

8CaO·6Al₂O₃·2CrO₃의 고온증발

이홍림·김창은·김대준

연세대학교 공과대학 요업공학과

(접수 1979. 11. 26)

High Temperature Vaporization of 8CaO·6Al₂O₃·2CrO₃

Hong Lim Lee, Chang Eun Kim and Dae Joon Kim

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

(Received November 26, 1979)

요 약

Ca-Al-Cr-O계의 새로운 화합물로 알려진 8CaO·6Al₂O₃·2CrO₃에 대한 증발기구를 밝히기 위하여 600°C~1320°C의 온도범위에서 수소 및 수소-수증기분위기하에서 연구하였다. 주어진 온도에서 이 화합물은 CaO·Al₂O₃(s), CaO·Cr₂O₃(s) 및 CaO(s)로 분해되어 표면층을 형성하며, 내부에서 분해된 산소가 이 표면층을 통하여 확산하는 과정이 증발반응의 율속단계인 것으로 믿어진다.

ABSTRACT

The vaporization mechanism of 8CaO·6Al₂O₃·2CrO₃ was studied in 1 atm of H₂ and H₂-H₂O atmospheres over the temperature range of 600 to 1320°C.

It was found that the weight loss of 8CaO·6Al₂O₃·2CrO₃ is attributed to the reduction of CrO₃ and the vaporization rate is controlled by diffusion of oxygen through the stable surface layer composed of CaO·Al₂O₃, CaO·Cr₂O₃, and CaO which is formed on the sample surface due to the incongruent vaporization of 8CaO·6Al₂O₃·2CrO₃.

It was observed that the increase of water vapor pressure in the H₂-H₂O atmosphere enhances the vaporization rate of 8CaO·6Al₂O₃·2CrO₃.

I. 서 론

Ca-Al-Cr-O계의 화합물에 대한 연구는 Ford¹⁾, Nishino²⁾, Kondo³⁾, Klyucharov⁴⁾ 등에 의하여 행하여졌으나 아직 그 구조와 열역학적인 데이터에 대해서는 연구가 부족한 상태에 있다. Kondo³⁾는 이 Ca-Al-Cr-O계의 화합물을 Hauyne Group에 속한다고 주장한 바 있으며, 그 화학조성은 $8CaO \cdot 6Al_2O_3 \cdot 2CrO_3$ 여야 한다고 보고한 바 있다. 그후 Klyucharov 등⁴⁾은 이 이론을 뒷받침해 주는 연구보고에서 CaO:Al₂O₃:CrO₃의 몰비가 4:3:1(즉, 8:6:2)임을 밝힌 바 있다. 그런데 이 화합물은 CaO, Al₂O₃, Cr₂O₃가 공존할 때 공기중에서 가열하면 쉽게 생성하므로^{1~4)} 제철, 제강, 시멘트제조를 비롯한 각종의 고온공정에 사용되는 염기성내화물에 존재하거나⁵⁾ 또는 염기성내화물의 사용시에 생성된다고 믿어지며, 이 화합물은 기계적 강도가 약하고 물에 쉽게 녹으므로 내화물의 부식의 원인이 될 뿐만 아니라 6가크롬을 포함하고 있기 때문에 공해의 원인이 되는 것이다. 실제로 염기성내화물의 중요한 성분인 MgAlCrO₄ Spinel에 CaO를 첨가하여 공기중에서 가열하면 $8CaO \cdot 6Al_2O_3 \cdot 2CrO_3$ 가 생성하며, 이것은 고온에서 증발성이 커서 불안정할 뿐만 아니라 Spinel 자체를 부식시킨다는 것을 밝힌 바 있다.⁵⁾

본 연구는 $8CaO \cdot 6Al_2O_3 \cdot 2CrO_3$ 화합물에 대한 고온증발실험을 환원분위기에서 행하여 고온안정성과 증발기구 및 공해요소제거방법을 밝히고자 한 것이다.

