

金屬에 미치는 水素의 影響

— 주로 原子爐構成材料에 對하여 —

田 基 源*

序 言

우리가 생각하는 부식의 一般의인 形態는 主로 大氣中の Gas 酸素 등이 있으나, 20世紀에 이르러 石油化學, 原子力工學, 宇宙科學이 發達함에 따라 그들의 材料管理에 있어서 水素에 의한 부식이 急작히 問題가 되기 시작하였다.

例컨대, 送油管이 水素로 因하여 脆性을 이르게 莫大한 손해를 입은 石油會社가 있으며 原子爐가 水素로 因하여 그 Structural material이 damage를 입어 큰事故를 誘發한 例가 있으며 航空機의 어느 部分이 水素의 attack를 입어 이것이 事故의 原因이 되기도 하였다.

그러나 以上같은 水素의 effect는 現在 世界中の 이分野의 專門家들이 極力 研究를 하고 있으나, 이 水素脆性이 相當히 深刻한 經濟的인 比重을 가진데 比하여 그 現象을 겨우 알았을뿐 그 grand가 되는 mechanism에 있어서는 아직 究明되어야 할 點이 너무나 많이 남아 있다.

그리하여 著者は 이러한 一連의 水素에 의한 金屬材料의 부식에 對하여 多年間 研究를 거듭하여 왔다. 그 것은 大別하면,

1. 鐵鋼材料의 부식
2. 原子爐材料의 부식
3. 航空機 등의 特殊조건의 부식

으로 區別할수 있다. 其中에서 第一報로 1963年 5月~1964年 10月까지 日本原子力研究所 金屬材料 研究案에서 研究한 것을 報告한다.

研究目的

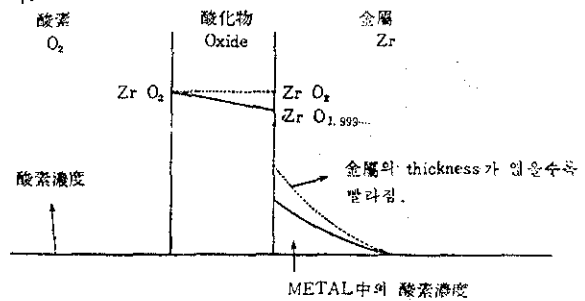
High temperature water-cooled and moderated thermal reactor等에서는 core structural material로서 low thermal neutron capture cross section과 corrosion resistance가 要求된다. 然이나 이런 要求條件을 滿足시키는 金屬材料는 우리가 過去에 쓰던것中에는 없음

* 東京大學 工學部

으로 新金屬中에서 이것을 찾아야 하는데 中の 하나는 high temperature water에서 corrosion resistance이며 low thermal neutron section을 가진 Zirconium이 開發되어 使用되기 시작하였다.

이 Zirconium이나 Zirconium合金의 壽命을 決定하는 酸化의 rate-transition과 酸化膜의 break-away의 原因에 對하여 여러 說이었으나 中の 하나로서 non-stoichiometric한 Zr의 酸化物 ZrO 1.9...가 Stoichiometric한 Zr O₂로 되는 것이 原因이란 說이 있다.

이 ZrO_{1.999...}가 Zr O₂로 되는 速度 또는 時間은 Zr 金屬內와 Zr Oxide中の 兩者間에 있어서 O⁻의 擴散速度의 差에 의하여 決定된다고 생각되는 故로 Zr fail의 thickness를 여러 種으로 變化시켜 金屬內의 diffusion을 다르게 함으로서 rate transition이 일어나는 時間의 變化를 檢討하여 擴散起因說을 立證하려 하였으며 또한 Kofstad等이 말하는 Zr도 Ti와 같은 mechanism即 金屬 oxide界面에 있어서 金屬側表面에서의 變化에 起因하여 rate-transition이 일어난다는 解明을 試途했다.



實驗方法

精密度가 높은 自己 記錄式 熱天秤을 使用하였으며 600°C, 700°C, 800°C 酸素 1 atm, 下에서 Zr-2를 酸化시켜 그 weight gain(重量變化)을 時間에 따라 追跡하였음. 使用한 試料는 輸入한 美國의 Zr-2板(thickness 1.5m/m)의 것을 冷間壓延으로 0.8, 0.4, 0.2, 0.1m/m의 thickness로 reduce하여 800°C 眞空의 atmosphere

에서 1.5hr annealing 後 硝酸混液으로서 化學研
磨하여 使用했다.

