

핵성장모델에 의한 산화철의 환원 메카니즘

류경옥 · 박대규 · 양승호

한양대학교 공과대학 화학공학과
(1984년 5월 14일 접수, 1984년 8월 1일 채택)

Mechanism of Reduction of the doped Hematite by Nucleation-Growth Model

Kyong Ok Yoo · Dae Gyu Park · Sung Ho Yang

Dept. of Chem. Eng., Hanyang University
(Received 14 May 1984; accepted 1 August 1984)

요 약

수소에 의한 hematite의 저온환원과정에서 topochemical reaction에 따른 환원메카니즘을 고찰하기 위하여 핵성장모델과 모든 상변화단계를 고려한 extended-volume model에 기반을 둔 환원 반응속도식을 전개하였다.

Hematite의 환원에 있어서 첨가물의 효과에 관한 실험데이터를 환원속도식에 적용하여 속도 상수(β_0)의 변화를 관찰하였다. 그 결과 β_0 는 일정한 수소기압하에서 산화철의 표면상태와 환원온도에 영향을 받음을 알 수 있었다.

Abstract — Based on the nucleation-growth model and the extended-volume model with all the steps of phase change, the rate equation was derived to clarify the reduction mechanism of topochemical reaction within hematite grains at low temperature.

The experimental data on the effect of additives for the reduction of hematite were applied to the equation and then the change of the rate constant (β_0) was observed. It was found that the reduction rate constant (β_0) was affected by the reduction temperature and the surface state of hematite under the constant H_2 pressure.

1. 서 론

산화철의 환원반응에 대한 연구는 산업적인 중요성으로 인하여 여러 가지 반응조건하에서 많은 연구가 오랫동안 진행되어온 바 반응의 속도결정 단계가 표면화학반응이나 환원기체에 의한 물질전달 등 각기 다른 결과가 제시되고 있다. 그러나 대부분의 연구결과에서는 저온에서의 산화철환원속도는 표면화학반응이 속도결정 단계임을 제시하고

있으나, 그 환원과정에 대한 정확한 메카니즘은 완전하게 규명되고 있지 못하다. 그러나 최근 현미경을 사용하여 상변화과정을 아주 미세하게 관찰할 수 있게 되므로써 종래 알지 못했던 많은 부분이 밝혀지고 있다.

Morsi[1]와 Edwards[2]등은 현미경 관찰로서 hematite 환원반응을 고찰한 바 magnetite, wustite 및 iron등으로 연속적인 과정을 거치면서 briquette 내의 입자들이 각기 독립적으로 환원되며, 한 입

자내에서 여러가지 상이 동시에 존재함을 밝혔다.

Poter와 Swann[3]은 반응관을 전자현미경으로 직접 관찰함으로써 hematite가 magnetite로 환원될 때의 nuclei 생성과 nuclei를 중심으로 magnetite영역의 확대를 고찰할 수 있었다.

또한, Brandshaw와 Matyas[4]는 nuclei의 생성 속도가 전체 환원속도에 커다란 영향을 미침을 밝혔으며, Rao[5, 6]는 wustite의 환원반응을 상변화의 측면에서 핵성장모델에 적용시켜 고찰한 바 잘 일치함을 밝혔다. 그러나 wustite나 대부분의 금속산화물들은 산화물상태에서 금속으로 바로 환원되므로 Avrami식[7, 8, 9]을 그대로 적용할 수 있으나 hematite환원반응은 한 입자내에서 magnetite, wustite 및 iron등으로 연속적으로 변화하므로 Avrami식에 그대로 적용시킬 수는 없다. 또한, 이 반응에서 속도결정 단계는 wustite에서 금속철로의 반응단계로 생각하나 magnetite nuclei 생성속도와 wustite로의 환원속도등도 낮은 온도범위에서는 커다란 영향을 미친다[20].

따라서, 본 연구에서는 핵성장모델을 적용하여 표면화학반응이 속도결정단계인 hematite 환원반응 속도식을 전개하였다. 또한, 전개한 식에 hematite 환원반응에 대한 첨가물의 효과에 대한 실험데이터를 적용하여 일으킨 결손구조와 전체 환원 속도의 관계에 대해 고찰하고 첨가물이 환원속도에 미치는 영향을 분석하였다.

2. 모델의 전개

본 연구에서는 hematite의 환원 메커니즘을 고찰하기 위해 다음과 같은 가정하에 환원속도식을 전개하였다.

i) hematite 표면에서의 상변화는 랜덤한 분포로 비균일핵성장이 일어난다.

ii) germ nuclei의 핵성장에서 속도상수 k_n 은 매우 크다.

iii) 산화철의 환원은 hematite→magnetite→wustite→iron의 순으로 입자내에서 topochemical reaction으로 일어난다.

hematite 환원의 경우 일반적으로 570°C 이상에서는 $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow FeO \rightarrow Fe$ 순으로 환원된다고 보고되어 있으나, 570°C 이하에서는 wustite가 magne-

tite와 iron으로의 분해반응이 일어나 wustite 상이 불안정하므로 $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow Fe$ 의 반응이 진행될 것으로 예측하는 연구자들이 많았다[10, 11]. 최근 El-Rahaiby와 Rao[5, 6]가 wustite 환원반응을 낮은 온도에서 관찰한 결과 wustite는 금속철로 직접 환원되며, Fe_3O_4 와 Fe로의 분해반응은 매우 느리므로 무시할 수 있다고 밝혔다. 따라서, 본 연구에서는 hematite의 환원과정을 환원온도에 관계없이 세단계의 상변화가 일어난다고 가정한다.

