

금속결면에서 물분자의 거동에 대한 운동론적연구

최창호, 김주혁, 리경수

경애하는 최고령도자 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《기계공학, 금속공학, 열공학, 재료공학을 비롯한 중요부문 기술공학들을 빨리 발전 시키고 그 성과를 여러 경제부문에 적극 받아들여야 합니다.》(《조선로동당 제7차대회에서 한 중앙위원회사업총화보고》 단행본 40페이지)

철은 적열상태에서 수증기에 의하여 산화되면서 부식된다. 그러나 공기를 포함하지 않은 물은 상온에서 철을 부식시키지 못한다. 사실 철은 마른 공기중에서 150℃이상에서만 산화된다. 공기가 있을 때에는 물에 의하여 다공성인 수산화제2철($\text{Fe}(\text{OH})_2$)이 형성되면서 부식이 계속된다.[1]

금속결면에서 물에 의한 부식은 자유로운 물분자가 OH^- 과 H^+ 으로 해리되는데 요구되는 해리에너지보다 훨씬 작아도 진행된다. 이것은 물에 의한 금속결면의 부식이 자유로운 물분자에 의한것보다 더 잘 진행되며 상온에서는 물분자가 H^+ 과 OH^- 으로 해리된 다음 OH^- 이 Fe와 결합하는 과정으로 이루어진다는것을 의미한다. 사실 금속결면에 흡착된 H_2O 분자의 해리에너지는 자유로운 H_2O 분자의 해리에너지보다 훨씬 작다.[1, 2]

금속결면이 물에 의하여 부식되자면 물분자의 해리가 선차적으로 진행되어야 한다. 해리된 OH^- 은 금속의 결면에서 미끄럼운동을 하면서 확산된다. 만일 OH^- 의 열운동에 에너지(온도에 의하여 결정)가 미끄럼포텐셜장벽의 높이 E_0 보다 작으면 초기의 흡착위치에서 금속원자와 결합되어 수산화물을 형성하지만 반대의 경우에는 금속결면에서 부단히 확산표류되다가 수산화물로 전환된다. 수산화물로의 전환은 에너גיע적전지에서 볼 때 결합에너지가 미끄럼포텐셜장벽의 높이보다 클것을 요구한다.

물에 의한 금속결면의 부식은 물분자의 흡착을 전제로 한다. 금속결면에서 물분자의 흡착현상은 제1원리적방법으로 많이 연구되고있다.[1-5] 선행연구들에서는 여러가지 금속결면에서 물분자의 흡착을 주로 물분자의 분자궤도와 그 방향성전지에서 그리고 해리에너지의 측면에서 연구하였다.

본문에서는 수증기의 수송에 의하여 물분자가 금속결면에 도달한 다음의 흡착과정을 해리과정과 결부하여 운동론적으로 고찰하였다.

문제를 간단히 하기 위하여 수증기를 이상기체로 모형화하겠다.

금속결면으로 수송된 물분자의 운동과정은 과포화증기가 액체로 응축되는 과정, 물분자의 흡착과 탈착 및 미끄럼 등으로 나누어볼수 있는데 여기서는 응축과 미끄럼과정을 고려하지 않겠다. 다시말하여 물분자들이 금속결면에 흡착되거나 반대로 탈착되는 과정을 이온들로 해리되는 과정과 결합하여보겠다.

금속결면에 흡착하는 물분자들의 흐름은 $J = C_g P (2\pi M k_B T)^{1/2}$ 과 같다. 여기서 J 는 단

위시간동안에 단위면적에 흡착되는 물분자흐름, C_g 는 기하학적인자, P 는 증기분압, M 은 물분자의 질량, k_B 는 볼츠만상수이다.

금속결면에 흡착된 물분자수밀도를 $n_1(t)$ 라고 하면 단위시간동안에 탈착되는 물분자의 수는 $dn_1(t)/dt = -n_1(t)/\tau_1$ 과 같다. 여기서 $\tau_1 = e^{E_a/(k_B T)}/\nu_1$ 은 금속결면에서 물분자의 탈착특성시간, ν_1 은 흡착된 포텐셜우물안에 있는 물분자의 도약수, E_a 는 물분자탈착의 활성화에너지를 즉 재증발포텐셜장벽의 높이이다.

금속결면에서 t 순간에 흡착된 분자수는 다음의 방정식으로부터 얻을수 있다.

$$dn_1(t)/dt = J - n_1(t)/\tau_1, \quad n_1(0) = 0 \quad (1)$$

물분자의 해리과정을 고려하면 식 (1)은 다음과 같이 표시된다.

$$dn_1(t)/dt = J - n_1(t)/\tau_1 - n_1(t)/\tau_2 \quad (2)$$

여기서 $\tau_2 = e^{E_b/(k_B T)}/\nu_2$ 는 물분자의 해리특성시간, ν_2 는 해리포텐셜장벽에서의 진동수, E_b 는 해리포텐셜장벽의 높이이다.

식 (2)의 풀이는 $n_1(t) = J\tau(1 - e^{-t/\tau})$, $1/\tau = 1/\tau_1 + 1/\tau_2$ 와 같다.

한편 금속결면에서 해리된 물분자수는 다음과 같다.

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

t 순간 금속결면에서 해리된 물분자수는 다음의 식으로부터 얻을수 있다.

$$dn_2/dt = n_1/\tau_2 - n_2/\tau_3 \quad (4)$$

여기서 τ_3 은 금속원자나 이온들사이의 결합이 이루어지는 특성시간이다.

