

## 〈研究論文〉

## 아연 단결정내에서의 수소확산 연구

김 인 배\*, 문 인 형\*\*

## A Study of Hydrogen Diffusion in Zinc Single Crystal

I. B. KIM, I. H. MOON,

## Abstract

Electrochemical method was used for the study of hydrogen-diffusion in zinc single crystal.

In the sample perpendicular to c axis, the diffusion coefficient of hydrogen at the temperature range of 25—71°C is as follows:

$$D=8.5 \times 10^{-2} \exp(-4,450/RT) \text{ cm}^2/\text{sec}.$$

In the sample parallel to c-axis, the diffusion coefficient was obtained that  $D=3.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$  at room temperature. But this value is larger than that of the sample perpendicular to c axis. In other words, the diffusion coefficient perpendicular direction to c axis is larger than that of parallel direction to c axis. In the sample perpendicular to c axis, the diffusion coefficient was changed as the thickness of sample increasing. The larger value of diffusion coefficient for the zinc single crystal was obtained than that for the polycrystal. From this result it is concluded that, in the diffusion of hydrogen in zinc, grain boundary effects are negligible.

## 초 록

아연 단결정내에서의 수소의 확산을 전기화학적인 방법으로 조사했다. c 축에 수직인 시료의 경우 25~71°C의 온도범위에서의 확산계수는 다음과 같이 주어진다.  $D=8.5 \times 10^{-2} \exp(-4450/RT) \text{ cm}^2/\text{sec}$  그리고 c 축에 평행한 시료의 경우 상온에서의 확산계수  $D=3.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$  로서 c 축에 수직인 시료의 D보다 컸다. 즉 c 축에 수직인 방향으로의 확산계수가 c 축에 평행한 방향으로의 확산계수보다 컸다. c 축에 수직인 시료의 경우 두께에 따라 약간의 확산계수의 변화가 나타났으며 복 결정의 결과와 비교해 볼때 단결정의 경우에 더 큰 확산계수가 얻어졌다. 이것은 아연내에서의 수소확산에서는 입계가 큰 역할을 하지 못한다고 생각할 수 있겠다.

## 1. 서 론

금속내에 용해된 기체가 금속재질에 커다란 영향을 미치는 잘 알려진 사실이다. 특히 水素脆性,<sup>(1)</sup> 應力腐蝕<sup>(2)(3)</sup> 등의 원인이 되는 수소의 금속내에서의 확산현상 등은 Fe, Pd, Cu 등 여러 금속에서 조사되어져 있으며<sup>(4)</sup> 아연 복결정에 대한 수소의 확산연구도 이미 행하여 진바 있다<sup>(5)</sup>. 그러나 아연 단결정에 대한 수소의 확산은 아직 조사되어 있지 않았으며, 수소의 아연 단결정에 대한 확산연구는 이미 발표된 복결정에 대한 연구와 비교함으로써 아연자체의 水素脆化, 腐蝕 등의 연구에 기초데이터를 준다는 의의를 갖는다.

본 실험에서는 최근 전기화학자들에 의해서 제의 이

용되게 된 전기화학적인 방법<sup>(6)</sup>을 써서 수소확산을 조사했다.

## 2. 실험방법

## 1) 기본원리

금속시료의 일면에서는 시료를 음극으로 하여 전해 수소를 생성시키며 다른면에서는 이 때 확산되어 나오는 수소농도의 변화를 전위변화의 도움으로 측정한다. 시간에 따라 변하는 수소유출면에서의 전위변화곡선에서 Fick의 제 2법칙으로부터 유도된 특정시간을 읽어 이 시간과 확산계수가 관계된 식으로부터 확산계수를 결정한다. 본 실험에서는 Züchner<sup>(6)</sup>의 실험에서의 같이 전위변화곡선으로 얻을 수 있는 break through time을 측정하여 확산계수를 결정했다.

\* 한양대학교 공과대학 재료공학과 조교

\*\* 한양대학교 공과대학 재료공학과 교수

Nernst 식에 의하면 평형전위 부근에서의 전위의 크기는 수소농도에 비례한다. break through time  $t_b$ 는 최초의 수소가 유출면에 도달한 시간부근을 나타내는 것인데, 이 시간을 전후로 하여 확산되어 나오는 수소의 양은 적을 것이고, 따라서 이 부근에서는 수소농도의 변화와 이에 따른 전위의 변화는 비례 관계에 있게 된다.