Furuichi, Schimokawabe 및 Ishii[10]는 산화철의 환원모습이 전처리과정에 따라 달라지게 됨을 밝혔는데, 전처리온도가 낮을 경우 magnetite plateau가 형성되며 입자전체가 동시에 상변화가 일어나게 되나 전처리온도가 높은 경우는 한 입자내에서 topochemical reaction이 일어날 경우에 대해서 모델을 전개하였다.

2-1. nuclei의 형성

낮은 온도에서의 산화철환원반응의 경우 induction period를 거쳐 산화물 표면에 nuclei가 형성됨으로서 환원이 시작된다. 이때 nuclei의 수는 금속산화물의 표면상태에 영향을 받는데 핵성장은 불순물이나 자체결함에 의한 결손구조를 가진 격자자리에서는 잘 일어나지만 금속산화물이 완전한 결정을 이루고 있을 때는 그만큼 핵성장이 일어나기 어렵다.

다결정질산화물에서 핵성장이 일어날때 germ nuclei형성에 따른 자유에너지변화를 표시하면 다음과 같다[5].

$$\Delta G^* = (a\nu_{11} - g\nu_{11}) i^{2/3} + b(\Delta G_v^* + \epsilon) i \dots\dots\dots(1)$$

핵성장이 일어나는 모양이 구형이라고 한다면, 식(1)은

$$\Delta G^* = (4\nu_{11} - \nu_{11}) \pi r^2 + (\Delta G_v^* + \epsilon) \frac{4}{3} \pi r^3 \dots\dots\dots(2)$$

와 같다. nuclei의 반경 \bar{r} 가 임계크기 \bar{r}_c 보다 커지게 되면, ΔG^* 가 작아지게 되어 핵성장이 열역학적으로 안정하게 일어난다. 이때의 \bar{r}_c 는 식(2)를 미분

$$\text{하여 } \bar{r} = \bar{r}_c \text{에서 } \frac{\partial \Delta G}{\partial r} = 0 \text{ 일때 구할 수 있다. 즉 } \bar{r}_c = \bar{r}_c = -(2\nu_{11} - 0.5\nu_{11}) / (\Delta G_v^* + \epsilon) \dots\dots\dots(3)$$

이다. nuclei의 크기가 \bar{r}_c 일때 자유에너지 변화 ΔG_c^* 는

$$\Delta G_c^* = \frac{\pi}{12} [(4\nu_{11} - \nu_{11})^3 / (\Delta G_v^* + \epsilon)^2] \dots\dots\dots(4)$$

이다. 핵이 형성될때 크기가 r_c 보다 크면 $(\partial \Delta G^*/\partial r)$ 가 음의 값을 가지므로 nuclei의 성장이 용이하나, r_c 보다 작으면 양의 값을 가지게 되어 nuclei는 소멸하게 된다. 따라서, 격자로 부터 nuclei가 생성되는 초기단계를 embryo라 한다면, nuclei가 형성되는 속도 I^* 는 단위부피당 단위시간당 nuclei가 나타나는 숫자로서 N^* 를 단위부피당 site 수라 했을 때, 임계크기에 있는 embryo의 수, 즉 $N^* \exp(-\Delta G^*/kT)$ 와 완전한 nuclei로 전환될 확률, $n_s \nu_p \exp(-E_a/kT)$ 의 곱이 된다 [12]. 따라서,

$$I^* = N^* \exp(-\Delta G_c^*/kT) n_s \nu_p \exp(-E_a/kT) \\ = A^* N^* \exp[-(E_a + \Delta G_c^*)/kT] \quad (5)$$

이 된다. 여기서 A^* 는 잣음율이다. 지금까지 균일 핵성장에 대해서 설명하였다. 그러나 실제의 금속 산화물에 있어 완전한 결정을 이루고 있는 경우는 매우 드물다. 대개의 경우 자체에 결손구조를 갖고 있거나 불순물의 존재에 의해서 불안정한 결손 구조를 가지고 있다. 이때 비균일핵성장이 일어난다.

비균일핵성장에서 이러한 불안정한 격자 자리의 nuclei를 germ nuclei라 하면, 이 germ nuclei는 상대적으로 낮은 활성화에너지를 필요로 하므로 핵성장은 전부 이 germ nuclei에서 일어나게 된다.

이때 nuclei가 형성되는 속도 I 는 균일핵성장과 비슷한 식으로 표시할 수 있다. 즉

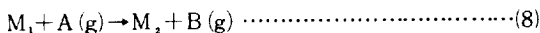
$$I = AN \exp[-(E_a + \Delta G_c)/kT] \quad (6)$$

이다. 여기서, N 은 단위부피당 germ nuclei의 수이다. 이때 핵성장속도상수 k_n 을 다음과 같이 정의하면,

$$k_n = A \exp[-(E_a + \Delta G_c)/kT] \quad (7)$$

k_n 은 온도의 함수인 동시에 환원기체 농도의 함수이다.

만약 금속산화물의 환원반응이 다음과 같이 일어난다면,



환원기체분압 p_A 가 평형이 되는 분압 p_{Ae} 보다 매우 클 경우 k_n 의 값은 커지게 되고, p_A 가 p_{Ae} 에 가까울 경우는 k_n 의 값은 작아지게 된다.