II. 실험 방법

1. 시료의 제조

CaCO₃, Al₂O₃, Al₂O₃, Cr₂O₃의 특급시약분말을 각각 8:6:1의 몰비로 혼합하고 아세톤을 가하여 습식방법으로 충분히 잘 혼합한 다음 Mold에 넣고 압축기로서 400kg/cm²의 압력하에서 13mmφ×3mm의 시편을 만들었다. 이것

을 공기중에서 Siliconit 저항전기로에서 1300°C로 5시간 가열한 다음 X선회절분석을 하여 이미 얻어진 $8CaO \cdot 6Al_2O_3 \cdot 2CrO_3$ 의 X선회절결과^{3,4,5)}와 비교하여 확인하였다. 이들 시편의 표면이 가열중에 주위의 분위기에 의해서 오염되었을 것을 염려하여 SiC Paper로써 시편의 표면을 연마하였다. 그리고 다시 표면을 아세톤중에서 세척하고 적외선가열기로서 건조시켜 시료로 하였다. 이렇게 만든 시편의 밀도는 2.21였으며, 기공율은 34%였다.

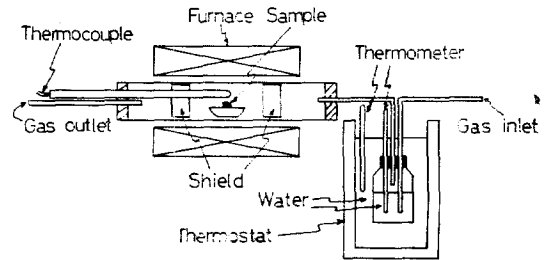


Fig. 1. Schematic view of experimental apparatus

2. 실험 장치

실험장치는 Fig. 1에 나타낸 것처럼 Siliconit 저항로에 Mullite 관을 설치하고 앞에서 만든 시료를 Mullite Boat에 담아서 Mullite 관의 중심부에 놓고 시료의 바로 위에 Pt-Pt·Rh 13% 열전대를 위치시켜 온도지시계에 연결시켰다. Carrier Gas로는 건조한 수소와 수소-수증기를 사용하였다. Carrier Gas의 유속은 1cm³/s로 일정하게 유지시켰다. 일반적으로 Transpiration 증발법⁶⁾에서 평형증기압을 구할 수 있는 Carrier Gas의 유속은 거의 1cm³/s를 포함하므로 본 연구에서도 평형증발의 결과를 얻을 수 있는 가능성을 관찰하기 위해서 유속을 1cm³/s로 하였다. 수소-수증기계의 Carrier Gas 중의 수증기의 분압은 항온조에서 일정한 온도로 유지되는 물병속으로 수소가 통과하면서 물의 온도에 해당하는 포화수증기를 갖게 되므로 수증기표를 이용하여 구할 수 있다. 또 건조수소를 사용할 때는 항온조 대신에 Silica Gel과 P₂O₅의 관속으로 수소를 통과시켰다. 이들 Carrier

Gas는 전기로의 Mullite 관속으로 유입시켜서 Boat 속의 시료와 반응시킨 다음 밖으로 내어 보냈다.

3. 증발속도의 측정

고체에 대한 증발속도 또는 증기압의 측정방법에는 Langmuir 법, Knudsen 법, Transpiration 법, 그리고 질량분석법 등이 있으나⁶⁾, 본 연구에서는 Transpiration 법을 사용하였으며, 시료와 반응하여 나오는 Carrier Gas를 분석하는 대신에 반응전후의 시료의 질량변화를 측정하고 이를 시료의 표면적과 반응시간으로 나누어서 증발속도 V_G (g/cm²s)로 하였는데 수식으로 나타내면 (1)식과 같다.

$$V_G = \Delta W / At \quad (\text{g/cm}^2\text{s}) \quad (1)$$

여기서 V_G 는 증발속도 (g/cm²s), ΔW 는 반응전후의 질량변화량(g), A 는 시료의 표면적(cm²), 그리고 t 는 반응시간(s)이다.

