

## 고융점 산화물의 고온 증발연구

이 홍 립 · 김 창 은

연세대학교 공과대학 요업공학과

## High Temperature Vaporization of High Melting Point Oxides

Hong-Lim Lee and Chang-Eun Kim

Department of Ceramic Engineering, College of Engineering  
Yonsei University, Seoul 120, Korea

### 1. 서 론

제철, 제강 및 야금용 내화물을 비롯하여 세멘트, 유리 등의 제조용 내화물의 고온소성 및 각종 분위기하에서의 고온조업, 고온처리과정에 있어서 내화물에 대한 증발현상은 중요한 문제로 되고 있다. 특히 오늘날 MHD 발전, 원자로 등을 비롯한 에너지개발과 각종 전자재료를 비롯한 고순도재료의 제조, 그리고 우주개발을 위한 로켓, 항공기 등의 특수재료의 제조과정에는 증발이 극히 중요한 문제이다. 또한 이상과 같은 고온공정에서 증발하는 기체가 유독한 경우에는 공해문제로까지 되고 있으므로 각 공정조건하에서 원료, 제품 및 내화물을 비롯한 각종 고온재료를 이루고 있는 성분들의 증발기구를 연구하는 것은 중요한 과제이다.

19세기말 Hertz<sup>1)</sup>, Knudsen<sup>2)</sup>, Langmuir<sup>3)</sup> 등에 의해서 고체의 증발연구가 시작된 이래, 금속, 합금 및 화합물에 대한 많은 열역학 data가 얻어졌으며, 그 결과로 고온재료에 대한 고온에서의 거동이 밝혀지고 있다.

물질의 증기압은 다음의 (1)식에서 보여주고 있는 것처럼 온도의 증가와 더불어 지수함수적으로 증가하기 때문에 고온일수록 증발이 중요한 인자로 된다.

$$P = \exp(-\Delta G/RT) \quad (1)$$

여기서  $P(\text{atm})$ 는 증기압,  $\Delta G$ 는 자유에너지변화,  $R$ 는 기체정수,  $T$ 는 절대온도이다.

### 2. 증기압 측정원리

고체의 증기압은 기체나 액체의 증기압에 비해서는 상대적으로 대단히 낮기 때문에 증기압을 직접 측정하기는 어려워서 시료의 질량감소 또는 증발물질을 수집함으로써 시료 그 자체의 질량의 변화(증발속도)로부터 간접적으로 측정하는 방법이 쓰여지고 있는데, 일반적으로 사용되고 있는 방법에는 (1) Langmuir 법, (2) Knudsen 법, 그리고 (3) Transpiration 법의 3가지가 있다.

증기압  $P(\text{atm})$ 와 증발속도  $V(\text{g/cm}^2\text{s})$ 와의 사이에는 다음과 같은 관계식이 성립한다.

$$P = V(2\pi RT/M)^{1/2} \quad (2)$$

여기서  $P(\text{atm})$ 는 증기압,  $V(\text{g}/\text{cm}^2\text{s})$ 는 증발 속도,  $R(\text{cal}/\text{deg mol})$ 는 기체정수,  $T(^{\circ}\text{K})$ 는 절대온도,  $M(\text{g}/\text{mol})$ 은 증발기체의 분자량이다. (2)식은 Hertz<sup>1)</sup>-Knudsen<sup>2)</sup>-Langmuir<sup>3)</sup>(HKL)식으로 알려져 있는 유명한 식이며 기체운동론으로부터 다음과 같이 유도된다.

고체의 단위면적당 단위시간에 부딪치는 기체 분자의 질량은 (3)식과 같은 증발속도  $V$ 로 표현된다.

$$V = \rho \bar{u} / 4 \quad (3)$$

여기서  $\rho(\text{g}/\text{cm}^3)$ 는 기체의 밀도,  $\bar{u}(\text{cm}/\text{s})$ 는 기체분자의 평균속도이다. 또한 평균속도  $\bar{u}$ 는 기체운동론으로부터 (4)식으로 나타낼 수 있다.

$$\bar{u} = (8RT/\pi M)^{1/2} \quad (4)$$

증발기체를 이상기체라고 가정하면  $\rho$ 는 (5)식으로 표시된다.

$$\rho = PM/RT \quad (5)$$

이상의 (3), (4), (5)식으로부터 Hertz-Knudsen-Langmuir 식이 유도된다.