試驗은 二重으로 위와 같은 條件의 것을 表面狀態變
化를 觀察하기 위하여 高溫顯微鏡으로 並行하였다.

腐食後試片의 一部는 그 斷面의 硬度(分布)를 micro
vickers Test로 測定하며 X-ray diffraction method와
micro analyzer에 依하여 表面酸化膜의 identification
을 行하였다.

實驗結果와 討論

各 溫度에 있어서 各種 foil의 酸化動力學 曲線은 極
히 近接하여 錯綜하고 있어 便宜上 thickness 0.1, 0.4

Fig-1

Effect of temperature on the reaction of zircaloy-2 with Oxygen

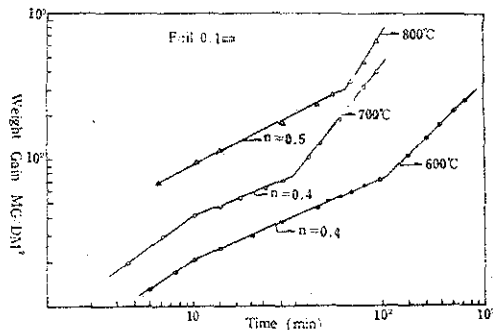


Fig-2

Effect of temperature on the Reaction of Zircaloy-2 with Oxygen

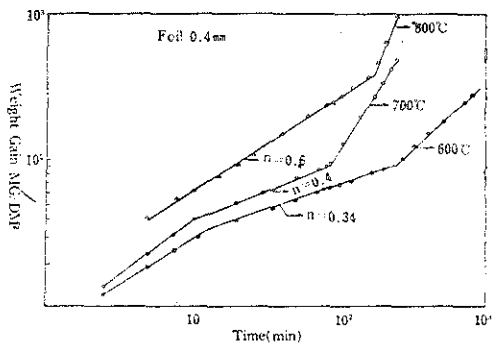
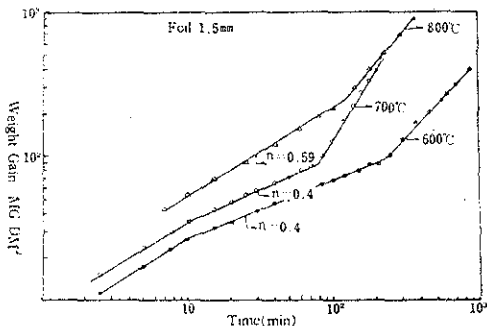


Fig-3

Effect of temperature on the Reaction of Zircaloy-2 with Oxygen



1.5m/m의 600°C, 700°C 800°C에 있어서의 曲線을
第 1, 2, 3, 圖로 表示했다.

以上과 같이 各溫度에서 試料의 thickness의 效果를
보면 分明히 0.4m/m의 것이 各溫度에 있어서 恒常
Rate-transition이 높고 이것은 diffusion theory의 그
것과는 判異한 結果를 가져왔다.

그리고 Rate-transition이 일어나는 時間의 順序는
Table I에 表示한것 같이 600°C, 700°C에서는 0.1
m/m가 第一 빠르나 800°C에서는 1.5m/m것이 第一 빠
르다(第一 늦으리라 豫想될). 然이나 0.1m/m것도 800°
C에서는 相當히 빠르다.

그리고 豫想과는 달리 Rate-transition에 이르는 時間
이 700°C가 가장 빠르고 800°C, 600°C의 順이며 이런
現象은 모두가 Zr-2의 酸化에 있어서 Rate-transition이
單純히 擴散 mechanism에 支配되는 Simple한 mecha-
nism이 아닌것을 示唆하고 있으며 當然히 다른 因子를
考慮해야 될 것을 暗示하고 있다.

Summary of Time for Transition as a Function of Temperature (Min)

Temp	0.1	0.2	0.4	0.8	1.5
600°C	210	245	250	230	230
700°C	45.5	52	80	65	62
800°C	115	174	180	115	111

Zr-2 In Oxygen

Constants in logarithmic equation of Zr-2
($\Delta w = kt^n$)

Foil thickness	600°C		700°C		800°C	
	k	n	k	n	k	n
0.1mm	20	0.4	41	0.4	90	0.5
0.2	24	0.4	37	0.43	54	0.59
0.4	30	0.34	41	0.4	58	0.61
0.8	23	0.4	42	0.43	75	0.5
1.5	27	0.4	37	0.4	48	0.59