만약 산화철의 환원이 비균일핵성장에 의해서 시작된다고 하면 환원이 일어남에 따라 감소하는 germ nuclei 수는 단위부피당 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다 [7].

$$dN = -dN' - dN'' \quad (9)$$

$$dN' = k_n N dt \quad (10)$$

$$dN'' = \frac{\bar{N}}{1-V} dV \quad (11)$$

여기서, N' 는 germ nuclei에서 nuclei가 생성된 숫자이고, N'' 는 산화철환원영역이 넓어짐에 따라 핵성장이 일어나기도 전에 환원영역에 포함되는 germ nuclei의 숫자이다. 또한, \bar{N} 은 원래 산화철표면에 존재해 있는 단위부피당 germ nuclei의 총 수이다. 만약 k_n 이 커지게 되면 거의 모든 지역의 germ nuclei가 동시에 핵성장이 일어나므로 dN' 는 거의 0이 된다.

따라서, 식(9)는

$$dN = -dN' \quad (9')$$

가 되고, 식(6), (7), (9') 및 (10)으로 부터

$$I = -\frac{dN}{dt} = \frac{dN'}{dt} = k_n N \quad (12)$$

을 얻는다. 식(12)를 적분하면

$$N = \bar{N} \exp(-k_n t) \quad (13)$$

이 된다.

2-2. nuclei의 성장

산화철표면에 nuclei가 형성되면 이 nuclei를 중심으로 모든 방향으로 환원영역이 성장해 간다고 가정하면 환원된 영역의 형태가 반구의 모양이 된다. 그 때의 반지름을 R 이라 하면 한 방향으로의 성장속도 G 는

$$G = \frac{dR}{dt} \quad (14)$$

가 된다. nuclei가 형성되기 까지의 시간을 τ 라 하면 t 시간에서의 R 은

$$R = G(t - \tau) \quad (15)$$

가 되며, 한 nuclei를 중심으로 상변화된 영역의 부피 v 는

$$v = \sigma G^3 (t - \tau)^3 \quad (16)$$

이 된다. 이 때 σ 는 상변화된 영역의 모양에 따른 상수이다.

산화철환원시 단위부피에서 일어나는 상변화모양을 이론적으로 고찰하여 보면 Fig. 1에서와 같이 시간에 따라 여러개의 nuclei가 성장해갈때 한 nuclei에 의해서 상변화된 영역이 옆의 영역과 충돌하게 되어 겹쳐지게 된다. 이 때 상변화가 일어난 부분중에서 한번도 겹쳐지지 않은 부분을 V'_1 ,

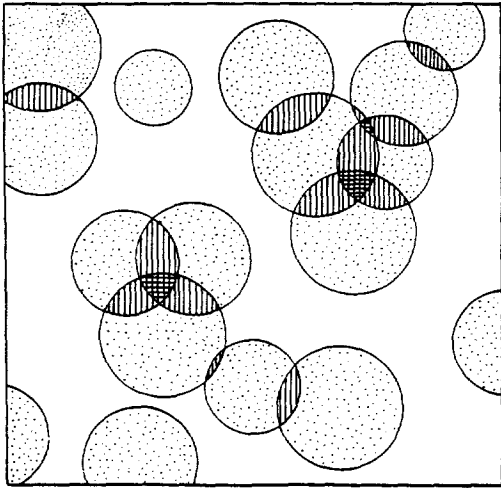


Fig. 1. Schematic diagram showing "overlapping" of growth nuclei in a group of spherical grains.

한번 겹쳐진 부분을 V'_1 , 두번 겹쳐진 부분을 V'_2 라 하면, 시간이 지남에 따라 계속 겹쳐진다고 한다면 $(m-1)$ 번 겹쳐진부분은 V'_m 이 된다. 따라서, 겹쳐진 부분의 부피를 고려한 총부피를 V_{1ex} 라 하면, V_{1ex} 는

$$V_{1ex} = V'_1 + 2V'_2 + 3V'_3 + \dots + mV'_m + \dots \quad (17)$$

이 된다. 또한, 실제 한번 상변화된 부피 V_1 은

$$V_1 = V'_1 + V'_2 + V'_3 + V'_4 + \dots + V'_m + \dots \quad (18)$$

이 되며, 한번이상 상변화영역의 확산으로 겹쳐진 부분은 각각

$$\left. \begin{aligned} V_2 &= V'_2 + V'_3 + V'_4 + \dots + V'_m + \dots \\ V_3 &= V'_3 + V'_4 + V'_5 + \dots + V'_m + \dots \\ &\vdots \\ V_k &= V'_k + V'_{k+1} + V'_{k+2} + \dots + V'_m + \dots \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

로 정의할 수 있다. 여기서 $m)k$ 이다.

그리고 환원에 따라 전체 변형된 임의의 시간에서의 총부피 V_{1ex} 는 다음과 같이 표시될 수 있다.

$$V_{1ex} = \int_0^t v(t, \tau) \left(\frac{dN}{dt} \right) d\tau \quad (19)$$

식(19)에 식(12), (13)을 대입하면,

$$V_{1ex} = \int_0^t \sigma G^3 (t-\tau)^3 k_n N d\tau \quad (20)$$

이 된다. 만약 nuclei의 성장속도 G 가 일정하며, 환원온도와 환원기체농도도 일정하다면, 속도상수 kn 은 일정하게 된다. 따라서 식(13)을 식(20)에 대입하면

$$V_{1ex} = \sigma k_n G^3 \bar{N} \int_0^t (t-\tau)^3 \exp(-k_n \tau) d\tau \quad (21)$$

이 되고, 적분하면

$$V_{1ex} = \frac{6\sigma G^3 \bar{N}}{k_n^4} \left\{ \exp(-k_n t) - 1 + k_n t - \frac{(k_n t)^2}{2!} + \frac{(k_n t)^3}{3!} \right\} \quad (22)$$

이 된다. 이 식에서 $k_n t$ 의 값이 크다고 가정하면 근사식

$$V_{1ex} = (6\sigma G^3 \bar{N}) \frac{t^3}{3!} \quad (23)$$

을 얻게 된다. 여기서 β 를 다음과 같이 정의한다.

$$\beta = 6\sigma G^3 \bar{N} \quad (24)$$

G 를 상수라 가정했으므로 β 의 값도 상수가 된다.