## 2.1 Langmuir 법

이 방법은 Langmuir<sup>4)</sup>에 의해서 처음으로 개발되었으며 고진공중에 고체시료를 노출시켜 시료의 자유표면으로부터 증발하는 기체분자의 증발속도를 측정하는 것이다. 증기압은 측정된 증발속도로부터 (2)식을 이용하여 계산할 수 있다. 즉,

$$P_L = V_L(2\pi RT/M)^{1/2} \quad (6)$$

여기서  $P_L(\text{atm})$ 는 Langmuir 증기압이며  $V_L(\text{g}/\text{cm}^2\text{s})$ 는 Langmuir 증발속도를 의미한다. 대부분의 금속에 있어서 Langmuir 증기압은 평형증기압에 이를 수 있으므로 이 방법은 금속에 대한 평형증기압을 비롯한 열역학 data를 얻는 수단으로 널리 사용되고 있다. Langmuir 법에 의한 측정장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 탕그스텐저항로가 진공장치에 연결되어 있고 시편은 자동천평으로 연결된다. 고융점산화물에 대한 증발은 대략 1,300~2,000°C의 온도 범위와  $10^{-5}$  torr 이상의 고진공하에서 행해진다. 시료의 온도는 열전대를 시료표면에 접근시켜서 측정하며 자동조절에 의해서 일정온도를 유지한다.

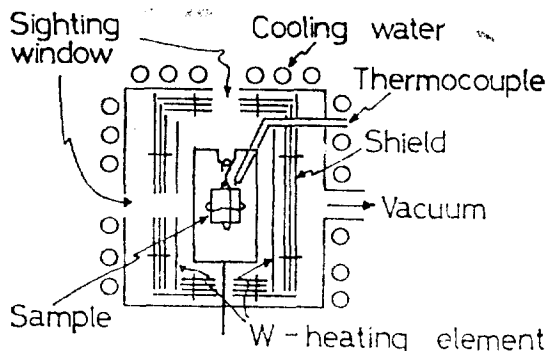


Fig. 1. Schematic View of the Langmuir Vaporization Apparatus.

## 2.2 Knudsen 법

일반적으로 산화물을 비롯한 금속 이외의 물질에 대해서는 Langmuir 법에 의해서 평형증기압을 얻을 수 없다. Knudsen<sup>5)</sup>은 effusion cell을 이용하여 이들 금속 이외의 물질에 대해서 평형증기압을 얻을 수 있는 방법을 제안하였다. 이 방법은 effusion cell 내부에 시료를 넣고 평형을 유지시키면서 effusion cell orifice를 통해서 유출되는 기체분자의 증발속도를 측정하는 방법이다. 즉, orifice의 단위면적당 단위시간에 증발하는 기체의 질량을 Knudsen 증발속도  $V_K(\text{g}/\text{cm}^2\text{s})$ 라 한다. effusion cell orifice의 기하학적 조건에 의해서, 유출하는 기체분자는 effusion cell orifice로부터 cosine 법칙<sup>6)</sup>에 따라서 제약을 받으면서 증발한다. Clausing<sup>7)</sup>은 effusion cell의 기하학적 구조에 따라서 보정해 주어야 할 인자에 대해서 연구하였는데, 이 인자를 Clausing factor  $K_C$ 라 한다. Knudsen 증발속도  $V_K$ 로부터 Knudsen 증기압  $P_K(\text{atm})$ 를 구할 때는 (2)식을 이용하여 다음과 같이 변형된 식을 사용한다.

$$P_K = (V_K/K_C)(2\pi RT/M)^{1/2} \quad (7)$$

이렇게하여 얻어진 Knudsen 증기압  $P_K(\text{atm})$ 는 현재까지 알려진 방법 중에서 가장 평형증기압에 가까운 값이 되므로, Knudsen 법은 평형증기압 측정법으로서는 가장 신뢰도가 높은 것으로 알려져 있다.

산화물에 대한 Knudsen effusion cell의 설치 방법의 개략도를 Fig. 2에 나타내었다. Knudsen

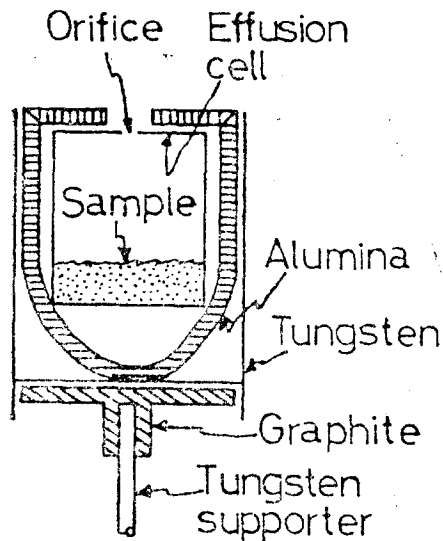


Fig. 2. Setting of the Knudsen Effusion Cell

법으로 측정할 때는 Langmuir 법에서의 시료대신에 Fig.2에서와 같은 effusion cell을 사용하는 것이 장치상에 있어서 Langmuir 법과의 차이점이다.