식 (3)을 리용하면 식 (4)는 다음과 같이 표시된다.

$$dn_2(t')/dt' = n_2(t')/\tau_2 \cdot e^{E_b/(k_B T)} - n_2(t')/\tau_3 \quad (5)$$

이 식은 $t \geq t' + \tau_2$ 일 때에만 성립한다. 그것은 $t < \tau_2$ 일 때에는 해리된 분자수가 항상 0이기때문이다. 즉 $n_2(t) = 0$ 이다. 그러므로 $n_2(t') \geq 0$ 인 새로운 t' 를 받아들였다.

이때 식 (5)의 일반풀이는

$$n_2(t') = c e^{(e^{E_b/(k_B T)}/\tau_2 - 1/\tau_3)t'} \quad (6)$$

초기조건 $n_2(t')|_{t'=0} = n_2(t)|_{t=\tau_2}$ 로부터 $n_2(t')|_{t'=0} = n_2(t)|_{t=\tau_2} = c = J\tau(1 - e^{-\tau_2/\tau})$ 이다.

이 식을 식 (6)에 넣으면 특수풀이 $n_2(t') = J\tau(1 - e^{-\tau_2/\tau}) \cdot e^{(e^{E_b/(k_B T)}/\tau_2 - 1/\tau_3)t'}$ 를 얻는다.

시간변수 t' 를 t 로 바꾸면

$$n_2(t) = J\tau(1 - e^{-\tau_2/\tau}) \cdot e^{(e^{E_b/(k_B T)}/\tau_2 - 1/\tau_3)t} \quad (\tau_2 \leq t < \infty). \quad (7)$$

식 (7)로부터 금속결면에서 재결합과정과 그 정도를 평가해보자.

$\tau_2 > \tau_3$ 이면 물분자가 해리되는 즉시 재결합물을 만든다. 즉 이때에는 금속결면에 해리된 물분자가 없다. 그러므로 $\tau_2 > \tau_3$ 의 경우는 의미가 없다.

$\tau_2 \leq \tau_3$ 이면 재결합속도가 작아진다. 다시말하여 분자로의 재결합이 지연된다.

결국 $n_2(t) = J\tau(1 - e^{-\tau_2/\tau})e^{\nu_2 t}$ 이고 $\tau_2 = \tau_3$ 일 때에는 $n_2(t) = J\tau(1 - e^{-\tau_2/\tau})e^{\nu_2 t(1 - e^{-E_b/(k_B T)})}$ 이다.

$n_2(t)$ 가 최소로 되자면 $E_b/(k_B T) \rightarrow 0$ 이어야 한다. 이것은 흡착된 분자의 운동에너

기가 매우 커서 미끄럼운동이 활발해지기때문에 해리의 특성시간 τ_2 를 보장할수 없도록 온도 T 가 대단히 높아야 한다는것이다.

한편 $\tau_1 \leq \tau_2$ 이면 금속결면에 흡착된 물분자가 해리되기 전에 결면으로부터 탈착된다.

단위시간에 재결합에 참가한 분자수는 $dn_3(t)/dt = -n_2(t)/\tau_3$ 과 같다. 여기서 $n_3(t)$ 는 t 순간 재결합에 참가한 OH^- 의 수(결합된 수)이다.

이때 재결합에 참가한 총분자수 $N(t)$ 는 $N(t) = \int_{\tau_2}^t \frac{n_2(t)}{\tau_3} dt$ 에 의하여 결정된다.

이 식에서 식 (7)을 고려하면 $N(t) = A(e^{B\tau_2} - e^{-Bt})/(\tau_3 B)$ 를 얻는다. 여기서

$$A = J\tau(1 - e^{-\tau_2/\tau}), \quad B = (e^{E_b/(K_B T)} / \tau_2 - 1/\tau_3).$$

따라서 재결합을 방지한다는것은 $dN(t)/dt = 0$, $N(t) \rightarrow 0$ 임을 의미한다.

이때 $B=0$ 혹은 $t \rightarrow \infty$ 이다. $t \rightarrow \infty$ 는 우리의 요구에 맞지 않으므로 버린다. 그러므로 $B=0$ 으로부터 $e^{E_b/(K_B T)} = \tau_2/\tau_3$ 즉 $n_2(t)|_{t=0} = A$ (상수)이다. 이것은 재결합된 량이 A 즉 J 에 비례한다는것을 의미한다. $\tau_2 > \tau_3$ 이면 해리되는 분자수가 거의 없다.

맺 는 말

금속결면에 입사한 물분자들이 흡착과 탈착, 해리과정을 거쳐 다시 재결합되는 과정을 운동론적으로 취급하였다. 흡착률은 t/τ_1 에 따라 변하며 $\tau_1 \leq \tau_2$ 일 때 금속결면에 흡착된 물 분자가 해리되기 전에 결면으로부터 탈착되며 $\tau_2 > \tau_3$ 이면 해리되는 분자수는 거의 없다. 따라서 재결합을 억제하거나 조절하기 위하여서는 입사흐름 J 를 조절하여야 한다.

참 고 문 헌

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

주체106(2017)년 8월 5일 원고접수

On Behavior of Water Molecule at the Surface of Metal by Kinematic Theory

Choe Chang Ho, Kim Ju Hyok and Ri Kyong Su

We studied absorption, reabsorption and dissociation of water molecules and recombination process of ions at surface of metal by kinematic theory. We found that the amount of recombination depends mainly on intrusion flux of water molecules.

Key words: surface of metal, water molecules, absorption, reabsorption