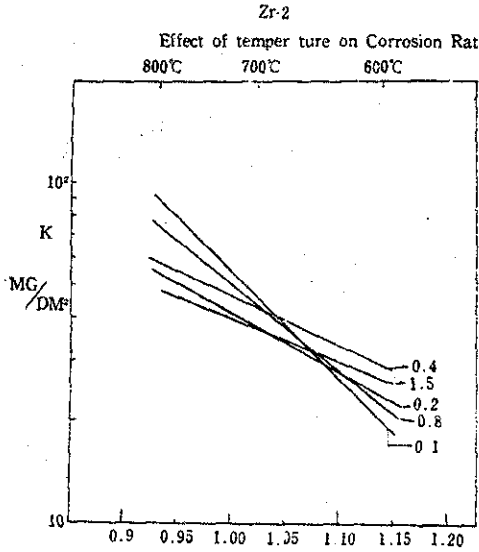
一方 各試料의 同一 溫度에 있어서 pre-transition
stage에 있어서 酸化速度의 指數 n은 Table-2에서 보
는 바와 같이 거의 差가 없으며 따라서 各試片의 Oxi-
dation rate-determining step은 거의 같다고 思料된다.
但이 n은

$$\Delta w = k \cdot t^n \quad \text{where}$$

- Δw is the weight gain per unit area
- t is the time
- k, n are constants.

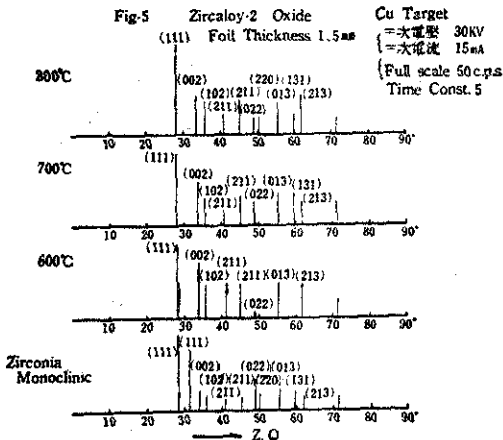
여기서 k 는 酸化反應의 速度常數에 關係하는 故로 n 를
溫度에 關係없이 一定하다고 假定하고 $t=1\text{min}$ 로서
Pre-transition의 Kinetics curve의 K 의 value를 $1/T$ 에
對하여 plot하면 第4圖에서 보는 바와같이 Pre-transit-

ion이 가장 낮은 0.4m/m 試片에서 第一 낮은 反應速度의 活性化 Energy를 表示하며 600°C, 700°C에서 第一 transition이 빠른 0.1m/m의 試片에서 第一 높은 活性化 Energy를 表示하고 있다.



600°C, 700°C와 800°C 사이에 反應變化의 原因의 하나로서 表面에 生成되는 Oxide의 相異가 있을수있으며 Korobkou etal은 眞空蒸着에 의해 만든 Zr foil의 酸化로서 電子현미경(透過에 의한 廻折像) 試驗에서 熱力學的으로는 Zr O₂는 1000°C까지는 monoclinic한 structure가 第一安定스러운 것이다.

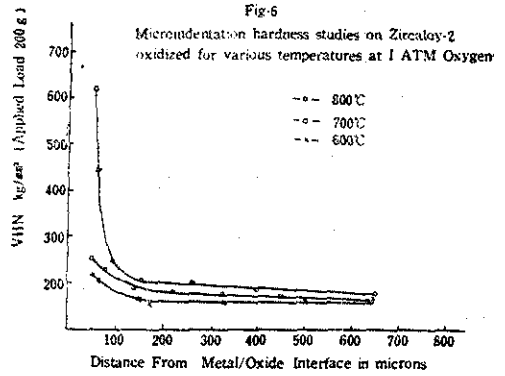
270°C~650°C에서 cubic, 650°C~750°C+tetragonal, 750°C~1100°C에서 tetragonal+monoclinic라고 한다. 各溫度의 酸化膜에 對하여 X-ray diffraction method에 依하여 解析한 結果는 著者が 實驗한 600°C, 700°C, 800°C에서는 多少 orientation의 効果는 보이나 全部가



