

<기술해설>

金屬과 合金의 高溫酸化

姜 聖 君

漢陽大學校 工科大學 材料工學科

High-Temperature Oxidation of Metals and Alloys

Sung G. Kang

College of Engineering, Hanyang University

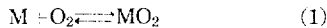
1. 서 론

鐵鋼이나 銅, 그밖의 金屬 및 合金은 공기중에서 가열하던 酸化가 일어나 산화막이 생기는데, 이에 의한 金屬의 손실과 기계고장 등을 막기 위해서는 고온 산화 현상의 이해가 필요하다. 산화는 金屬이 반응물의 원자나 분자와 결합하여 전자를 잃는 과정으로 金屬을 제외한 모든 金屬이나 合金은 상온의 공기중에서 산화하고 이러한 산화반응의 가능성은 열역학에 의하여 예측될 수 있다.

본문에서는 金屬의 여러 산화반응 중 산소와의 반응에 대해서 고찰 하고자 한다.

2. 金屬의 氧化物과 解離壓

보통의 金屬은 산소에 대한 酸化親化力이 크기 때문에 산화물을 生成하는데 이 산화물의 生成반응은 金屬 M의 원자량을 4 가로 하면 다음과 같은 식으로 된다.



온도가 일정하면 (1)式 반응의 平衡酸素壓 P_{O_2} 는 일정하고 이것은 산화물의 해리압(dissociation pressure)이라고 한다. 이 반응계의 평형정수를 K 라고하면 산화물 生成의 표준 자유에너지 변화는 다음식으로 주어진다.

$$-ΔG^{\circ} = RT \ln K = -RT \ln P_{O_2} = -ΔH^{\circ} + TΔS^{\circ} \quad (2)$$

여기서 $ΔG^{\circ}$ 는 산화물 生成의 표준자유에너지 변화, $ΔH^{\circ}$ 와 $ΔS^{\circ}$ 는 각각 표준산화엔탈피와 엔트로피 변화이다. 산화열이 큰 만큼 해리압은 작고 金屬의 산화 친화력은 크며 산화물은 안정하다. 그림 1은 산화물의 표준자유에너지와 온도의 관계를 나타내는 Ellingham 도표인데 산화반응의 $ΔG^{\circ}$ 값은上記한 바대로 산소에 대한 金屬의 화학적 친화력의 척도가 된다.

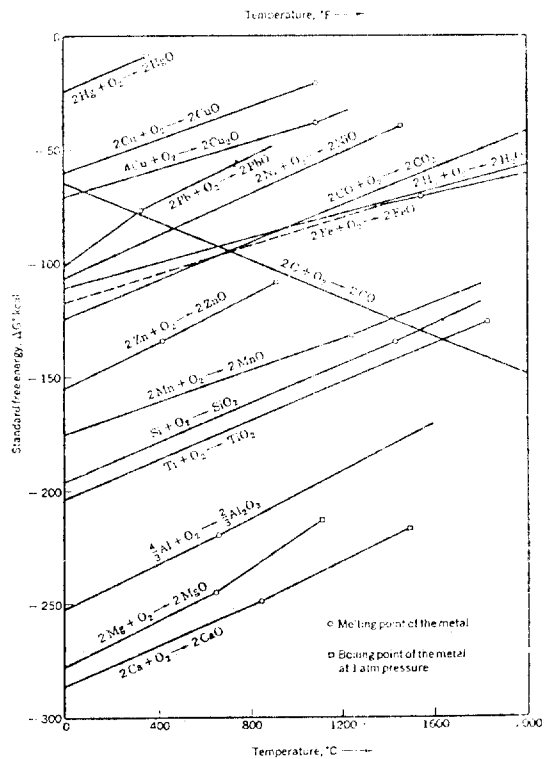


Fig. 1. Ellingham diagram, giving $ΔG^{\circ}$ as a function of temperature for a number of important reactions.

3. 산화물의 보호성

1) 휘발성 산화물

W, M_0 등 일부의 金屬은 고온에서 휘발성이 큰 산

화물을 형성하는데 이들은 금속표면을 덮지 못하므로 산소와의 반응을 차단하지 못한다. 따라서 보호적인 역할을 못하며 지속적인 금속재질의 질량감소를 초래한다.