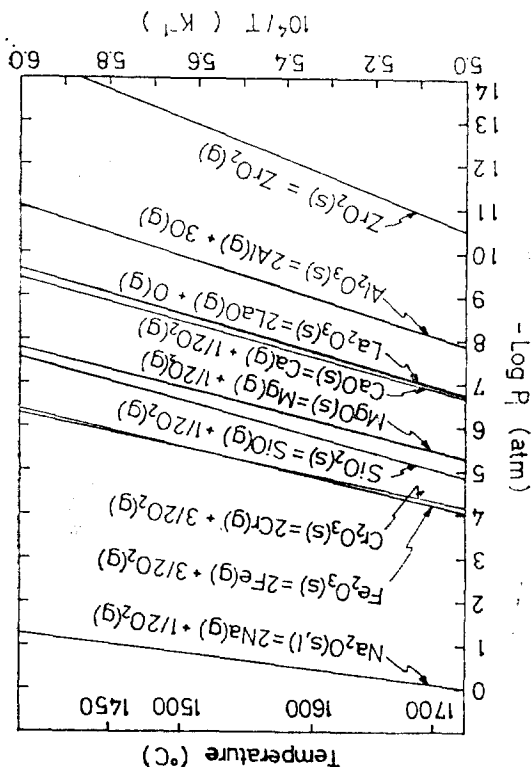


Fig. 3. Vapor Pressure of Oxides

Langmuir 증기압  $P_L$ 과 Knudsen 증기압  $P_K$ 와의 비를 증발계수(Vaporization coefficient)  $\alpha$ 라 하여 다음 식으로 나타낼 수 있다.

$$\alpha = P_L / P_K \quad (8)$$

대부분의 금속에 대한 증발계수는 1의 값을 보여주지만 금속의 산화물을 비롯한 화합물들에 대한 증발계수는 1보다 작은 값을 나타내는 경우가 일반적이다. 중요한 산화물들에 대한 평형 증기압을 비교하여 Fig.3에 나타내었다. 같은 온도에서 안정한 물질일수록 낮은 증기압을 나타내므로  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$  등은 안정한 고온재료라 할 수 있다.

### 2.3 Transpiration 법

Transpiration 법은 Regnault 를 비롯한 많은 연구자들<sup>12-24)</sup>에 의해서 연구발전되어 온 방법으로서 많은 물질에 대한 열역학 data가 얻어지고 있다. Transpiration 법의 원리를 간단히 나타낸 것이 Fig.4이다. Carrier gas를 반응관 입구 A로부터 유입한다. 이 carrier gas는 열차폐부 B의 물체를 돌아서 시료실 C를 통과하면서 시료로부터 발생하는 기체를 포화하여 모세관 D를 통과하여 채취부 E로 흘러 나간다. 이 때 정밀한 유속조절을 하여 기체를 천천히 흘러보내서 시료로부터 증발하는 기체를 carrier gas에 완전히 포화되도록 하여 평형상태에 도달하게 한다. 모세관을 통해서 나오는 증발기체는 응축 또는 흡수법 등으로 채취하여 시료의 질량감소량을 화학분석 방법으로 측정한다. 시료자체의 질량감소를 직접 측정하는 수도 있다. 각 측정온도에서의 평형증기압은 다음 (9)식에 의해서 산출한다.

$$P = P_T n_V / (n_V + n_C) \quad (9)$$

여기서  $P$ (atm)는 증기압,  $P_T$ (atm)는 carrier gas가 시료의 증기를 포화한 상태의 혼합기체의 전압,  $n_V$ 는 증발기체의 mole 수,  $n_C$ 는 ca-

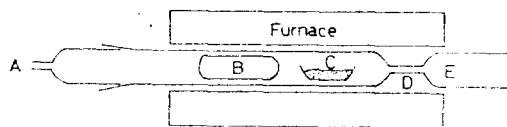


Fig. 4. Transpiration Reaction Apparatus

rier gas의 mole 수이다.

