 알려지고 있지만[4-7] 또한 산화물은 이미

존재하는 산화물의 내부에서도 생성되어 성장되는 것으로 보고되고 있다[8-12]. 금속산화물이 금속산화물 내부에서 생성되어 성장될 때 산화물의 성장에 대한 산화속도상수는 몇 가지 가정하에 와그너의 속도상수식과는 다른 형태로 나타낼 수 있다: (1)산화물 성장에 대한 율속단계는 이온들의 확산이 지배한다 (2)음이온과 양이온의 확산은 Fick's의 제 1법칙의 거동을 따른다 (3)산화피막이 계속적으로 성장하는 동안 새로운 산화물은 음이온과 양이온의 상호확산에 의하여 산화피막의 내부에서 형성된다 (4)산화속도가 커서 이온들의 이동에 대한 구동력으로서 electrical potential gradient는 무시된다.

본 논문은 위에서 언급한 가정하에 금속의 고온산화동안 속도상수를 계산하여 속도상수와 계면에서의 평형농도 사이의 관계를 정량적으로 표현하였으며, Ni₇₀Cr₃₀ 합금의 고온산화거동에 적용하여 유도된 식의 유효성을 검토하였다.

2. 속도상수의 계산 및 응용

2.1. 산화층을 통한 산소와 금속 이온의 flux

산화층이 금속과 산소의 상호확산에 의하여 성장될 때 (그림 1(A)) 산화층의 성장하는 속도를 계산하기 위해서

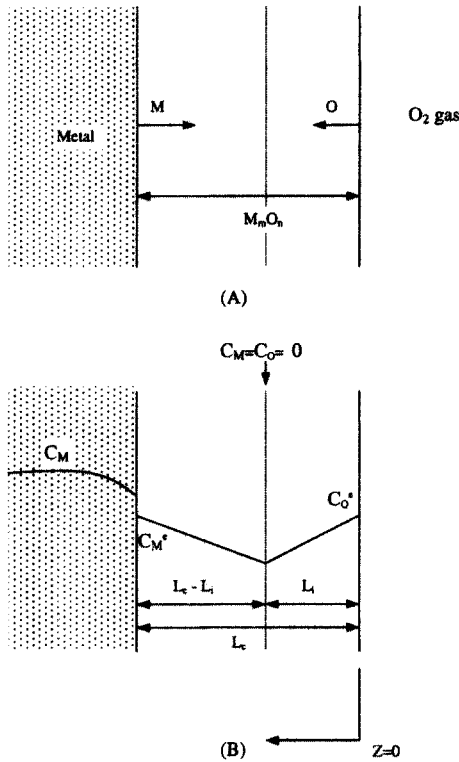


Fig. 1. Schematics diagram showing (A) diffusion and (B) concentration profile of metal and oxygen ions during growth of oxide scale.

는 먼저 산화층을 가로질러 확산되는 산소와 금속의 flux가 계산되어야 한다. 그림 1(B)는 산화층이 성장하는 동안 금속과 산소의 확산이 Fick's 제 1법칙을 따른다고 가정했을 때 금속과 산소의 농도 분포를 나타낸다. 그때 산화층을 가로지르는 산소의 flux는 Fick's 제1법칙에 따라 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$J_o = -D_o \frac{dC_o}{dz} \quad (1)$$

여기서 J_o 는 산화층을 통과하는 산소의 flux(mole/cm² sec), D_o 는 산화층에서 산소의 확산계수(cm²/sec), C_o 는 산화층을 가로질러서 산소농도 (mole/cm³)를 나타낸다. 산소의 flux가 Z 방향에 따라서 일정하다고 가정할 때, 산소의 플럭스(J_o)는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$J_o = -D_o \frac{dC_o}{dz} = \frac{D_o C_o^e}{L_i} \quad (2)$$

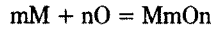
여기에서 C_o^e 는 산화층과 산소와의 계면에서 산소의 평형농도를 나타내며, L_i 는 가스/산화층계면에서 산화가 일어나는 지점까지의 거리를 나타낸다. 유사한 관계가 산화층안으로 확산되는 금속에 대해서도 적용되며, 따라서 산화층안으로의 금속이온의 flux는 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$J_M = -D_M \frac{dC_M}{dz} = \frac{D_M C_M^e}{L_i - L_c} \quad (3)$$

여기에서 C_M^e 는 기지금속과 산화층 계면에서 금속의 평형농도를 나타내며, L_c 는 산화층의 두께를 나타낸다.