2) 비 휘발성 산화물

산화물이 표면에 부착성이 좋고 다공성이 아니고 치밀하면 산소와의 반응을 차단하기 때문에 산화에 대해 금속을 보호한다.

Table 1. Oxide-metal Volume Ratios

Protective oxides	Nonprotective oxides
Be—1.59	Li—0.57
Cu—1.68	Na—0.57
Al—1.28	K—0.45
Si—2.27	Ag—1.59
Cr—1.99	Cd—1.21
Mn—1.79	Ti—1.95
Fe—1.77	Mo—3.40
Co—1.99	Cb—2.61
Ni—1.52	Sb—2.35
Pb—1.60	W—3.40
Pb—1.40	Ta—2.33
Ce—1.16	U—3.05
	V—3.18

SOURCE: B. Chalmers, "Physical Metallurgy," p. 441, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1959.

3) Pillings-Bedworth 比

금속의 단위부피로부터 형성된 산화물의 부피를 나타내며 이를 R이라하면

$$R = \frac{\bar{W}d}{DW} \tag{3}$$

로 표현된다. \bar{W} 는 산화물의 분자량, W 는 금속의 원자량, D 와 d 는 각각 산화물과 금속의 밀도이다. R의 값이 1보다 작은 값을 가지면 산화물은 금속을 덮기에 충분하지 못하며 따라서 보호적인 피막이 되지 못한다. 반대로 1보다 훨씬 크면 산화물이 커다란 압축력을 받게되어 균열이 생겨서 역시 보호적인 피막이 되지 못한다. 이상적인 比는 1에 가까울때이다. 일반적으로 이 比는 정확히 산화저항을 예측할 수는 없으나 일반적으로 1보다 작거나 2~3의 R 값을 갖는 금속은 보호적인 산화물을 형성하지 못한다. 표 1에 몇가지 금속에 대한 R의 값이 주어지 있다.

4. 산화율

금속산화물 피막의 두께와 시간과의 관계, 즉 산화속도는 그림 2와 같은 관계를 나타내는데 여기서 J_{ox} 은 단위면적당 무게증가를 t 는 시간을 나타낸다. 산화속도는 온도에 따라서 저온, 중간온도와 고온의 경우로 분류할 수 있다.

Table 2. Oxidation-Time Relationships Observed at Various Temperatures in Air or Oxygen for a Number of Metals

Temp °C	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1,000	1,100	1,200
Mg	log		par	paralin	lin							
Ca	(log)		par	lin	lin							
Ce	log-log-lin-lin	ascel										
Th			par	lin	lin							
U	par	paralin	lin-acc									
Ti			log	cubic	cubic	paralin		paralin				
Zr			log	cubic	cubic			cubic	cubic-lin			
Nb			par	par	paralin		lin	lin	ascel	asym.		
Ta	log	lin-log		par	paralin		lin	lin		delayed		
Mo			par	paralin	paralin		lin	lin				
W				par	par	paralin	paralin	paralin	paralin			
Fe	log	log	par	par	par	par	par	par	par	par		
Ni		log	log	cubic	par			par	par			
Cu	log	cubic	(par)		par	par	par					
Zn			log	log	par	par						
Al	log	lin-log	(log)	par	asym(lin)							
Ge				par	paralin							

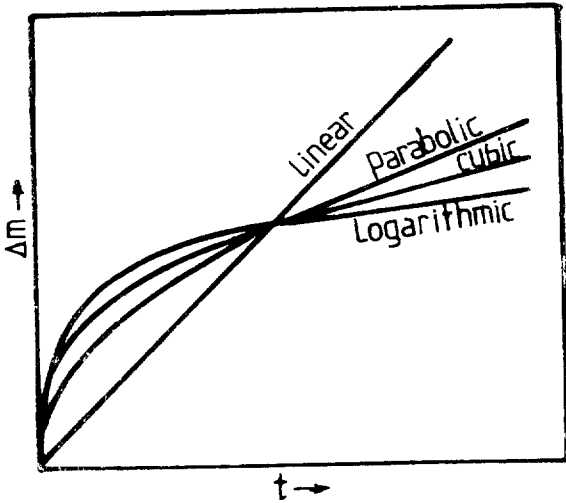


Fig. 2. The oxidation-time relationships.