## 2.4 질량분석법 (Mass Spectrometry)

증발기체종 및 증발기구가 명백한 물질에 대해서는 이상의 3가지 중 어느 한가지 방법으로 직접 증기압을 측정할 수 있다. 그러나 증발기구가 확실하지 않은 물질에 대한 증기압을 측정하기 위해서는 증발기체종에 대한 정성 및 정량분석을 행하여야 한다. 이에 여러가지 화학분석법이 있으나 질량분석법(mass spectrometry)을 대표적인 예로 들 수 있다. 고온용 질량분석기를 두 가지로 대별하면 magnetic deflection형과 time of flight형으로 나눌 수 있는데, Knudsen 법과 질량분석법을 동시에 행하여 평형증기압을 구하는 것이 가장 새로운 방법이다.

## 3. 산화물의 증발

대부분의 화학공정은 공기분위기 하에서 행해지고 있으며, 공기중에는 약 21% 이상이 산소이므로 이들 화학공정하에서는 산화물이 비교적 안정하다. 제철 제강용 내화물을 비롯한 대부분의 고온재료는 산화물이며 그 융점이 2,000°C 이상의 것이 많으며 다성분계 및 복합화합물까지 합하면 거의 무수하다. 이들 중 중요한 산화물에 대한 증발기구와 증기압 측정결과는 다음과 같다.

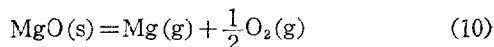
### 3.1 단순산화물의 증발

산화물의 증발기구와 증기압은 분위기 기체종의 산소분압에 크게 영향을 받게 되며 물질에 따라 증발기구와 증기압이 받는 영향이 각각 다르다.

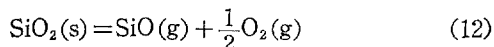
단순산화물의 증발기구의 특성은 거의 대부분이 일정한 범위의 산소분압하에서는 균일증발(congruent vaporization)을 하는 것이다. 즉, 증발반응 도중 응축상(고체 또는 액체)의 성분에 변화가 없는 것이다. 그러나 특히 천연원소의 산화물 중에는 분위기 기체종의 산소분압이 변화하게 되면 응축상의 화학조성이 달라지게 되어 불균일증발(incongruent vaporization)을 하

는 것이 있다.

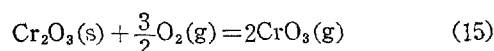
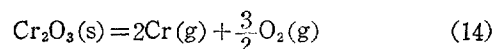
고온에서는 한 물질에 대해서 여러 가지 종류의 증발반응이 동시에 일어나고 있으며 산소분압의 변화에 따라서 증발기체종의 증기압이 크게 변화하므로 각 증발반응의 진행정도가 산소분압에 크게 영향을 받는다.  $MgO^{11)}$ ,  $SiO_2^{25)}$ ,  $Cr_2O_3^{26)}$ ,  $Fe_2O_3^{25)}$  등에 대한 예를 Figs. 5, 6, 7, 8에 나타내었다.  $MgO$ 의 증발기구는 저산소분압하에서는 (10)식의 반응이 주반응이며, 고산소분압하에서는 (11)식이 주반응이다.



$SiO_2$ 에 대해서는 저산소분압과 고산소분압하에서 각각 (12)식과 (13)식이 주반응을 이루고 있다.



$Cr_2O_3$ 에 대해서는 저산소분압과 고산소분압하에서 각각 (14)식과 (15)식이 주반응임이 밝혀졌다.