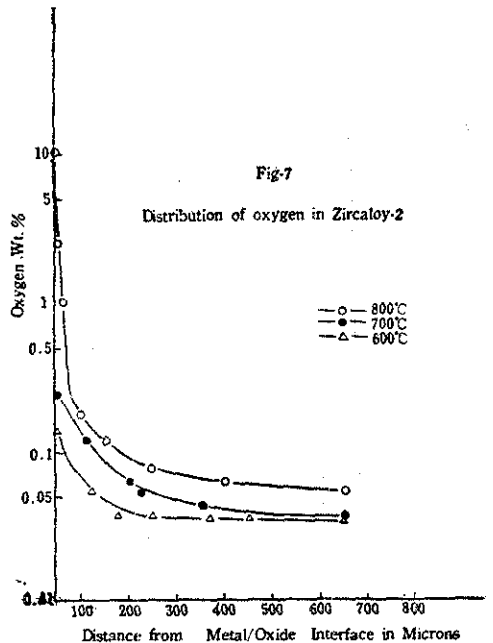
monoclinic한 structure이다. 이것을 Fig 5로서 表示한다.

一方 kofstad 등이 主張하는 金屬/oxide 界面에서 金屬側의 金屬表面에서 酸素의 固溶濃度가 어느 量에 到達하면 Rate-transition이 일어난다는 說을 確認하기 위하여 Micro Vickers 硬度計를 使用해서 Section의 Hardness를 測定하였다.

이 測定의 結果를 보면 Fig-6 같이된다. 여기서 界面의 硬度는 brittle 해서 測定이 不可能하였으나 50 micron서 부터 測定했다.



이 測定結果를 酸素의 wt%로 換算하여 얻은 金屬內의 酸素의 Distribution은 Fig-7같이 된다.



이 測定에 提供한 試料는 Post-Transition의 것인데 600°C, 700°C의 것은 α-Zr의 酸素固溶限인 wt%로서 6.7%에 未達인데도 實際로는 transition이 일어나

있는 것이다. 一方 800°C의 結果를 보면 擴散이 極히 빠른 時間內에 固溶限에 到達해 있다. 이 溫度의 結果를 보면 800°C인 경우 Kofstad의 理論으로서의 더 빠른 時間內에 Rate-transition이 일어나 다량한 것이다. 그러나 實驗結果로는 700°C보다도 낮은 것이니 以上の 結果로 보면 kofstad 등의 說은 適當하지 않다고 생각 된다.

結 論

以上과같이 thickness가 다른 五種類의 Zr-2의 foil 을 600°C, 700°C, 800°C에서 酸素 I atm 中에 酸化 한 結果 다음 結論을 얻었다.

1. Rate-transition에 이르기 까지의 period(T)는 溫度에 依存하나 豫想과 달리 800°C가 700°C에서 보다 길다.
2. 一定溫度에서는 試料의 thickness가 0.4m/m것의 Rate-transition이 第一이다.
3. 然이나 이들의 溫度 또는 thickness가 달라도 腐食生成物의 差는 X-ray로서는 볼수 없고 같은 것이 었다.
4. thickness가 다른 試料의 實驗으로는 Rate-transition time를 決定짓는 것은 單元 Metal과 Oxide中의 酸素 ion의 擴散의 差분이 아닌 것을 알았다.
5. 斷面의 酸素 distribution Curve에서 Rate-transition에 있어서 Kofstad의 說은 成立이 아니되는 것을 알았다.

檢 討

擴散理論으로서의 結果를 檢討하기 위하여 計算値와 實驗値의 比較를 하여 본다. 이런 경우 二相(phase)의 diffusion은 wagner에 의하여 發展되 었으며 (Jost著 diffusion) 그 解는 極히 複雜하므로 여기서는 簡素化 한 model에 對하여 檢討한다.

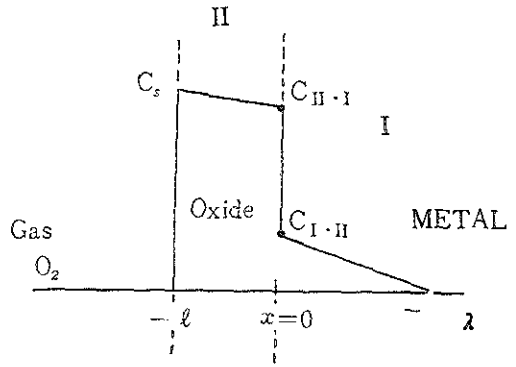
지금 Oxide phase를 II, metal을 I로 表示하고 兩 phase의 境界面을 $x=0$, oxide表面을 $-l$, I phase中의 酸素의 擴散거리를 λ , II phase表面에서의 酸素濃度를 C_s (ZrO₂), 境界面の II phase側濃度를 $C_{II \cdot I}$, I phase側의 $C_{I \cdot II}$ (이것은 Zr中의 O₂의 固溶度 Zr₂O에 거의 가깝다고 생각할 수 있다.) 어느 點에서의 I, II, phase內의 濃度를 C_1, C_2 라 하여 計算의 便宜上 凝平衡狀態라 하면

$$\frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} = 0, \quad \frac{\partial^2 C_2}{\partial x^2} = 0.$$