1) 低温

室温부근의 저온에서 초기에 금속의 산화속도는 빠르나 시간에 따라 느려져서 일반적으로 20~100Å 정도의 얇고 안정한 피막이 형성된다. 저온에서는 극히 얇은 피막이 형성되는데, 電子는 tunnel 효과에 의해 이 피막을 뚫고서 해당 數의 금속이온을 뒤에 남기고 포면에 흡착된 산소를 이온화시켜 이 피막층을 통하여 강한 전장을 형성한다. 금속 이온은 이 전장의 작용에 의해 피막을 통과하는데, 금속이온의 확산속도와 전장의 관계에 의해 산화속도는 對數則(logarithmic rate law)을 따른다.

$$X = K_e \ln(at + 1) \quad (4)$$

(4)식에서 X는 산화물의 두께, K_e 는 산화속도 정수이다.

예) 실온에서 Al의 산화, 100°C 이하에서의 Cu의 산화(표 2 참조)

2) 中間溫度

중간온도에서는 고온의 경우와 같이 피막은 두텁지 않으나 저온의 경우와도 달라서 산화물은 재 결정하고 금속이온의 강한 전장 작용이 없이도 금속이온이 이 피막을 통과하는 것이 가능하다. 이 경우에는 다음과 같이 직선칙(linear rate law)과 삼승칙(cubic rate law) 등이 있다.

(a) 直線則: 산화속도 정수 K_l 은 시간에 대하여 일정하다.

즉 $dx/ds = K_l$ 로 적분하면

$$X = K_l \cdot t \quad (5)$$

계면반응속도가 금속이온의 확산속도보다 느린 경우에

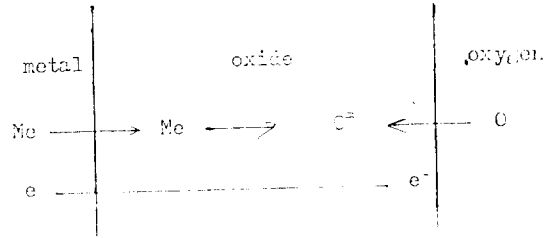


Fig. 3. Formation of oxide.

상당하는 것으로 산화물이 보호피막역할을 못한다.

(예) 공기중에서 Nb의 산화(600~1000°C 범위, 표 2 참조)

(b) 三乘則:

$$X^3 = K_c \cdot t \quad (6)$$

() 100~250°C에서의 Cu의 산화(표 2 참조)

3) 高温

대부분의 金屬에서 溫度가 높아 피막이 두텁고 치밀하던 포물선 則(parabolic rate law)을 따른다.

금속이온 또는 산소는 1/X에 비례하는 농도구배에 의해 산화물中을 확산하기때문에 산화속도는

$$\frac{dX}{dt} = \frac{K_p}{X} \quad (7)$$

이것을 적분하면

$$X^2 = 2K_p \cdot t \quad (8)$$

5. 酸化機構

금속표면에 어느정도 산화물피막이 형성된 후 산화반응에 대해 고찰하면 다음의 계면반응과 확산반응 두가지로 구별되고 이 반응중 가장 느린 반응과정이 전 반응속도를 律速한다.

1) 界面反應

(그림 3 참조)

(a) 금속/산화물 계면: 금속원자가 금속이온과 전자로 분리하여 산화물 피막내로 이동하는 반응($Me \rightarrow Me^{n+} + e^{-}$)

(b) 산화물/산소가스계면: 흡착 산소가스가 산소이온으로되어 산화물 피막내로 이동하는 반응($O + 2e^{-} \rightarrow O^{2-}$)

2) 擴散反應

산화물 피막내에서의 금속 ion, 산소 ion의 확산반응은 그 추진력(금속이나 산소가스의 화학 potential의 구배)이나 반응 저항등에 따라 서로 다르다.