따라서, 식(23)은

$$V_{1ex} = \beta t^3 / 6 \quad (25)$$

로 나타낼 수 있다.

2-3. Hematite 환원속도식

hematite 환원이 한 입자내에서 topochemical reaction으로 일어날 경우 여러단계의 상변화가 연속적으로 일어나게 되므로 환원메카니즘은 매우 복잡하게 된다. 여러 연구자들이 관찰한 바 hematite의 환원 과정은 hematite 표면에서 magnetite 영역이 생겨나 점점 확대되는 동안에 magnetite 영역내에 다시 wüstite 영역이 생겨나게 되고, magnetite 영역과 wüstite 영역이 동시에 점점 커지게 된다. 따라서, hematite 환원에 있어서 이러한 중간단계를 모두 고려하게 되면 중량감소율 α 와 시간 t 의 관계를 단일식으로 나타내기가 대단히 힘들어진다. 이러한 이유로 대개의 경우 hematite가 금속철로 바로 환원된다고 생각하거나 속도결정단계반응인 wüstite의 환원속도만을 고려하여 고찰하였다[6, 15]. 따라서, 본 연구에서는 Avrami[8]의 'Extended volume model'를 사용하여 간단한 가정을 통해 hematite 환원에 잘 일치하는 환원속도식을 유도하고자 한다.

Fig. 1에 표시한 바와 같이 nuclei를 중심으로 상변화되는 모습에서 V_1 , V_2 , V_3 의 관계를 관찰해보면, 시간이 지남에 따라 V_1 , V_2 , V_3 영역이 차례로 생겨나며 V_2 는 V_1 에, V_3 는 V_2 에 항상 포함되어 있음을 알 수 있다. 또한 V_1 영역이 됨에 따라 V_2 , V_3 영역도 함께 확대되어 간다. 이러한 모습을 hematite의 환원반응과 관련시켜 V_1 , V_2 , V_3 영역을

각각 magnetite, wustite, iron 영역이라고 가정하자.

Avrami는 핵성장이 랜덤하게 일어날 경우, V_{ex} 와 V_k 의 관계가 다음과 같음을 증명하였다[8].

$$V_{k+1} = (-1)^{k+1} \exp(-V_{ex}) E_k(V_{ex}) \dots \dots \dots (26)$$

$$\begin{aligned} \text{여기서, } E_k(-x) &= \frac{1}{k!} \int_0^x (x-z)^k e^{-z} dz \\ &= (-1)^{k+1} [e^{-x} - 1 + x + \dots + (-1)^{k+1} \frac{x^k}{k!}] \end{aligned}$$

이다.

따라서, V_1 , V_2 및 V_3 는 식(26)으로부터 각각

$$\left. \begin{aligned} V_1 &= 1 - \exp(-V_{ex}) \\ V_2 &= 1 - \exp(-V_{ex}) - V_{ex} \exp(-V_{ex}) \\ V_3 &= 1 - \exp(-V_{ex}) - V_{ex} \exp(-V_{ex}) \\ &\quad - \left\{ \frac{(V_{ex})^2}{2!} \right\} \exp(-V_{ex}) \end{aligned} \right\} (27)$$

으로 정의할 수 있다.

식(25)를 식(27)에 대입하여 정리하면,

$$\begin{aligned} V_1 &= 1 - \exp\left(-\frac{\beta t^n}{6}\right) \\ V_2 &= 1 - \exp\left(-\frac{\beta t^n}{6}\right) - \frac{\beta t^n}{6} \exp\left(-\frac{\beta t^n}{6}\right) \\ V_3 &= 1 - \exp\left(-\frac{\beta t^n}{6}\right) - \frac{\beta t^n}{6} \exp\left(-\frac{\beta t^n}{6}\right) - \frac{(\beta t^n)^2}{72} \exp\left(-\frac{\beta t^n}{6}\right) \end{aligned} \quad (28)$$

이 되며, V_1 , V_2 및 V_3 는 hematite 단위부피당 magnetite, wüstite, iron으로 각각 변환 부피를 나타내므로 전체중량감소율 α 는 다음과 같은 식으로 표시할 수 있다.

$$\alpha_1 V_1 + \alpha_2 V_2 + \alpha_3 V_3 = \alpha \quad (29)$$

hematite가 완전히 금속철로 환원되었을때의 중량감소율을 1로 보았을 때, hematite에서 magnetite로 전체가 환원되었을 때의 중량감소율을 α_1 , magnetite에서 wüstite로 완전히 환원될 때의 중량감소율을 α_2 , 그리고 wüstite에서 iron으로 환원될 때의 중량감소율을 α_3 라 하면, 이 때 α_1 , α_2 , α_3 는 화학양론적으로 각각 0.111, 0.222 및 0.667의 값을 가진다. 따라서, 식(29)는

$$\alpha = 0.111 V_1 + 0.222 V_2 + 0.667 V_3 \dots \dots \dots (29')$$

이 된다. 이 식에 식(28)의 V_1 , V_2 , V_3 를 각각 대입하여 간단히 하면, hematite 환원반응에 대한 $\alpha-t$ 관계식인

$$\alpha = 1 - \exp\left(-\frac{\beta t^n}{6}\right) [1 + 0.148 \beta t^n + 0.0092 \beta^2 t^{2n}] \dots \dots (30)$$

이 된다.