실험으로 얻은 시간에 따른 전위변화곡선  $\Delta E \sim t$  곡선에서  $t_b$ 를 결정하면 이를  $t_b$ 와  $D$ 와의 관계식<sup>(7)</sup>

$$t_b = h^2 / 14.2D \dots\dots\dots (1)$$

에 대입하여  $D$ 를 얻을 수 있다. 여기서  $h$ 는 시료의 두께 (cm), 상수 14.2는 식 유도계산시 다항식의 어느 항까지를 유효항으로 택했는가에 따라 다소 차이를 보인다.

2) 측정장치 및 방법

Fig. 1은 측정장치의 중요부분을 나타낸다.

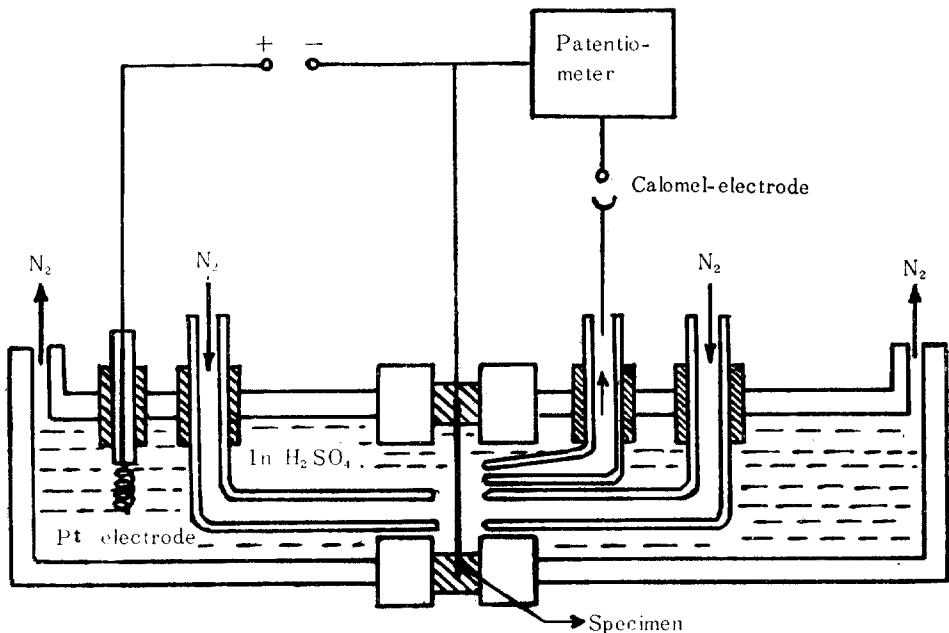


Fig. 1 Schematic sketch of the diffusion cell and its electrical circuit.

Fig. 1에서 보는 바와같이 diffusion cell은 “아크릴” 합성수지로 만든 두 전해조로 이루어져 있다. 전해조 양끝은 두고무 “가스켓”을 사이에 두고 시료를 그 사이에 넣고 볼트로 조일수 있게 되었다. 따라서 각 전해조에 있는 전해질은 다만 시료의 한면만을 접해있게 되어 서로 분리되어 있는 것이다.

전해질은 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액을 사용하였으며 좌측전해조는 수소발생부로 양극용의 백금보조전극이 있어서 cathode인 시료와 함께 전원에 연결되어 있다. 또 우측부분은 시료표면에서의 전위측정을 위해 시료표면 가까이 가져온 luggin capillary의 Calomel전극이 있다. 수소생성부 전해조에 면한 시료표면에 일정한 over voltage (1~3V)를 걸어주면 수소가 발생한다.

이제 시료를 관통한 후 시료의 유출면에 도달한 수소들에 의해서 Calomel 상대전극을 써서 측정할 시료 표면의 전위는 변화를 하게 된다. Fig. 2는 시간에 따

른 표면의 전위변화  $\Delta E \sim t$ 의 곡선을 보여준다. 이  $\Delta E \sim t$  곡선에서 그림에 직선으로 표시한 바와 같이 원곡점에서 내린 직선부분의 tangent와 시간축과의 교점이 break through time이다. 큰 감도를 얻기 위해서는 평형상태에서 수소농도가 적으면 적을수록 유출면에 나타나는 변화의 절대값은 클 것이므로 가능한 한 낮은 평형농도에서 출발하는 것이 유리하다.

3) 시 료

순도 99.99% Zn를 Tamman-Bridge 방법으로 성장시켜 얻은 지름 1.5 cm의 아연 단결정봉을 c축에 평행하게 그리고 수직하게 시료를 잘라서, 전해질 용액에서의 부식을 막기 위해서 기계연마를 한 후 동을 하지도금 하고 Pd도금을 하였다. 특히 Pd를 택한 것은 Pd의 우수한 수소와의 반응력 그리고 큰 permeability 때문이다.