2.2. L_i 와 L_c 사이의 관계

지금까지 산화층을 가로지르는 금속과 산소의 flux를 D_o , D_M , C_o^e , C_M^e , L_c , L_i 의 함수로서 나타내었다. 속도상수를 확산계수와 평형농도의 함수로서 나타내기 위해서는 L_c 와 L_i 사이의 관계가 설립되어야 한다. 금속과 산소가 확산되어 새로운 금속 산화층이 다음과 같은 반응에 의하여 산화층 안에서 형성될 때 산소 flux의 1/n 은 금속 flux의 1/m과 양적으로 같아야 한다.



$$\frac{J_o}{n} = \frac{J_M}{m} \quad (4)$$

여기에서 마이너스 표시는 금속과 산소의 확산방향이 반대이기 때문에 쓰여졌다. 식 (2)-(4) 관계를 이용해서 정리하면, 다음과 같이 L_i 와 L_c 사이의 관계를 얻을 수 있다.

$$\frac{D_o C_o^e}{n L_i} = \frac{D_M C_M^e}{m (L_c - L_i)}$$

$$L_i = \frac{m D_o C_o^e L_c}{(m D_o C_o^e + n D_M C_M^e)} \quad (5)$$

2.3. 속도상수의 계산

산화층의 형성속도(mole/cm² sec)는 새로운 산화층을 형성하기 위하여 유입된 산소의 flux와 같으므로 다음과 같은 식으로 표현될 수 있다.

$$\frac{dL_c}{dt} \rho_{MmOn} = J_o/n \quad (6)$$

여기에서 ρ_{MmOn} 는 산화층의 밀도(mole/cm³)를 나타낸다. 식 (2)과 식 (5)에 의하여 산화속도는 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$\frac{dL_c}{dt} \rho_{MmOn} = J_o/n = \frac{D_o C_o^e}{nL_i} = \frac{(mD_o C_o^e + nD_M C_M^e)}{nmL_c} \quad (7)$$

식 (7)을 적분하면

$$\frac{L_c^2}{2} = \frac{(mD_o C_o^e + nD_M C_M^e)}{nm\rho_{MmOn}} t + C_1 \quad (8)$$

이 된다. 여기서 C_1 은 적분상수이다. 시간(t)이 영일 때, 산화층의 두께(L_c)는 영이 되므로 이러한 초기조건을 이용해서 C_1 값을 구하면

$$C_1 = 0$$

이 된다. 식 (8)를 단위면적당 무게변화(X)의 형태로 바꾸면

$$X(\text{gram/cm}^2) = L_c \rho'_{MmOn} = \left[\frac{2t(mD_o C_o^e + nD_M C_M^e)}{nm\rho_{MmOn}} \right]^{1/2} \rho'_{MmOn} \quad (9)$$

이 된다. 여기서 ρ'_{MmOn} 는 산화층의 밀도(gram/cm³)를 나타낸다. ρ'_{MmOn} 는 $\rho_{MmOn} \cdot M_{MmOn}$ (산화물의 분자량)으로 대체될 수 있기 때문에

$$X(\text{gram/cm}^2) = \left[\frac{2\rho_{MmOn} M_{MmOn}^2 (mD_o C_o^e + nD_M C_M^e)}{nm} \right]^{1/2} \cdot t^{1/2} \quad (10)$$

으로 표현될 수 있다. $X^2 = K_p t$ 관계[9]에 의하여 식 (10)은 다음과 같이 재배열될 수 있다.

$$X^2(\text{gram}^2/\text{cm}^4) = K_p \cdot t =$$

$$\left[\frac{2\rho_{MmOn} M_{MmOn}^2 (mD_o C_o^e + nD_M C_M^e)}{nm} \right] \cdot t$$

$$K_p = \left[\frac{2\rho_{MmOn} M_{MmOn}^2 (mD_o C_o^e + nD_M C_M^e)}{nm} \right] \quad (11)$$

식 (11)는 금속의 고온산화동안 속도상수(K_p) 값이 D_o , D_M , C_o^e , C_M^e 에 의존함을 보여준다.

2.4. 적용

본 논문에서 유도된 식 (11)의 유효성은 결정입계를 따라 이온들의 확산에 의하여 성장하는 크로미아(Cr₂O₃)의 형성에 적용시킴으로서 검토되었다. 크로미아의 형성에 있어서 확산계수 및 속도상수는 측정된 사람에 따라 광범위한 차이를 나타내는 이유로, 800 및 900°C에서 Ni₇₀Cr₃₀과 Ni₇₀Cr₃₀-Y의 산화속도 및 확산계수를 함께 측정된 Tsai 등의 실험결과가 인용되었다[13]. 식 (11)를 이용하여 속도상수를 계산하기 위해서는 산소/산화층 계면에서의 평형농도(C_o^e)와 기지금속/산화층계면에서 금속이온의 평형농도(C_M^e)를 알아야 한다. 산소/산화층계면에서 열역학적인 평형이 이루어질때 산소의 평형농도(C_o^e)는 깁스자유에너지의 평형조건($\Delta G^0 = -RT \ln K$)과 이상기체방정식(PV=nRT)를 이용하여 계산될 수 있지만, 기지금속/산화층계면에서 금속이온의 평형농도는 문헌상에 보고되지 않은 이유로, 양이온, 음이온의 확산계수와 평형농도로부터 속도상수를 계산하는 것은 불가능하였다. 따라서 본 논문에서는 식 (11)의 유효성을 다음과같은 간접적인 방법을 이용하여 검토하였다.