$Fe_2O_3$ 에 대해서는 증발기구가 조금 더 복잡하

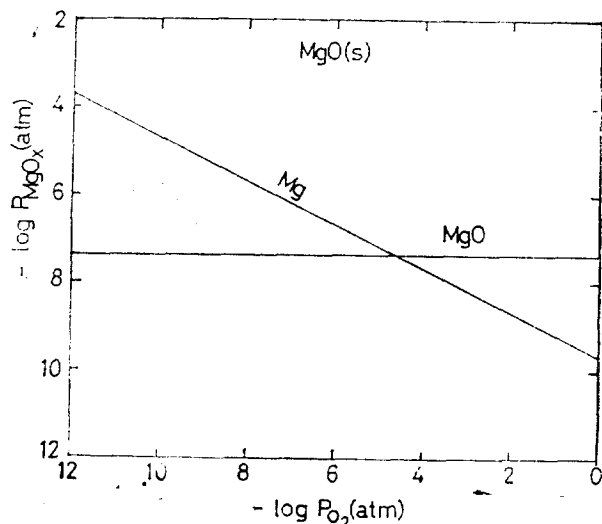


Fig. 5. Thermochemical Diagram for the Magnesium-Oxygen System at 1873°K

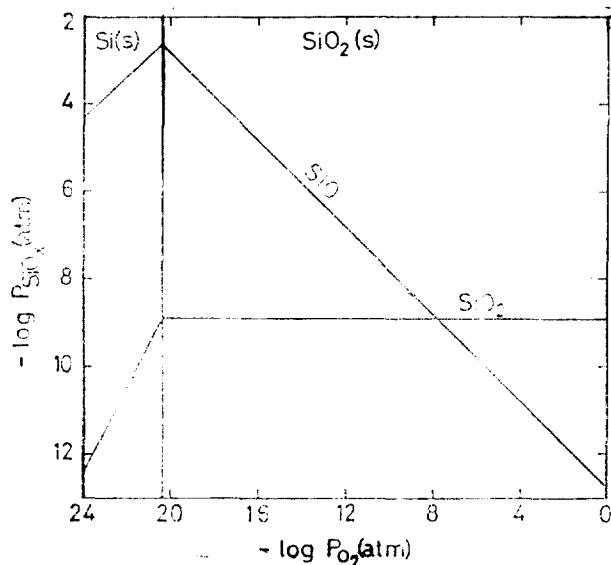


Fig. 6. Thermochemical Diagram for the Silicon-Oxygen System at 1,300°K

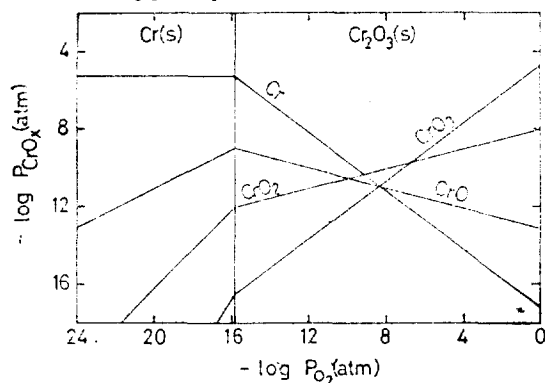


Fig. 7. Thermochemical Diagram for the Chromium-Oxygen System at 1,600°K

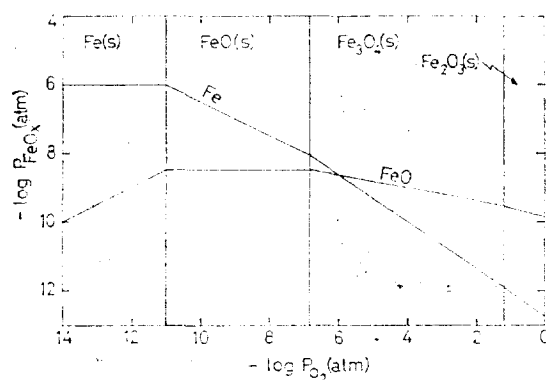
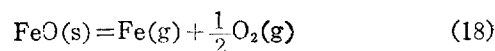
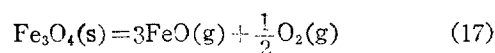
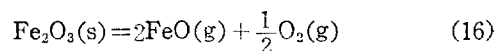


Fig. 8. Thermochemical Diagram for the Iron-Oxygen System at 1,600°K

다. 분위기 기체의 산소분압이 감소함에 따라서 응축상이  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ 로 변해감에 따라 증발기구도 달라지는데, 각 응축상에 대한 주변응은 다음의 (16), (17), (18), (19)식에 따라 일어난다.



### 3.2 다성분계 산화물의 증발

2성분계 또는 그 이상의 복잡한 다성분계의

Mole %

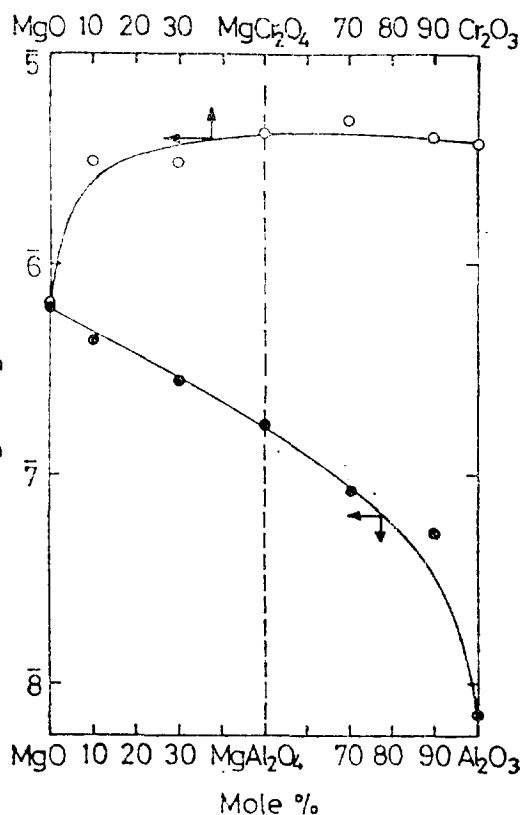


Fig. 9. The Langmuir Vaporization Rates of the Two Phase Systems at 1,873°K. Solid Curves Indicate the Calculated Values Based on the Surface Areas of Respective Components

증발기구는 대부분이 불균일 증발(incongruent vaporization)이다. 증기압은 그 물질의 특성치이며 모든 물질은 자기 다른 크기의 증기압을 가지기 때문에 여러가지 성분의 물질로 구성된 다성분계 물질은 불균일 증발을 하게 된다.

