김일성종합대학학보 (물리학)
주체107(2018)년 제64권 제1호

금속겉면의 부식에 대한 운동론적연구

최창호, 옥남수, 김철우

상온에서 금속겉면의 부식[1－6]은 물분자의 해리를 전제로 한다. 해리된 OH^-은 금속의 겉면에서 다시 물분자로 재결합되거나 금속원자와 결합할수도 있으며 미끄럼운동을 하면서 확산될수도 있다. 그러나 그곳에서 물분자에로의 재결합가능성은 극히 적다. 한편 OH^-의 운동에네르기가 미끄럼포텐샬장벽의 높이 $E_{미}$보다 작으면 그것은 초기의 흡착위치에서 금속원자와 결합되여 수산화물을 형성하지만 반대의 경우에는 금속겉면에서 부단히 확산표류운동하다가 수산화물로 전환된다. 선행연구[1]에서는 습기의 수송에 의하여 물분자가 금속겉면에 부착한 다음에 있게 되는 흡착, 해리, 결합과정을 고찰하면서 수증기립자를 리상기체로 모형화하고 금속겉면에 있는 해리된 분자수를 구하였다.

우리는 금속겉면에로 수송된 수증기분자들의 흡착, 미끄럼, 해리 및 수산화물로의 전환을 특성시간들을 받아들여 운동론방정식으로 표시하고 풀이하여 부식제한조건을 특성시간들사이의 관계로 해석하였다.

론문에서는 금속겉면의 부식이 금속원자와 OH^-과의 결합에 의하여 이루어진다고 보고 이 과정을 금속원자와의 결합에 의한 특성시간 τ_4를 리용하여 고찰하였다.

금속겉면에서 해리된 물분자수에 대하여 단위시간당 그것의 변화는 다음과 같다.

$$dn_2/dt = n_1/\tau_2 - n_2/\tau_3 - n_2/\tau_4 - n_2/\tau_5 \tag{1}$$

여기서 n_1은 금속겉면에 흡착된 물분자수이다.

만일 해리된 이온들이 분자에로 재결합되는 가능성이 극히 적다면 금속겉면에서는 흡착과 해리 그리고 이온들의 미끄럼운동과 수산화물의 형성만이 있게 될것이다.

사실 이 가정은 금속겉면에는 비여있는 자리가 무수히 많다는것 또한 흡착된 물분자수밀도가 매우 작다는것으로서 다음과 같이 해석할수 있다.

어떤 t순간에 금속겉면의 단위면적에 있는 금속의 원자수를 n_0, 해리된 물분자의 수를 n_2라고 하면 물분자에로의 재결합을 위한 이온들사이의 충돌수는 n_2^2에 비례하며 금속의 수산화물이 형성될 충돌수는 $n_0 n_2$에 비례한다. 이온들의 미끄럼운동인 경우 충돌의 비례결수는 같다고 볼수 있다. 이로부터 $n_2^2/(n_0 n_2) = n_2/n_0 \to 0$이다. 이 관계를 특성시간사이의 관계로 넘기면 $\tau_5 >> \tau_4$이다. 이것을 고려하면 식 (1)은 다음과 같이 표시된다.

$$dn_2/dt \approx n_1/\tau_2 - n_2/\tau_3 - n_2/\tau_4 \tag{2}$$

분자의 흡착과 탈착, 해리과정을 특징짓는 량들의 의미를 따져보자.

탈착의 특성시간 τ_1은 금속겉면에서 미끄럼운동이 없는 경우 물분자가 체류하는 시간이므로 $\tau_1 = e^{E_a/(k_B T)}/\nu_1$(여기서 E_a는 재증발포텐샬)이며 이로부터 해리된 분자수는

$$n_2 = n_1 e^{-E_b/(k_B T)}. \tag{3}$$

여기서 $n_1(t) = J\tau_1(1 - e^{-t/\tau_1})$은 금속겉면에 흡착된 물분자의 수, ν_1은 흡착된 포텐샬우물안

에서 물분자가 단위시간동안에 도약하는 수이다.