3) 界面反應이 律速하는 경우

(a) 금속/산화물 계면 반응율속: 표면상태가 불변하다고 하면 일정한 온도에서는 계면반응속도 즉 산화속도는 일정하다.

따라서 직선則을 따르고, 이 계면반응의 저항은 금속에 따라 고유하기 때문에 변태점에서 저항이 변화하면 산화속도는 급변한다. 예를들면 철의 NO 가스에 의한 산화에서 $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ 변태점에서 이 현상이 보이고 철의 공기중의 산화에서도 비슷한 현상이 보인다.

(b) 산화물/산소가스계면 반응율속 : 산화속도는 산소가스압에 비례하고 산화의 임계압이 존재한다.

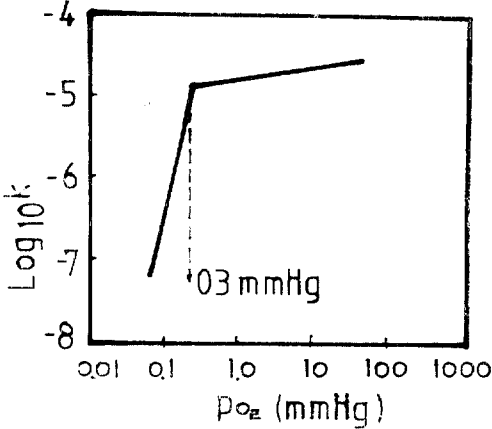


Fig. 4. oxidation of copper at 800°C

예를 들면 그림 4에서 $P_{O_2} = 0.3 \text{ mmHg}$ 가 임계압이다. 임계압 이하에서는 Cu_2O 피막이 형성되고 산화정수는 산소압에 의존한다. (800°C 에서의 Cu의 산화) 임계압 이상에서는 CuO 피막이 형성되고 이 산화속도 정수는 대체로 일정하다. 임계압이 존재하는 이유는 이 이상에서는 산화물/산소가스 계면에서 산소는 포화하여 산화물 피막내의 확산이 윤택한다. 이 이하에서는 계면에 윤택산소가 부족하여 이 계면에서의 산소흡각만음이 윤택된다고 생각한다.

(c) 확산반응이 律速하는 경우 : 금속 ion과 산소ion의 확산속도는 산화물 피막내의 농도구배에 비례하고 피막의 두께에 역비례 한다. 따라서 포물선則이 성립한다.

6. 擴散機構

1) 산화물의 격자결합

산화물 피막내의 금속 ion의 확산은 격자내의 결함을 통하여 행하여 진다고 생각된다.

(a) 화학양론적 조성비의 경우 (stoichiometric oxide)

그림 5와 같이 양이온이 격자점을 이탈하여 격자사에 개재하는 결함을 Frenkel형 결함이라 한다. (예 : AgCl, AgBr). 일반적으로는 음이온은 이온반경이 크기때문에 격자사이에 침입하기 어렵다. 즉 그림 5에서는 空格子點 $\square(\text{Ag}^+)$ 과 격자사이에 개재한 $\text{Ag}^+(0)$

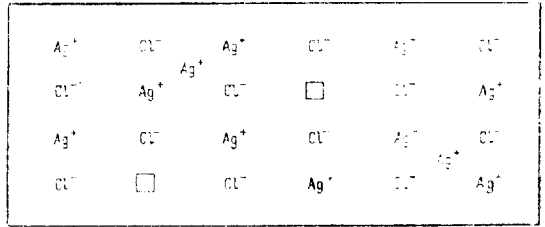


Fig. 5. Silver chloride as an example of an ionic conductor with interstitial cations (FRENKEL).

가 보인다. 그림 6은 격자점의 음, 양 兩쪽 이온 Na^+ 과 Cl^- 이 그 격자점을 이탈하여 결정면으로 나온 것으로 Schottky형 결함이라고 한다.