시료는 실험전 Acetone 으로 충분히 탈지했으며, 사용한 시료의 제원은 Table 1 과 같으며 각 측정에서 오차범위는 2%미만이다.

Table. 1 The Data of Specimens

No.	Orientations of Specimens	Thickness of Specimens ( $\mu\text{m}$ )			
		Zn Thickness	Cu layer	Pd layer	Total Thickness
1	c $\perp$	1545	5.5	1.3	1551.8
2	c $\perp$	2260	5.5	1.3	2266.8
3	c $\perp$	2290	7.3	3.6	2300.9
4	c //	1140	4.3	2.5	1146.8

3. 결과 및 고찰

Fig. 2 는  $\Delta E \sim t$  curve 의 한 예이다.

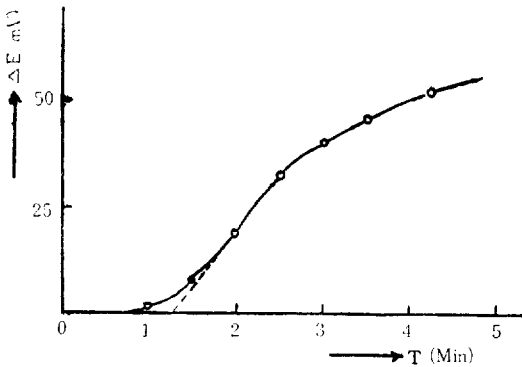


Fig. 2  $\Delta E \sim t$  curve for the determination of break through time  $t_b$

도급된 각 시료의  $\Delta E \sim t$  curve 에서 total break through time  $t_b^{total}$  을 얻어 여기에서 아연판에서의 break through time  $t_b^{Zn}$  을 얻기 위해서 既知의 Pd 및 Cu 내에서의 확산계수 (상온에서 Cu 의 확산계수  $= 1 \times 10^{-9} \text{cm}^2/\text{sec}$ , Pd 의 확산계수  $= 1 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{sec}$ ) 를 식 (1) 에 대입하여  $t_b^{Cu}$  및  $t_b^{Pd}$  을 얻어 다음과 같은 개략 식  $t_b^{Zn} = t_b^{total} - t_b^{Cu} - t_b^{Pd}$  에 대입하여  $t_b^{Zn}$  을 얻는다.

이와같이 얻어진  $t_b^{Zn}$  을 식 (1) 에 대입하여 아연판에서의 확산계수를 얻는다. 각각의 시료에서 얻어진 결과는 Table. 2 와 같다.

복결정의 확산연구에서 얻어진 결과<sup>(5)</sup>  $\{D.C = 1.35 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{sec} \text{ } 985 \pm 1.56 \text{cm}, D.C = 4.2 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{sec} \text{ (두께 } 401 \pm 2.0 \text{cm})\}$  와 비교하여 볼 때 단 결정의 경우가 보다 큰 확산계수가 얻어졌다. 이것은 Fe 의 경우에서

Table. 2 The break through time and diffusion coefficient calculated from  $t_b^{Zn}$ .

No.	Orientations of specimens	Thick-ness ( $\mu\text{m}$ )	$t_b^{total}$ (sec)	$t_b^{Zn}$ (sec)	Diffusion coefficient ( $\text{cm}^2/\text{sec}$ )
1	c $\perp$	1545	88	67	$2.51 \times 10^{-5}$
2	c $\perp$	2260	142	121	$2.97 \times 10^{-5}$
3	c $\perp$	2290	125	112	$3.29 \times 10^{-5}$
4	c //	1140	46	26	$3.54 \times 10^{-5}$

도 비슷한 결과를 보였는데<sup>(8)</sup> 수소원자의 확산이 격자를 통하여 일어나기 때문에 grain boundary 의 효과는 무시할 수 있다는 것을 뜻한다 하겠으며 복결정의 경우에는 grain boundary 에 물려 있을 물순물에 의해서 수소확산이 오히려 저지당하지 않았나 생각된다.