한편 해리특성시간 τ_2 는 $\tau_2 = e^{E_b/(k_B T)}/\nu_2$ 이며 여기서 ν_2 는 해리포텐샬장벽안에서 이온들의 도약진동수이다.

금속결면에 흡착된 물분자수는 금속결면에로의 입사흐름과 재증발만을 고려한것이므로 해리까지 고려하는 경우에는 다음과 같이 표시된다.

$$n_1(t) = J\tau(1 - e^{-t/\tau}),\ \ 1/\tau = 1/\tau_1 + 1/\tau_2. \tag{4}$$

이로부터 식 (3)의 풀이는 다음과 같다.

$$\begin{aligned} n_2(t) = \frac{J\tau}{\tau_2}\{&(1/(1/\tau_3 + 1/\tau_4)) - (1/(1/\tau_3 + 1/\tau_4 - 1/\tau))e^{-t/\tau} - \\ &-[(1/(1/\tau_3 + 1/\tau_4)) - (1/(1/\tau_3 + 1/\tau_4 - 1/\tau))]e^{-(1/\tau_3 + 1/\tau_4)t}\} \end{aligned} \tag{5}$$

식 (5)로부터 금속결면의 부식과정과 그 정도를 평가해보자.

단위시간동안에 부식된 분자수는 $dn_2/dt = n_2/\tau_4$ 이고 t순간까지 부식된 금속원자의 수는

$$\begin{aligned} N(t) = \int_{\tau_2}^{t} \frac{n_2(t)}{\tau_2}dt = \frac{J\tau}{\tau_2\tau_4}\{&t/(1/\tau_3 + 1/\tau_4) + \tau e^{-t/\tau}(1/\tau_3 + 1/\tau_4 - 1/\tau) + \\ &+[1/(1/\tau_3 + 1/\tau_4) - 1/(1/\tau_3 + 1/\tau_4 - 1/\tau)]e^{-(1/\tau_3 + 1/\tau_4)t}/(1/\tau_3 + 1/\tau_4 - 1/\tau) - \\ &-\tau_2/(1/\tau_3 + 1/\tau_4) - \tau e^{-\tau_2/\tau}/(1/\tau_3 + 1/\tau_4 - 1/\tau) - [1/(1/\tau_3 + 1/\tau_4) - \\ &-1/(1/\tau_3 + 1/\tau_4 - 1/\tau)]e^{-(1/\tau_3 + 1/\tau_4)\tau_2}/(1/\tau_3 + 1/\tau_4 - 1/\tau)\}. \end{aligned} \tag{6}$$

부식이 최소로 되는 경우는 본질에 있어서 다음과 같다.

$$\left.\begin{aligned} dN(t)/dt = n_2(t) = 0 \\ d^2N(t)/dt^2 = dn_2(t)/dt > 0 \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

식 (7)을 풀기 위해 식 (6)을 다음과 같이 간략화하겠다.

$$N(t) = \frac{J\tau}{\tau_2\tau_4}\{\tau'(t - \tau_2) - \tau(e^{-t/\tau} - e^{-\tau_2/\tau})/(1/\tau' - 1/\tau) + [\tau' - 1/(1/\tau' - 1/\tau)]\tau'(e^{-t/\tau'} - e^{-\tau_2/\tau'})\} \tag{8}$$

여기서 $1/\tau' = 1/\tau_3 + 1/\tau_4$ 이다.

식 (8)을 고려한 식 (7)의 계산은 매우 복잡하다.