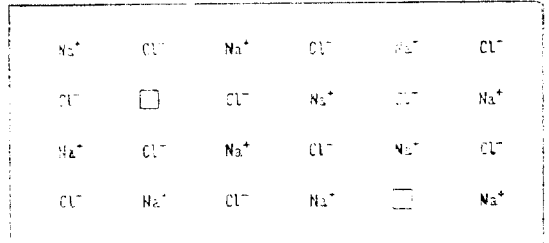


Fig. 6. Sodium chloride as an example of an ionic conductor deficient in anions and cations (SCHOTTKY).

(b) 화학양론적 조성비로부터 벗어난 경우 (nonstoichiometric Oxide) : 일반적으로 산화물은 화학양론적 조성을 갖고 있지 않다. 즉 그림 7에서 보는바와 같이 Cu_2O 와 같은 산소과잉형(금속부족형, P-type)이나 그림 8에서 보는 바와 같이 산소부족형(금속과잉형, n-type)의 격자결함을 갖고 있어 반도체의 성질을 나타낸다. 즉 Cu_2O 에서는 산소가 과잉이고 이것에 대응하여 Cu^+ 의 공격자점 $\square(\text{Cu}^+)$ 가 가능하다. $\square(\text{Cu}^+)$ 가 생기면 전기적으로 중성을 보존하기 위하여 Cu^+ 의 일부는 Cu^{2+} 로 된다. 실제에는 이 Cu^{2+} 는 Cu^+ 이온과 電子空孔(electron hole) \oplus 가 포집되어 있는 상태로 생각할 수 있다.

이와 같은 ion, 電子空孔 電子는 산화물 피막내를 외측의 계면을 향하여 확산하여 간다. 예를들면 이온은 이온의 空格子點을 充眞하면서 이동한다. 電子空孔은 그 결함전자가 서서히 공명적으로 이동하는 것에 의해 자유로이 운동하고 또 電子는 電子空孔을 충전하면서 이동한다.

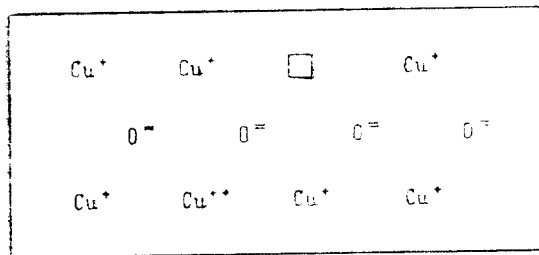


Fig. 7. Cuprous oxide as a second example of a metal-deficit (p-type) semiconductor.

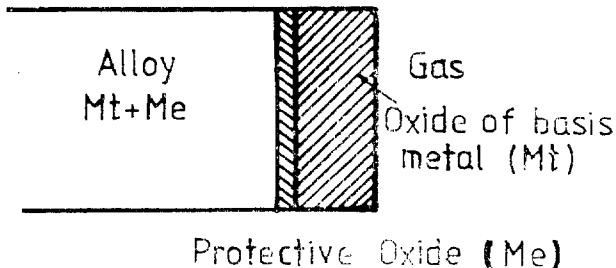
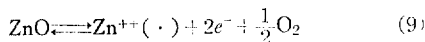


Fig. 9. Illustrating selective oxidation.

(i) 準自由電子傳導層의 경우

Zn의 酸化速度에 대한 미량의 Al과 Li의 영향에 대해 고찰하여 보자. Zn은 양이온 과잉 반도체를 형성하는 한 금속으로 그 산화물은 다음과 같이 나타낼 수 있다.



또 질량작용의 법칙으로부터

$$C_{\text{Zn}^{++}} \cdot C_e = \text{const} \times P_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}} \quad (10)$$

단약 소량의 Al이 아연에 첨가되면 3가 Al이온이 2가 아연 이온을 대체하여 그림 10과 같이 격자사이에 있는 Zn 이온의 수를 감소시킨다. Al³⁺ ion의 첨가는