다성분계는 (1) 혼합물, (2) 화합물, 또는 (3) 고용체로 구성되어 있다. (1)의 경우 처럼 혼합물을 형성하는 제는 Fig. 9에서 보이는 것 처럼  $MgO-MgCr_2O_4$ ,  $MgCr_2O_4-Cr_2O_3$ ,  $MgO-MgAl_2O_4$ ,  $MgAl_2O_4-Al_2O_3$  계를 들 수 있는데, 이들 계의 전 증기압은 혼합물중의 각 성분의 증기압에 대하여 가성법칙(additivity rule)에 따르게 된다<sup>26)</sup>. (2)와 (3)의 경우와 같이 화합물 또는 고용체를 형성하고 있는 계의 증기압은 화합물 또는 고용체를 형성하는데 필요한 자유 에너지 변화만큼 달라지는 것이다. 완전고용체의 예로서  $Al_2O_3-Cr_2O_3$  계와  $MgAl_2O_4-MgCr_2O_4$

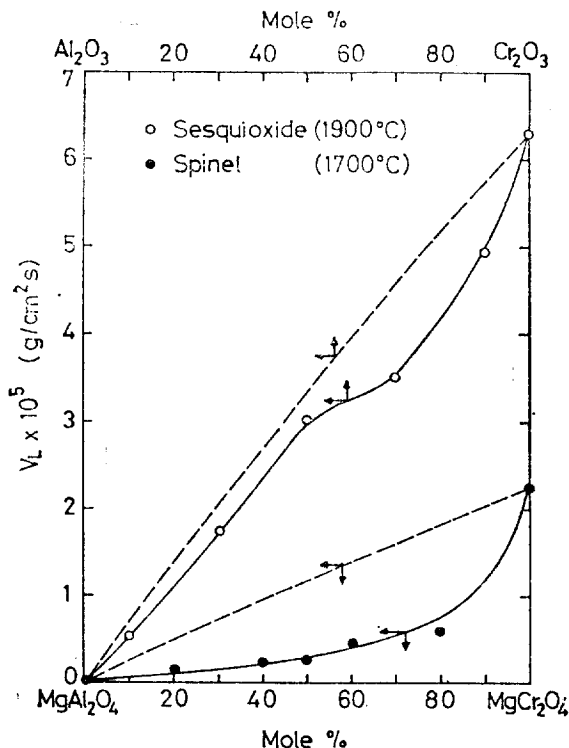


Fig. 10. The Langmuir Vaporization Rates of the Solid Solution Systems. Dashed Curves Indicates the Calculated Values Based on Respective Surface Areas.

계의 경우에 대하여 측정된 것을 Fig. 10에 나타내었다. 전 증기압은 고용체생성에 필요한 자유에너지 변화만큼 감소하고 있는 것을 알 수 있다. 많은 다성분계에 대해서 이 측정치가 요구되고 있으므로 이에 대한 연구는 오늘날 중요한 연구과제이다. 이들 다성분계에 있어서 중요한 공통점은 불균일 증발기구에 의해서 보다 안정한 성분이 응축상으로 남아서 증발반응을 억제하는 것이다<sup>25-30)</sup>.