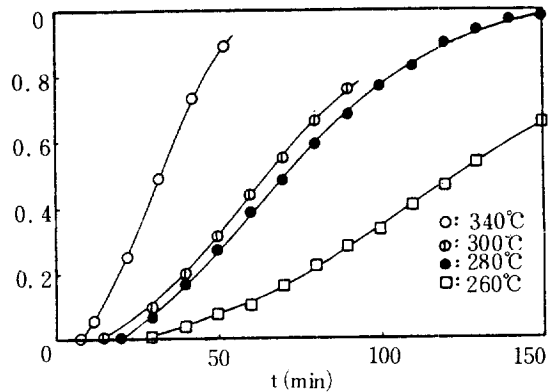


Fig. 2. Fractional reduction(α)-time(t) plot for pure hematite at various temperature.

3. 결과비교 및 고찰

Fig. 2는 hematite 환원반응에 대한 첨가물의 효과를 고찰하기 위하여 순수한 산화철과 첨가물을 첨가시킨 시료를 1000°C에서 하소하여 분쇄한 후 260°C~340°C의 온도범위에서 수소로 환원시킨 실험결과로서[13, 14], 중량감소율 α 와 시간 t 의 관계는 Sigmoid한 형태를 나타내고 있으며, induction period가 뚜렷하다. 이것은 hematite의 환원이 전형적으로 핵성장에 의한 nucleii를 중심한 영역의 확장으로 예측할 수 있다. 그리고 magnetite plateau가 나타나지 않는 점으로 보아서 한 입자내에서 topochemical reaction으로 환원이 일어남을 예측할 수 있으며, 또한 환원온도 260°C, 280°C, 300°C 및 340°C에서 induction period가 각각 1800 sec, 1200 sec, 900 sec 및 480 sec이므로 k_{nt} 의 값은 상대적으로 매우 큰 값을 갖게 되어 식(22)는 식(23)과 같이 근사식으로 표시할 수 있다.

따라서, 이 데이터를 사용하여 핵성장 반응모델로부터 유도한 hematite 환원반응식(30)에서 환원 속도 상수 β 값을 계산하고, Table 1에 표시했다. 그런데 식(30)을 유도한 가정에 의하면 β 값이 상수가 되어야 하는데 계산결과의 β 값은 시간에 따라 규칙적으로 작아지는 경향을 나타내었다. 따라서 β 값은 t^{-n} 에 비례하는 것으로 볼 수 있으며, 실제로 환원온도에 관계없이 $\beta-t$ plot는 n 이 될 일때 직선성을 보여준다(Fig. 3, Fig. 4).

그런데, 환원속도상수 β 값의 이러한 변화는 식

Table 1. Values of β and β_0 for the reduction time on pure hematite at various temperature.

Redn Temp (°C)	260°			280°			300°			340°		
Redn rate const. Time, t (Sec)	α (-)	$\bar{\beta} \times 10^{11}$	$\beta_0 \times 10^7$	α (-)	$\bar{\beta} \times 10^{11}$	$\beta_0 \times 10^7$	α (-)	$\bar{\beta} \times 10^{11}$	$\beta_0 \times 10^7$	α (-)	$\bar{\beta} \times 10^{11}$	$\beta_0 \times 10^7$
720										0.05	585.09	113.04
1320										0.25	328.87	157.72
1800				0.07	475.48	363.12	0.08	563.37	430.24			
1920										0.49	185.07	155.70
2400	0.03	102.02	119.95	0.17	402.58	473.34	0.19	447.01	525.58			
2520										0.73	126.03	159.44
3000	0.07	106.36	174.78	0.27	300.41	493.64	0.31	328.84	540.35			
3120										0.90	95.96	167.24
3600	0.10	81.36	175.75	0.38	226.54	489.35	0.43	250.67	541.47			
4200	0.16	73.08	198.92	0.48	174.18	474.12	0.55	196.15	533.91			
4800	0.22	62.11	206.55	0.59	141.81	471.62	0.66	159.28	529.72			
5400	0.28	52.37	207.84	0.68	116.95	464.09	0.76	134.27	532.83			
6000	0.33	43.39	201.69	0.77	99.41	462.02						
6600	0.40	38.11	204.36	0.83	86.79	460.00						
7200	0.46	33.09	202.21	0.90	78.09	477.06						
7800	0.53	29.64	204.25	0.94	70.95	488.74						
8400				0.97	64.25	493.66						
9000	0.65	23.86	203.78									

(24)의 정의에서 hematite 환원시 nuclei 성장속도 G 를 상수라 가정하였으나, 실제 hematite에서 magnetite로의 환원속도와 magnetite에서 wüstite로의 환원속도, wüstite에서 iron으로의 환원속도 등의 세 상 변화속도가 다르기 때문이다. 일반적으로, hematite 환원반응에서는 wüstite의 환원속도가 속도결정단

제로 알려져 있으며, wüstite의 환원속도가 앞의 두 경우의 환원속도보다 훨씬 느리다.