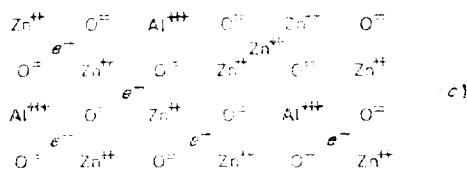
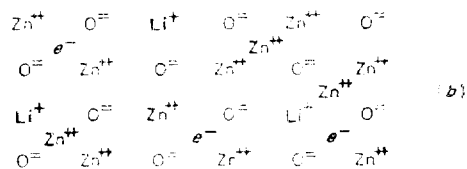
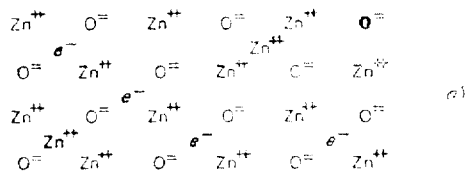


Fig. 10. Idealized lattice structure of zinc oxide, and n-type semiconductor. (a) Pure ZnO; (b) effect of Li⁺ additions; (c) effect of Al³⁺ additions.

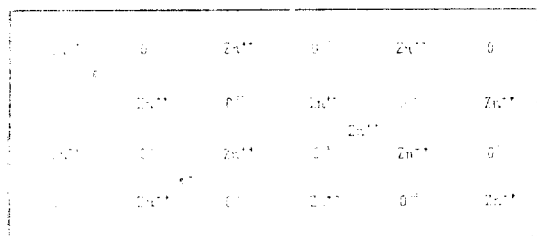


Fig. 8. Zinc oxide as an example of a metal-excess (n-type) semiconductor.

7. 合金의 酸化

1) 合金의 耐酸化性

二元合金에서는 成分金屬의 酸化速度와 酸化物의 酸素壓이 各各 다르다. 따라서 合金/酸化物 界面에서는 酸化의 초기에는 합금의 조성은 항상 일정하지 않게 되므로 포물선 則으로부터 벗어난다(母金屬이 포물선 則을 따른다 할때). 산화물의 生長速度는 산화물 중에서의 확산속도의 변화에 의해 역시 포물선 則에서 벗어나게 된다. 그런데 합금의 산화에서는 조성의 어느 성분이 선택적으로 산화되는가를 결정하는 것이 중요하다. 이것은 이 온도에서 형성된 산화물의 형성 자유 에너지를 비교하면 된다.

2) 선택산화

산소와의 친화력이 강한 후한 금속의 보호성 산화물(Cr₂O₃, Al₂O₃, SiO₂, BeO 등)이 합금표면에 생기고 그 위에 母合金의 산화물이 형성되면 이 첨가금속 Me의 산화물 전도도가 작으면 耐酸化性이 향상된다. 이것이 선택산화(selective oxidation)라고 알려져 있다(그림 9 참조)

(3) 合金의 酸化速度에 미치는 첨가원소의 영향

(a) 電子傳導層을 포함한 산화과정

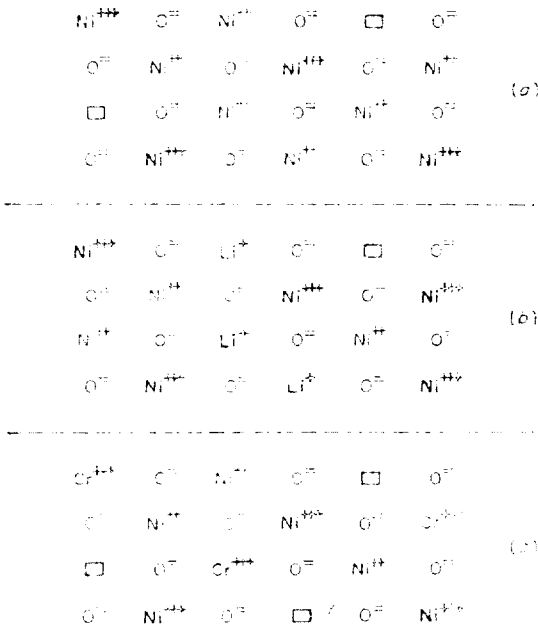


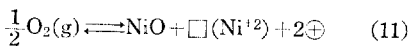
Fig. 11. Idealized lattice structure of nickel oxide, a p-type semiconductor. (a) Pure NiO; (b) effect of Li⁺ additions; (c) effect of Cr⁺³ additions.