Ni₇₀Cr₃₀-Y는 Ni₇₀Cr₃₀에이트륨을 작은 양 주입하여 만든 시편으로 이트륨은 고온산화동안 형성된 크로미아의 입계에 편석되어 산소 및 크롬의 확산계수 및 산화

Table 1. Comparison of C_{Cr}^e calculated using D_{gb} , C_o^e , K_p and (Eq. 12)[13].

sample	D_{gb} (cm ² /s)	C_o^{eq} (mol/cm ³)	K_p (gram ² /cm ⁴ s)	
O (800°C)	5.9E-13	1.7E-30	5.4E-14	
Cr (800°C)	1.1E-12			
O (800°C)Y	2.0E-13		1.2E-14	
Cr (800°C)Y	2.5E-13			
O (900°C)	1.6E-12	1.9E-27	1.2E-13	
Cr (900°C)	9.3E-12			
O (900°C)Y	8.3E-13		8.1E-14	
Cr (900°C)Y	2.5E-12			

속도에 영향을 미치는 원소로 알려져 있다. 비록 이트륨이 확산계수 및 산화속도에 영향을 미치는 원소로 알려져 있지만, 미량 첨가된 이트륨이 기지금속과 산화층 사이의 평형농도에는 크게 영향을 미치지 않을 것으로 판단된다. 따라서 고온산화속도의 적용을 위하여 식 (11)가 유효하기 위해서는 Tsai 등[13]에 의하여 보고된 음이온 및 양이온의 확산계수 및 속도상수와 깁스자유 에너지의 평형조건 및 이상기체 방정식을 통하여 계산된 값을 식 (11)에 대입시켰을 때, 800 및 900°C에서 계산된 $Ni_{70}Cr_{30}$ 및 $Ni_{70}Cr_{30}-Y$ 합금의 값은 근접된 값을 나타내어야 한다. Table 1은 Tsai 등[13]에 의하여 연구된 결과를 이용하여 계산된 값을 나타낸다. 800 및 900°C에서 계산된 $Ni_{70}Cr_{30}$ 및 $Ni_{70}Cr_{30}-Y$ 의 값은 큰 차이 없이 근접된 값을 나타내고 있으며 이러한 사실은 속도상수와 확산계수, 평형농도의 관계에 있어서 식 (11)의 유효성을 간접적으로 보여준다.

후 기

본 연구를 2001년도 동아대학교 연구비지원으로 수행 되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. N. Birks and G. H. Meier: Introduction to High

- Temperature Oxidation of Metals, Edward Arnold, London, (1983) 42.
2. G. H. Geiger and D. R. Poirier: Transport Phenomena in Metallurgy, Addison Wesley Publishing Company, London, (1973) 504.
 3. ASM Handbook (Vol. 13, Corrosion), (1998), 69.
 4. T. A. Ramanarayanan, M. Raghavan and R. Petkovic-Luton: J. Electrochem. Soc., 131(4) (1984) 923.
 5. J. Stringer, B. A. Wilcox and R. I. Jaffee: Oxid. Met., 5(1) (1972) 11.
 6. D. A. Jones: in Principles and Prevention of Corrosion, Macmillan Publishing Company, New York, (1992) 414.
 7. G. Ben Abderrazik, G. Moulin and A.M.Huntz: J. Mat. Sci., 19 (1984) 3173.
 8. F. N. Rhines and J. S. Wolf: Metall. Trans., 1 (1970) 1701.
 9. G. C. Wood: Oxid. Met., 2(1) (1970) 11.
 10. F. H. Stott, G. C. Wood and M. G. Hobby: Oxid. Met., 3(2) (1971) 103.
 11. F. A. Golightly, F. H. Stott and G. C. Wood: Oxid. Met., 10(3) (1976) 163.
 12. F. A. Golightly, G. C. Wood and F. H. Stott: Oxid. Met., 14(3) (1980) 217.
 13. S. C. Tsai, A. M. Huntz and C. Dolin: Materials Sci. & Eng., A212 (1996) 6.