c 축에 수직인 시료의 경우 두께에 따라 약간의 확산계수의 변화가 나타났다. 이러한 결과는 Cu 이나 Pd 에 대해서 측정된 확산계수에서도 보여주었는데 이론적으로는 두께에 따른 확산계수의 변화는 없어야 할 것이나 이러한 차이를 보인것은 전기화학적인 방법에 의한 측정에서 피할수 없었던 시료표면의 도금층 Cu, Pd 등에 의한 효과와 흡착반응등 시료 표면 유입·유출시의 시간을 본 실험에서 측정된 break through time 에 포함시켰는데 이러한 factor 를 고려해 준다면 그 차이는 더욱 작아지게 될 것이다. 또한 c 축에 평행인 시료의 경우에서 더 큰 확산계수가 얻어졌는데 이것은 c 축에 평행인 격자층에서는 별로 큰 barrier 없이 수소원자가 확산할 수 있다는 결정구조가 설명해 준다. 즉 h. c. p. 결정구조인 아연은 basal plane 은 close packed 되어 있지만 c 축과 a 축의 비는 1.86으로써 이상적인 h. c. p. 의  $c/a = 1.633$ 보다<sup>(9)</sup> 20% 이상이나 차이가 난다 따라서 c 축에 수직인 basal plane 간은 보다 넓은 간격을 갖게 될 것이므로 (물론 이럴 경우 상하의 아연원자는 spheroid 상태로 결합되어 있을 것이나 그 경우라도 sphere 시의 close packed 된 경우보다는 보다 넓은 tunnel 을 갖게 된다). 수소원자의 이동은 c 축에 수직인 방향으로 더 쉽게 일어날 수 있겠다.

3 점의 측정온도에서 구한 확산계수<sup>(11)</sup> 는 Table. 3 과 같이 얻어졌다.

Table. 3 The Diffusion coefficient obtained at various temperature.

temp. ( $^{\circ}\text{K}$ )	D. ( $\text{cm}^2/\text{sec}$ )
300	$3.29 \times 10^{-5}$
327	$6.58 \times 10^{-5}$
344	$9.23 \times 10^{-5}$

Table 3의 결과를 Fig. 3과 같이 plot 하여 frequency factor  $D_0 = 8.5 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{sec}$  를 얻었으며, 확산계수의 실험식

$$D = D_0 \exp(-E/RT) \dots\dots\dots (2)$$

로부터 activation energy  $E = 4.45 \text{ Kcal/mole}$  을 얻었다.

Manning<sup>(11)</sup>에 의한 확산계수와 jump frequency ( $\nu_j$ ), jump distance ( $x_j$ )와의 관계식이

$$D = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^Z \nu_j x_j^2 \dots\dots\dots (3)$$

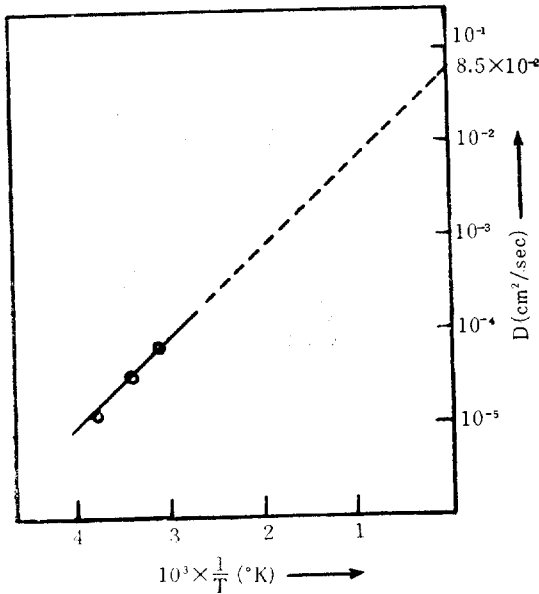


Fig. 3 Temperature dependence of diffusion coefficient.

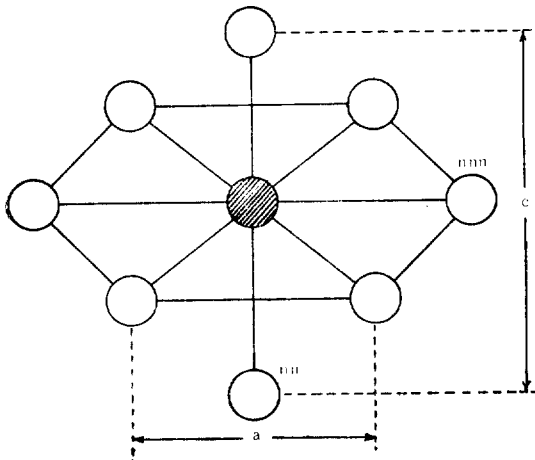


Fig. 4. Interstitial sites in which hydrogen atom can jump in the h. c. p. crystal.

으로 주어진다. 여기서  $Z$ 는 atom이 jump할 수 있는 site의 수를 말해준다.