Zn²⁺의 감소를 초래하고 평형조건의 식(10)-(b)에 의해서 자유전자의 수는 증가한다. Zn⁺²이온의 확산이 律速因子이므로 Zn의 산화속도는 미량의 알루미늄의 첨가에 의해 감소한다. (0.1 또는 1% Al 첨가가 산화속도를 $\frac{1}{100}$ 로 감소)

ZnO 중에 Li₂O가 용해하는 경우에 있어서는 Al첨가의 경우와 반대로 Zn의 산화속도는 증가하리라는 것이 기대된다. 식(10)에 의해 2가 Zn이온이 1가 Li이온에 의해 대체되면 그림(10)-(c)에서 보는 바와같이 Zn⁺²이온수는 증가하고 자유전자수는 감소한다. 따라서 확산에 필요한 격자사이의 Zn이온수의 증가는 산화속도를 증가시킨다.

(ii) 電子空孔傳導層의 경우 (그림11참조)

NiO와 같은 전자空孔傳導 산화물 층을 생성하는 Ni의 산화속도는 첨가금속이 母金屬 산화물 중에 용해하여 1가 ion으로 되면 감소하고 3가 이온으로 되면 증가한다. 산소 분위기 중에서의 NiO 격자 결합의 평형조건은



또 질량작용 법칙으로부터

$$C(\square Ni^{+2}) \times C^2 = \text{const} \cdot P^{O_2 \frac{1}{2}} \quad (12)$$

Li의 첨가는 Ni⁺²이온 空孔농도를 감소하고 Ni⁺²이온의 확산 속도를 감소시킨다. NiO는 전자 전도체이므로 Ni의 산화 속도는 이온空孔의 이동속도 즉 농도에 따라 律速된다.

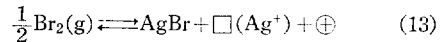
따라서 Ni에 Li를 첨가하면 산화속도는 감소하게 된다. 고융하여 3가 이온으로 되는 Cr을 Ni에 첨가한 경우는 그림(11)-(c)에 보이는 바대로 Ni이온空孔의 농도는 증가하고 전자空孔의 농도는 감소하므로 Cr의 첨가에 의하여 Ni의 산화속도는 증가한다.

(b) 이온 傳導層을 포함한 경우

몇가지 금속의 산화물, 질화물과 황화물만이 상온에서 이온 전도체이고 고온에서는 이들 물질중 어느 것이 이온 전도체가 될수 있는지는 아직도 확실치 못하다. 할로젠 화합물이 다른 화합물보다 용이한 이온 전도체를 만들므로 이에 대해 고려하여 보자.

Ag나 Ag합금의 臭化에서 臭化 속도는 電子空孔의 이동속도에 의해 율속된다.

AgBr은 Frenkel型 결함을 가지므로 Br₂ 가스 중에서는



질량작용의 법칙으로부터

$$C_{\square(Ag^+)} \cdot C_{\oplus} = \text{const} \cdot P_{Br_2}^{\frac{1}{2}} \quad (14)$$

Ag에 소량의 Cd를 첨가하면 그림 12와 같이 양이온 空孔 농도를 증대시키고 식(14)로부터 전자空孔은 감소한다. 따라서 2가 이온 첨가로 취화속도는 감소한다.

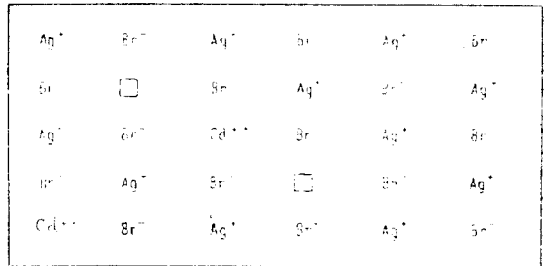


Fig. 12. Silver bromide containing some cadmium bromide in solid solution.

참고 문헌

- 1) O. Kubaschewski & B.E. Hopkins: Oxidation of Metals and Alloys, 2nd Ed., Butterworths, London (1962)
- 2) K. Hauffe: Oxidation of Metals, Prentice Hall, New York (1965)
- 3) P. Kofstad: High-Temperature Oxidation of Metals, John Wiley & Sons, Inc., New York (1966)