그러므로 해리와 부식이 흡착을 전제로 한다는 조건과 $\tau_1 \to \infty,\ \tau \approx \tau_2$ 로부터 식 (7)의 첫 조건을 만족시키는것은 $t = \tau_2 \ln[(\tau_2 - \tau')/(\tau_2 + \tau')]$ 인데 그자체로서는 부수이므로 의미를 가지지 않는다. 그러나 식 (7)의 둘째 조건을 해석할 때 나오는 식 즉

$$d^2N(t)/dt^2 = d[\tau' - \tau'(\tau_2 - \tau')e^{-t/\tau_2}/(\tau_2 + \tau')]/dt > 0$$

의 t대신에 대입할수 있다. 그러면 $\tau_2 - \tau' > 0;\ \tau_2 > \tau';\ \tau_2 > \tau_3\tau_4/(\tau_3 + \tau_4)$ 이 성립하는데 이것은 해리된 이온들의 미끄럼이나 수산화물로의 전환이 해리되는 즉시 일어나야 한다는것으로 해석된다. 따라서 부식이 최소로 되자면 조건 $\tau_3 < \tau_4$ 이 만족되여야 한다. 이것은 우리가 요구하는 조건이 과정들을 특징짓는 시간들사이의 관계로 된다는것을 의미하는것과 함께 부식량이 최소로 되기 위하여서는 금속결면에서 이온들의 미끄럼운동이 매우 헐하게 이루어져야 한다는 결과를 준다. 전자의 결론으로부터 중요한것은 시간에 대한 문제인것이 아니

라 총부식수에 기여하는 특성시간들인 $\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4$ 들의 영향이다. 즉 $dN(\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4) = 0$ 을 만족시키는 특성시간들사이의 관계를 구하는것이다. 그러자면 다음의 식을 풀어야 한다.

$$dN(\tau_1, \tau_2, \tau, \tau_3, \tau_4) = \left(\frac{\partial N}{\partial \tau_1}\right) d\tau_1 + \left(\frac{\partial N}{\partial \tau_2}\right) d\tau_2 + \left(\frac{\partial N}{\partial \tau_3}\right) d\tau_3 + \left(\frac{\partial N}{\partial \tau_4}\right) d\tau_4 = 0 \tag{9}$$

식 (9)는 일반적으로 풀기 어렵다. 이 식에서 특성시간들은 서로 독립이며 따라서 그것들의 미분도 독립이라는 조건으로부터 매 미분결수들이 령과 같아야 한다. 이 방법은 원리적으로는 가능하나 매우 복잡하므로 여기서는 이 문제의 고찰을 피하겠다.

한편 식 (5)에서 $J\tau/\tau_2$ 는 금속겉면에서 탈착보다 흡착이 기본이라는 가정하에서는 $J \approx 0$ 과 같다. 이것은 금속겉면의 부식을 줄이자면 결정적으로 수증기수송을 막아야 한다는것으로 해석된다.

맺 는 말

금속겉면의 부식이 금속원자와 OH^- 과의 결합에 의하여 이루어진다고 보고 이 과정을 금속겉면에서의 여러가지 수송현상들이 참가하는 과정들로 보았다. 과정들을 특징짓는 특성시간들을 포함하는 운동론방정식들을 작성하고 풀이한데 기초하여 금속겉면에서의 부식을 줄이자면 결정적으로 분자들이나 이온들의 미끄럼운동을 가속화시키는 조건을 마련하는것과 함께 물분자들의 흡착 즉 금속겉면에로의 수증기분자들의 수송을 가능한 억제해야 한다.

참 고 문 헌

[1] 김일성종합대학학보(자연과학), 63, 12, 56, 주체106(2017).
[2] 김일성종합대학학보(자연과학), 62, 4, 61, 주체105(2016).
[3] 량명성 등; 물리, 1, 30, 주체105(2016).
[4] M. C. Jung et al.; Phys. Rev., B 81, 115460, 2010.
[5] Marko Popovic; Phys. Rev., E 88, 1, 022302, 2013.
[6] J. Carrasco et al.; J. Chem. Phys., 130, 184707, 2009.

주체106(2017)년 9월 5일 원고접수

On the Etching of Metal Surfaces by Kinematic Theory

Choe Chang Ho, Ok Nam Su and *Kim Chol U*

We represented the process due to aqueous vapor transported to metal surfaces, that is, adsorption, sliding, dissociation and transition to hydroxides by kinetics equations with characteristic times. We solved the equations numerically and analyzed the relation with the characteristic times.

Key words: etching, metal surface, kinematic theory, sliding motion