따라서, nuclei 성장속도 G 는 시간에 따른 변수이므로, 식(20)은 다시 표시하면

$$V_{1ex} = \sigma k_n \bar{N} \int_0^t G^3 (t - \tau)^3 \exp(-k_n \tau) d\tau \dots (31)$$

이 된다. 여기서 핵성장속도 G 는 산화물 표면의 germ nuclei에서 성장 nuclei가 형성되는데 필요한 시간 τ , 즉 induction period 동안은 일정하다고 볼 수 있으므로 적분밖으로 꺼낼 수 있으며, 일정한 값이라 가정하 식(21)에서의 G 와 구분하여 \bar{G} 로 표시하면,

$$V_{1ex} = \sigma k_n \bar{N} \bar{G}^3 \int_0^t (t - \tau)^3 \exp(-k_n \tau) d\tau \dots (32)$$

이 된다. 여기서, 환원속도상수 $\bar{\beta}$ 를 다음과 같이 정의한다면,

$$\bar{\beta} = 6\sigma \bar{N} \bar{G}^3 \dots (33)$$

이 때 $\bar{\beta}$ 는 $\bar{\beta}-t$ plot에 의하면 시간에 반비례하므로 (Fig. 3, 4, 5 참조) 다음과 같이 표시할 수 있다.

$$\bar{\beta} = \frac{\beta_0}{t^n} + \phi \dots (34)$$

그런데, Fig. 3, 4에서 볼 수 있는 바와같이 n = 2 이고, ϕ 는 아주 작은 값이므로 무시할 수 있

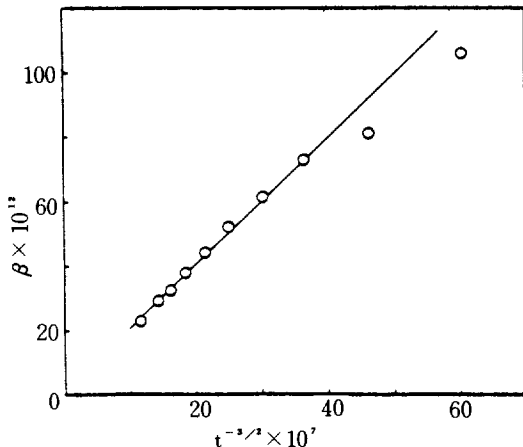


Fig. 3. The rate constant β for the reduction time on pure hematite at 260°C.

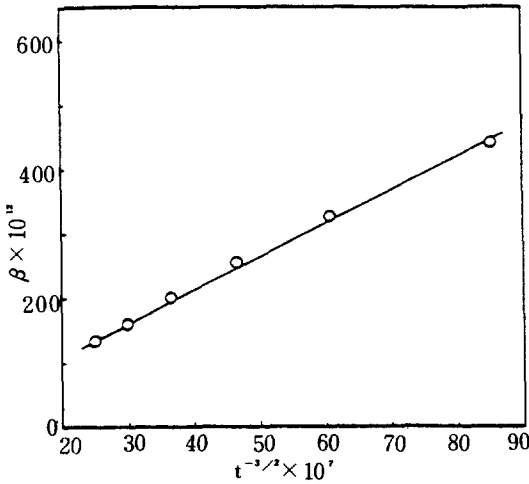


Fig. 4. The rate constant β for the reduction time on pure hematite at 300°C.

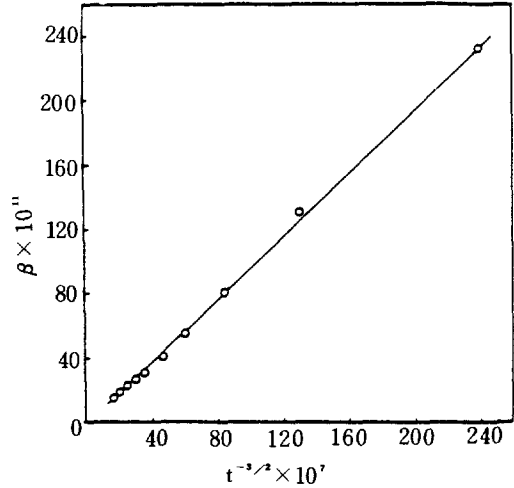


Fig. 6. The rate constant β for the reduction time on 0.5 atomic % Li_2O doped at 300°C.

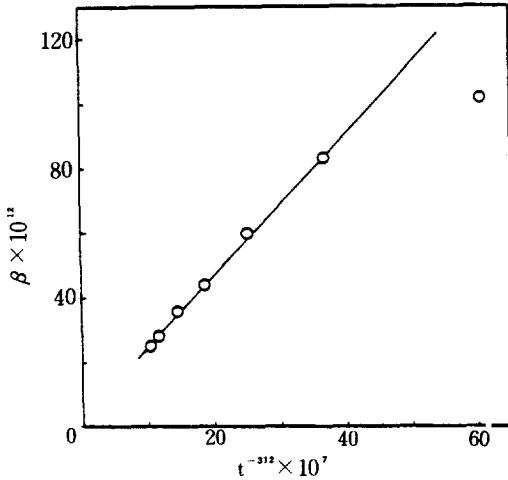


Fig. 5. The rate constant β for the reducing time on 0.5 atomic % Li_2O doped hematite at 260°C.

다. 그러면 다음과 같은 식이 된다.

$$\bar{\beta} = \beta_0 t^{-1/2} \dots\dots\dots (34')$$

식 (34')를 식 (33)에 대입하면

$$\beta_0 = \frac{6\sigma N G^*}{t^{-1/2}} \dots\dots\dots (35)$$

이 되며, G_0 를 $G_0 = \bar{G} t^{-1/2}$ 로 놓으면

$$\beta_0 = 6\sigma N G^* \dots\dots\dots (36)$$

따라서, 식 (32)의 적분식을 $\bar{\beta}$ 의 함수로 식 (30) 과 같이 전개하면

$$\alpha = 1 - \exp\left(-\frac{\bar{\beta} t^*}{6}\right) (1 + 0.148 \bar{\beta} t^* + 0.0092 \bar{\beta}^2 t^{*2}) \dots\dots (37)$$

이 된다.