### 3.3 분위기 기체가 증발에 미치는 영향

화학공정은 여러 가지 조건하에서 행하여지고 있다. 일정한 온도에서도 분위기 기체가 가지는 조건, 즉, 산화분위기, 환원분위기, 중성분위기

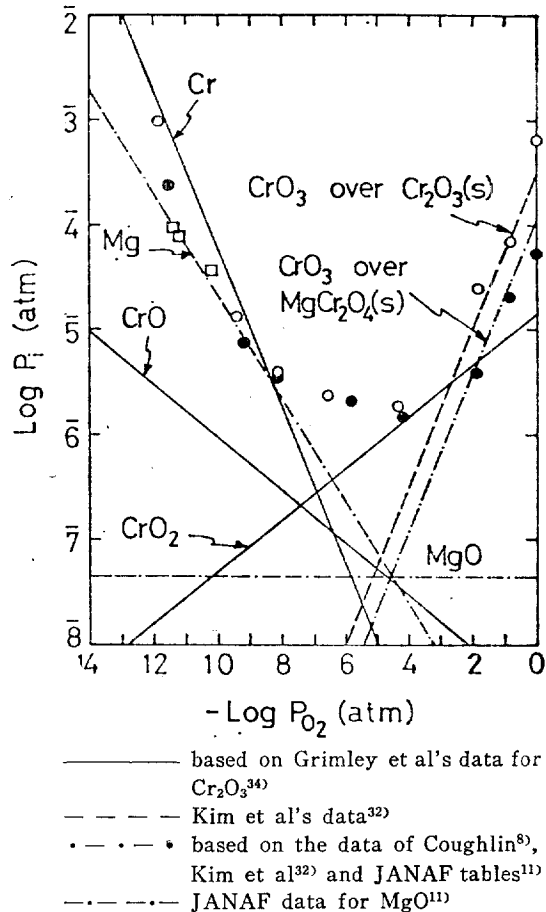


Fig. 11. The Oxygen Partial Pressure Dependence of Vapor Pressure in the System  $MgO-Cr_2O_3$  at 1,873°K

또는 수증기를 포함한 분위기에 따라서 증발기구는 크게 영향을 받게 된다.

고온재료로서 일반적으로 사용되고 있는 산화물 중에서 분위기의 영향을 크게 받는 몇가지의 물질에 대한 예를 들어 Figs. 11<sup>26)</sup>, 12<sup>26)</sup>에 나타내었다. Fig. 11에서는  $MgO$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $MgCr_2O_4$ 에 대한 증기압이 산소분압에 의해서 받는 영향을 보여 주고 있다.  $MgO$ 는  $1,600^\circ C$ 에 있어서 산소분압이  $10^{-4}$  atm 보다 낮을수록 증기압이 증가하지만  $10^{-4}$  atm 이상에서는 산소분압의 크기에 상관없이 일정한 증기압을 보여주고 있다.  $Cr_2O_3$ 와  $MgCr_2O_4$ 의 증기압은 다 같이 산소분압이  $10^{-5}$  atm에서 최소치를 보이며, 그 이하 또는 그 이상의 산소분압 하에서는 증기압이 모두 증가하고 있는 것을 알 수 있다.

또한  $MgO$ <sup>31)</sup>,  $Cr_2O_3$ <sup>32)</sup>,  $Fe_2O_3$ <sup>33)</sup>는 수증기의 영향을 크게 받으며 수증기 분위기 하에서는 매우 큰 증기압을 나타내는 것을 Fig. 12에서 볼 수 있다. 이것은 수증기 분위기 하에서는 모두 수증기와 반응하여  $Mg(OH)_2$ ,  $Cr_2O_3 \cdot OH$ ,  $Fe(OH)_2$ 의 기체가 생성하여 각각 증발하기 때문

이다. 따라서 고온재료를 사용할 때는 사용분위기 기체와의 반응성에 대하여 잘 검토하지 않으면 아니된다.

## 4. 결 론

재료를 고온에서 취급하는 경우에는 증발현상이 매우 중요하므로 고온재료에 대한 물성과 열역학 data를 측정하는 것 역시 중요한 것이다.

균일증발을 하는 물질에 대한 증기압은 Langmuir 법, Knudsen 법, 또는 Transpiration 법에 의해서 비교적 쉽게 측정할 수 있다. 그리고 이 증기압으로 부터 많은 열역학 data를 얻을 수 있다.

다성분계 혼합물, 화합물, 고용체 등은 거의 대부분이 불균일증발을 하기 때문에 그 증발기구는 각각의 경우에 대해서 모두 조금씩 다르다.

분위기 기체의 영향 역시 매우 심각한 경우가 있으므로, 고온재료의 연구개발, 화학공정의 고온화, 에너지개발문제 등 오늘날 중요한 공업분야에 있어서 증발연구는 날로 그 중요성이 증가하게 될 것이다.

## References

1. H. Hertz, *Ann. Phys. Chem. Neuge Folge*, **17**, (1882), 177-200.
2. I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.*, **35** (1913), 105-127.
3. M. Knudsen, *Ann. Phys. Chem.* **4** [47] (1915), 697-708.
4. I. Langmuir, *Phys. Rev.* **11** [5] (1913), 329-342.
5. M. Knudsen, *The Kinetic Theory of Gases*, Meuthen, Publishing Ltd., London, (1934).
6. M. Knudsen, *Ann. Phys.*, **4** [48] (1915), 1113-1121.
7. P. Clausing, *Ann. Phys.*, **5** [12] (1932), 961-989.
8. J.P. Coughlin, U.S. Bur. Mines Bull. No.