따라서

$$C_1 = A_1 + B_1 x$$

$$C_2 = A_2 + B_2 x$$



境界條件은

$$C_1(\lambda) = C_s (=0)$$

$$C_2(-l) = C_s \text{가 된다.}$$

그런데 I Phase內의 全酸素量은

$$\int_0^\lambda C_1 dx = \int_0^t J_1 dt = - \int_0^t D_1 B_1 dt$$

같이 II Phase內에서는

$$\int_{-l}^0 C_2 dx = \int_0^t D_1 B_1 dt - \int_0^t D_2 B_2 dt$$

但 D_1, D_2 는 I, II Phase內에서의 擴散常數 上記 條件에서 $B_1 = -A_1/\lambda$ 인故로

$$C_1 = A_1(1 - \frac{x}{\lambda})$$

$$\therefore \int_0^\lambda C_1 dx = \int_0^\lambda A(1 - \frac{x}{\lambda}) dx = \frac{A_1 \lambda}{2}$$

$$\therefore \int_0^t D_1 \frac{A_1}{\lambda} dt = \frac{A_1 \lambda}{2}$$

$$\therefore \lambda = 2\sqrt{D_1 t} \text{가 된다.}$$

II Phase에 對하여 같이

$$\int_{-l}^0 C_2 dx = \int_{-l}^0 [A_2 + (\frac{A_2 - C_s}{l})x] dx = \frac{l}{2}(A_2 + C_s)$$

$$\therefore \frac{A_2 + C_s}{2} = \frac{dl}{dt} D_1 B_1 - D_2 B_2$$

$$\frac{C_s - A_2}{l} = -B_2 \quad B_1 = -\frac{A_1}{\lambda} = -\frac{A_1}{\sqrt{D_1 t}}$$

인故로

$$\frac{A_2 + C_s}{2} \frac{dl}{dt} = \frac{(C_s - A_2)D_2}{l} - \frac{A_1 D_1}{\sqrt{D_1 t}}$$

$$A_2 = C_{II \cdot I}, \quad A_1 = C_{I \cdot II} \text{으로 하고}$$

또 rate-transition 發生時에 $C_{II \cdot I} = C_s$ 가 된다는 假定에서 上式을 풀면 右邊 第一項은 零이 되어

$$K_1 + \frac{l^2}{2} = 2 \frac{C_{I \cdot II}}{C_s} \sqrt{D_1} t^{1/2} + K_2$$

(K_1, K_2 는 積分常數)

따라서 結果 Rate-transition Period는 金屬 Phase中의 酸素擴散常數가 主要因子인 것이다. 一方 $\Delta\omega = \kappa \cdot t^*$ 에 있어서

$n \approx 0.5$ 인 故로

$$|\ell| = \alpha\sqrt{t}$$

가 거이 成立한다. 따라서 上式은

$$\alpha^2 t - 4 \frac{C_1 \cdot \text{II}}{C_2} \sqrt{D_1} t^{1/2} + \kappa_3 = 0$$

가 된다.

여기서 $C_1 \cdot \text{II}$ 은 Zr_2O , C_2 는 ZrO_2 는 거이 같기에 α 가 알수있으면 transition Period t_0 가 計算으로서 求하여 진다.

$$\therefore \left(\frac{C_1 \cdot \text{II}}{C_2} = \frac{Zr_2O}{ZrO_2} = \frac{1}{4} \right)$$

$$\sqrt{t_0} = \frac{\sqrt{D_1} \pm \sqrt{D_1 - \alpha^2 \kappa_3}}{\alpha^2}$$

引用 文 獻

1. Jost "diffusion"
2. Ltstman and Kerze "The Metallurgy of Zirconium" Mc GRAW-HILL Book Company, Inc. 1955
3. Paul. G. Shewmon "Diffusion in Solid"
4. K. Osthaen and P. Kofstad. J. Electrochem Soc. vol. 109, No. 3 204~207. (1962)
5. R.M. Treco. J. Electrochem Soc. vol 109, No. 3 208~211 (1962)