이 때 hematite 환원의 경우 $\bar{\beta}$ 는 식 (34') 와 같으므로 식 (37)에 대입하면

$$\alpha = 1 - \exp\left(-\frac{\beta_0 t^*}{6}\right) (1 + 0.148 \beta_0 t^* + 0.0092 \beta_0^2 t^{*2}) \dots\dots\dots (38)$$

이 된다.

이 식 (38)에 Table 1에 제시된 α 와 t 의 실험데이터를 사용하여 환원속도상수 β_0 값을 구한 결과 환원시간에 무관하게 거의 일정한 수치가 주어졌다.

이와 같은 결과는 hematite에 첨가물을 첨가시킨 환원반응에서도 같은 결과를 나타내었다. Fig. 5, 6에 보인 바와같이 Li_2O 를 첨가시킨 환원의 경우도 온도에 관계없이 β 대 $t^{-1/2}$ 의 그래프는 직선을 나타낸다. 이 때 β_0 값 역시 거의 일정한 수치임을 알 수 있다 (Table 2).

Table 3은 순수한 hematite의 경우와 Li_2O 를 첨가시켜 환원시킨 경우의 평균 β_0 값을 표시하였다. 여기서 β_0 의 값들은 각 온도에 따라 Li_2O 가 0.5 atomic % 첨가된 경우로서 증가함을 알 수 있다.

β_0 는 식 (36)에서 정의된 바와같이 shape factor와 단위부피당 germ nuclei 수, 그리고 성장속도상수의 함수이다. 그런데, shape factor는 환원온도의 변화가 커지면 다소 변화하는 경향이 있으나, 온도 범위가 작을 때는 일정하다고 볼 수 있으므로, β_0 의

Table 2. Values of β and β_0 for the reduction time on 5 atomic % Li_2O doped hematite at various temperature.

Redn Temp. (°C) Redn Rate const., Time, t (Sec)	260°			280°			300°			340°		
	$\alpha (-)$	$\bar{\beta} \times 10^{11}$	$\beta_0 \times 10^7$	$\alpha (-)$	$\bar{\beta} \times 10^{12}$	$\beta_0 \times 10^7$	$\alpha (-)$	$\bar{\beta} \times 10^{11}$	$\beta_0 \times 10^7$	$\alpha (-)$	$\bar{\beta} \times 10^{10}$	$\beta_0 \times 10^7$
600							0.02	390.59	574.06	0.07	128.38	188.68
1200							0.11	233.02	968.66	0.38	60.11	249.91
1560				0.03	371.11	228.89						
1800							0.26	132.83	1014.46	0.71	33.09	252.72
2400							0.41	80.59	947.55	0.92	22.91	269.43
3000	0.08	118.22	194.26				0.57	55.67	914.86	0.98	16.21	266.50
3360				0.18	155.85	303.54						
3600							0.70	40.69	879.03			
4200	0.19	83.08	266.14				0.80	31.01	844.29			
4800							0.90	26.43	879.00			
5160				0.40	79.75	295.62						
5400	0.33	59.52	236.22				0.95	22.69	882.42			
6000							0.97	18.01	870.49			
6600	0.47	43.79	234.85				0.98	15.43	808.40			
6960				0.63	50.08	290.82						
7800	0.63	35.39	243.84									
8760				0.83	36.77	301.50						
9000	0.73	27.56	235.35									
9600	0.94	24.99	235.11									
10560				0.93	26.99	292.96						
12360				0.97	20.41	280.58						
12720				0.98	21.06	302.14						

Table 3. Mean values of β_0 for pure and doped hematite at various temperatures.

Reduction Temp. (°C)	Reduction rate constant, $\beta_0 \times 10^7$	
	Pure Hematite	Li_2O doped Hematite
260°C	198	229
300°	534	901
340°	1600	2596

변화는 $\bar{N}G_0^2$ 의 함수이다.

Table 3 과 같이 전처리 조건이 같은 시료라도 환원온도에 따라서 β_0 가 변화하는 것은 G_0 와 관계가 있다. 또한 같은 조건에서 제조된 시료라면 산화철의 표면상태도 같을 것이므로 germ nuclei 수 \bar{N} 는 변하지 않는다. 따라서, 성장속도상수 G_0 는

환원온도가 높을 수록 커지는 것을 알 수 있다. 그리고 순수한 산화철보다 Li_2O 를 0.5 atomic% 첨가시킨 산화철의 β_0 값이 더 커진다는 사실도 알 수 있다. 여기에 대해서는 많은 연구자들이 그 원인을 밝히고자 노력하였다.

Kallafalla [17] 와 El-Geassy [15, 16] 등은 substitution에 의해 lattice site에 존재하지 못하는 첨가물들이 interstitial site에 침입하여 lattice distortion을 일으키므로 새로운 흡착 site를 형성하여 표면반응에 활성을 준다고 설명하였다. 이것은 Rao [6] 등이 산화철 표면에 있어서의 lattice defect의 증가가 germ nuclei 수의 증가라고 고찰한 것과 다를 바 없다. 따라서, Li_2O 의 첨가는 산화철표면에 결손구조를 이루어 germ nuclei 수 \bar{N} 를 증가시킨 것이 틀림없다.

산화철환원에 있어서 nuclei의 성장속도 G_0 에 영향을 주는 인자는 여러가지가 있겠으나, 그 중 중요한 인자는 계면에서의 화학반응, micropore의 생성, 격자배열속도등을 들 수 있으며, 무엇보다도 고상확산의 영향은 무시할 수 없다.