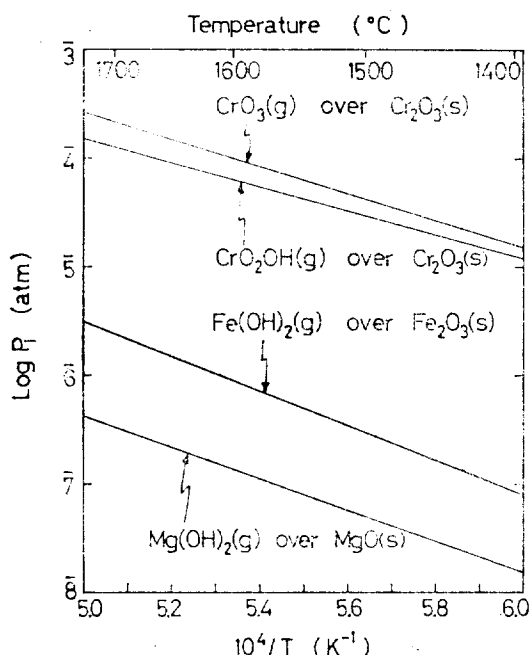


Fig. 12. Vapor Pressures of Main Gaseous Species over the Solid Oxides  $Cr_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ , and  $MgO$  in Air with  $P_{H_2O}=10^{-2}$  atm

- 542.
9. H.L. Lee, T. Sasamoto, and T. Sata, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **84** [11] (1976), 578-583.
10. H.W. Goldstein, P.N. Walsh, and D. White, *J. Phys. Chem.*, **65** (1961), 1400-1404.
11. JANAF Thermochemical Tables 2nd Ed. The Dow Chemical Co., Midland, Michigan, (1970).
12. H.V. Regnault, *Ann. Chim. (Paris)*, **15** (1845), 129.
13. J. Walker, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)*, **2** (1888), 602-605.
14. H. Wartenberg, *Z. Electrochem.*, **19** (1913), 482-491.
15. E.W. Washburn and E.O. Heuse, *J. Am. Chem. Soc.*, **37** (1915), 309.
16. H. Braune, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **111** (1920), 109.
17. C. Wagner and V. Stein, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)*, **192** (1942), 129.
18. U. Merten, *J. Phys. Chem.*, **63**, (1959), 433.
19. U. Merten and W.E. Bell, "The Transpiration Method" in The Characterization of High Temperature Vapors, J.L. Margrave, Ed., John Wiley and Sons, New York, (1967), p.91.
20. J.L. Margrave, "Vapor Pressure", in Physicochemical Measurements at High Temperature, J. O'M. Bockris, Ed., Academic Press, New York, (1959), p.225-246.
21. F.D. Richardson and C.B. Alcock, "Chemical Equilibria," in Physicochemical Measurements at High Temperature, J. O'M. Bockris, Ed., Academic Press, New York, (1959), p.135-170.
22. C.B. Alcock and G.W. Hooper, "Measurement of Vapor Pressures at High Temperature by the Transpiration Method," in Physical Chemistry of Process Metallurgy, Part I, G.R. St. Pierre, Ed., Interscience, New York, (1959), p.325-340.
23. M. Taniguchi, *Kagaku To Kogyo*, **18** (1965), 645.
24. H. Schafer, Chemical Transport Reactions, Academic, New York, (1964).
25. F.J. Kohl and C.A. Stearns, NASA TM X-52879, (1970).
26. H.L. Lee, Doctor Thesis, Tokyo Institute of Technology, March, (1978).
27. T. Sasamoto and T. Sata, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **74**, (1971), 832-839.
28. T. Sasamoto and T. Sata, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **82** [8] (1974), 420-425.
29. T. Sata and T. Yokoyama, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **81** [4] (1973), 170-177.
30. T. Sata and Y. Uchida, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **79** [4] (1971), 110-118.
31. C.A. Alexander, J.S. Ogden, and A. Levy, *J. Chem. Phys.*, **39**[11] (1963), 3057-3060.
32. Y.W. Kim and G.R. Belton, *Metall. Trans.*, **5** (1974), 1811-1816.
33. G.R. Belton and F.D. Richardson, *Trans. Faraday Soc.*, **58** (1962), 1562-1572.
34. R.T. Grimley, R.P. Burns, and M.G. Inghram, *J. Chem. Phys.*, **34** [2] (1961), 664.