그런데 실제 h. c. p. 결정구조에서 침입원자가 jump할 수 있는 site는 Fig. 4와 같다.

Fig. 3과 식 (3)에서 a 축 방향과 c 축방향으로의 확산계수  $D_a, D_c$ 는 다음과 같이 주어진다.

$$D_a = \frac{3}{2} a^2 \nu_1 \dots\dots\dots (4)$$

$$D_c = \frac{1}{4} c^2 \nu_2 \dots\dots\dots (5)$$

여기서  $a$ 와  $c$ 는 a와 c 축의 lattice parameter,  $\nu_1, \nu_2$  jump frequency 이다.

식 (5)에서 c 축 방향으로의 frequency factor는

$$D_{oc} = \frac{1}{4} c^2 \nu \exp(\Delta S_m/R) \dots\dots\dots (6)$$

으로 주어짐을 알 수 있다. 여기서  $c$ 는 c 축의 lattice constant로서  $4.95 \text{ \AA}$ ,  $\nu$ 는 saddle point에서 다른 위치로 가는 jump frequency로서 Debye frequency  $10^{12} \sim 10^{13} \frac{1}{\text{sec}}$ 의 값<sup>(12)</sup>을 가지며 entropy  $\Delta S_m$ 은  $\Delta S_m \approx \frac{\beta}{T_m} (\Delta H_m)$

으로 표시되어  $\beta$ 는 constant로서  $0.25 \sim 0.45$ 의 값을 가지며  $T_m$ 은 melting point로서  $692^\circ\text{K}$ , enthalpy  $\Delta H_m$  대신에 실험에서 얻은 activation energy  $4.45 \text{ kcal/mole}$ 을 식 (6)에 대입하면  $D_0$ 의 값으로  $D_{oc} = 3.2 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 가 얻어져 위의 실험에서 얻은 값( $D_{oc} = 8.2 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{sec}$ )과 비교해 보면 근사한 값을 나타내 준다.

한편 복결정에서 얻은 값<sup>(5)</sup>  $D_0 = 5.8 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{sec}$  및  $E = 2200 \pm 200 \text{ cal/mole}$ 라는 큰 차이를 보이는데 복결정에서의 측정은 기체체적법에 의해서  $70 \sim 250^\circ\text{C}$  사이의 온도에서 측정하여 얻은 값인데 반하여 전기화학적인 측정인 본 실험에서는 측정온도도  $25 \sim 71^\circ\text{C}$ 의 범위이며 또한 상온이상에서의 측정시 측정기기에 대한 온도보정의 미비등이 큰 오차를 포함했을 것이므로 차이가 생긴것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

(1) c 축에 평행한 방향으로의 수소원자의 아연 단결정내에서의 확산계수는 다음과 같다.

$$D = 8.5 \times 10^{-2} \exp(-4450/RT) \text{ cm}^2/\text{sec}$$

(2) 아연단결정내에서의 수소원자의 확산시 c 축에 수직인 방향으로의 확산계수는 c 축에 평행한 방향으로의 확산계수보다 약 1.5배 크다.

(3) 아연내에서의 수소확산시 입계는 수소원자의 확산을 촉진시키지 못한다.

## 참 고 문 헌

- (1) B. Chalmer, "Physical metallurgy, Johnwiley & Sons, Inc, p. 206, 404 New York (1962)
- (2) G. G. Hancock & H. H. Johnson: Trans. TMSAI ME, **236** 513 (1966)
- (3) D. P. Williams, & H. G. Nelson.; Met. Trans. 1 **63** (1970)
- (4) 문인형 : 새기술 (KIST News) 3 (2) 33 (1971)
- (5) 문인형 : 대한금속학회지 9 (3, 4) 158 (1971)
- (6) H. Züchner ; thesis, Münster 1970
- (7) M. Von Stackelberg & P. Ludwig; Z. Naturforsch-  
ung **19a** 93. (1964)
- (8) W. Beck, J. O'M. Bockris, J. McBreen & L.  
Nanis; Proc. Roy. Soc. (London), **A290** 220 (1965)
- (9) C. Kittel; Introduction to solid state physics 4th  
ed. p. 28, 96 John Wiley. New York. (1962)
- (10) K. M. Browne; Acta Mstallurgica, **20** (4) 507  
(1972)
- (11) W. Jost; Diffusion in solids, liquids, gases,  
Academic press, p. 310, New York (1960)
- (12) 최재열 : 金屬擴數. p. 113 國民出版社 서울 (1965)