Szendrei와 Van Berge [18-20]는 magnetite에서 wüstite로 환원되는 과정중 첨가물에 의한 결손구조가 고상확산에 큰 영향을 미치는 것으로 고찰하였으며, 또한 Geiger와 Wagner [21]등도 hematite의 격자배열속에 substitution에 의해 침입된 불순물들이 전기전도도에 큰 영향을 미치며, 이 때 특히 어셉터로 작용하는 불순물들이 환원속도를 증가시킨다고 밝혔다.

이러한 사실을 미루어 볼 때 Li_2O 의 첨가가 성장속도상수 G_0 에 미치는 영향도 무시할 수 없다. 결과적으로 Li_2O 의 첨가는 \bar{N} 와 G_0 둘다에 영향을 미치면서 Table 3에서와 같이 β_0 의 값을 증가시켰다고 할 수 있다.

4. 결 론

1. 핵성장모델로서 Topochemical reaction에 따라 여러단계의 상변화를 동반하는 hematite의 환원 과정을 고찰하여 환원속도식을 식(38)과 같이 전개하였다.

2. 환원속도상수 β_0 는 일정한 수소기압하에서 산화철의 표면상태와 환원속도에 큰 영향을 받음을 알았다.

3. 환원온도가 증가함에 따라 β_0 가 증가하는 것은 성장속도 G_0 의 증가에 기인하며, Li_2O 의 첨가에 따른 β_0 값의 증가는 germ nuclei수 N 의 성장속도상수 G_0 가 증가하였기 때문으로 생각된다.

NOMENCLATURE

- A : Frequency factor
a : Constant related to the shape of the embryo
b : Atomic volume in the embryo
 E_a : Activation energy for nucleation
G : Direction averaged rate of growth, defined by (14)

- ΔG : Free energy change accompanying the formation of a germ nucleus
 ΔG_c : Free energy change, defined by (4)
 ΔG_v : Free energy change for the reduction per unit volume
g : Constant in (1)
I : Nucleation rate, defined by (5) and (6)
i : Number of atoms in the embryo
k : Boltzmann constant
 k_n : Nucleation rate constant
N(t): Number of germ nuclei per unit nucleation region at time t
N(o) : Number of germ nuclei per unit nucleation region initially
N' : Number of active nuclei at time t
N'' : Number of germ nuclei ingested up to the time t
 n_s : Atoms in the interface around the embryo of critical size
P : Probability that an atom in the interface is vibrating in the direction of embryo
R : The radius of a spherical embryo, defined by (15)
r : The radius of a spherical embryo
 r_c : Critical radius of a spherical embryo
t : Reduction time
 v : Volume of any grain at time t which began growth from a nuclei (of negligible size) at time τ .
 V_{lex} : The total extended volume (per unit volume) at time t, defined by (17)
 V_1, V_2, V_3, \dots : defined by (18)

Greek letters

- α : Fractional weight loss
 β : Reduction rate constant, defined by (24)
 $\bar{\beta}$: Reduction rate constant, defined by (33)
 β_0 : Reduction rate constant, defined by (36)

- ν : Vibrational frequency of atoms
 ν_{11} : Grain boundary free energy per unit area
 ν_{12} : Interfacial energy per unit area
 ε : Increase in strain energy accompanying the formation of an embryo of unit volume
 τ : Time at the formation of active nuclei
 σ : Shape factor

Superscript

- * : Homogeneous nucleation

REFERENCES

1. Morsi, I.M. and Ross, H.U. : Can. Met. Quart., **15**, 139 (1976).
2. Edwards, H.B. and Samuel, R.L. : J. Iron Steel Inst., **203**, 361 (1965).
3. Porter, J.R. and Swann, P.R. : Ironmaking and Steelmaking, **5**, 300 (1977).
4. Brandshaw, A.V. and Matyas, A.G. : Met. Trans. **7B**, 81 (1976).
5. Rao, Y.K. : Met. Trans., **10B**, 143 (1979).
6. El-Rahaiby, S.K. and Rao, Y.K. : Met. Trans., **10B**, 257 (1979).
7. Avrami, M. : J. Chem. Phys. **7**, 1103 (1939).
8. Avrami, M. : J. Chem. Phys., **8**, 212 (1940).
9. Avrami, M. : J. Chem. Phys., **9**, 177 (1941).
10. Furuichi, R. and Shimokawabe, M. and Ishii, I. : Therm. Anal., **5**, 512 (1977).
11. Klissurski, D.G. and Mitov, I.G. : J. de Phys., **2**, 353 (1979).
12. Rao, C.N.R. and Rao, K.J. : "Phase Transitions in Solids," McGraw-Hill, New York, 85, 1978.
13. Yoo, K.O. J. KICHE, **12**, 18 (1974).
14. Yoo, K.O. Moon, S.K. and Kim, H.J. : J. KICHE, **14**, 149 (1976).
15. El-Geassy, A.A. and Shehata, K.A. and Ezz, S.Y. : Iron and Steel International, **49**, 427 (1976).
16. El-Geassy, A.A. and Shehata, K.A. and Ezz, S.Y. : Trans. ISIJ, **17**, 629 (1977).
17. Khalafalla, S.E. and Weston, P.L. : Trans. TMS-AIME, **239**, 1497 (1967).
18. Szendrei, T. and van Berge, P.C. : J. Catalysis, **59**, 15 (1979).
19. Lemaitre, J. and Delannay, F. van Berge, P.C. : J. Mater. Sci., **17**, 607 (1982).
20. Iguchi, Y. and Iida, M. and Inouye, M. : Trans. ISIJ, **19**, 619 (1979).
21. Geiger, G.H. and Wagner, J.B. : Trans. TMS-AIME, **233**, 2093 (1965).