실험온도의 범위는 600~1320°C였으며, 반응전후의 시료의 표면과 시료내부에 대한 X선회절분석을 행하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 8CaO·6Al₂O₃·2CrO₃의 수소중에서의 증발

산화물은 고온환원분위기 하에서는 일반적으로 원소 또는 저급산화물로 분해되어 증발하므로 평형증발을 하는 경우 생성자유에너지 값으로부터 산화물에 대한 증기압 또는 증발속도를 이론적으로 구할 수 있다. 또한 8CaO·6Al₂O₃·2CrO₃와 같은 복합산화물에 대한 정확한 증기압 또는 증발속도는 이 복합산화물을 구성하는 단일산화물들에 대한 생성자유에너지이다 이들 산화물들로부터 복합산화물을 생성하는데 요하는 반응자유에너지 변화값을 고려해주어야 하지만 후자는 전자에 비해서 일반적으로 무시할 수 있을만큼 작으므로 각각의 단일산화물에 대한 증기압 또는 증발속도를 계산함으로써 복합산화물에 대한 개략치를 알 수 있다. 8CaO·6Al₂O₃·2CrO₃ 중의 CaO⁷⁾, Al₂O₃⁷⁾, CrO₃⁸⁾는 환원분위

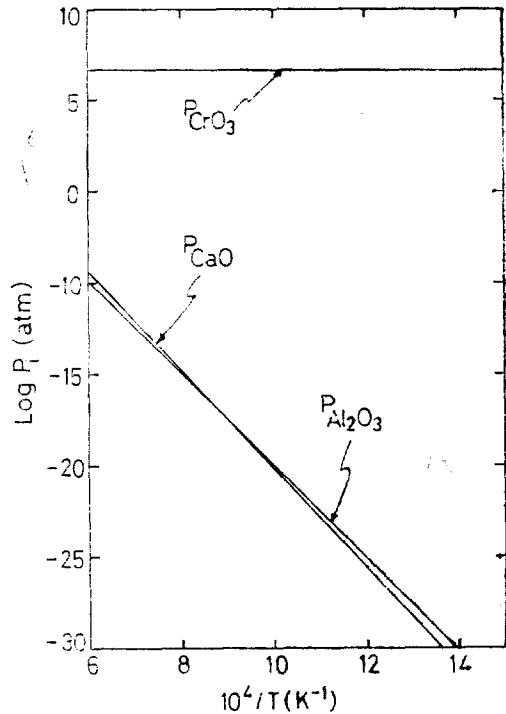


Fig. 2. Vapor pressures of solid Al₂O₃, CaO and CrO₃ under reducing atmospheres

기하에서 각각 다음과 같은 반응에 의하여 주로 증발한다고 가정하여 이들의 열역학데이터⁸⁾로부터 증기압을 계산하여 나타내면 Fig. 2와 같다.

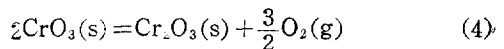
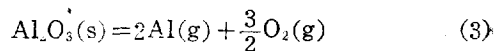
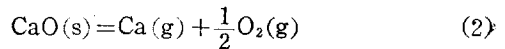


Fig. 2에서 알 수 있는 바와 같이 환원분위기 중에서 8CaO·6Al₂O₃·2CrO₃의 증발은 (4)의 반응에 비하여 (2), (3)의 반응은 무시할 수 있음을 알 수 있으며, 대부분이 고체상으로 남는 CaO와 Al₂O₃ 그리고 분해하여 생성하는 Cr₂O₃는 다시 고상반응을 하여, CaO·Al₂O₃, CaO·Cr₂O₃, 그리고 파잉의 CaO가 고상으로 남게됨을 예측할 수 있다. 실제로 8CaO·6Al₂O₃·2CrO₃를 수

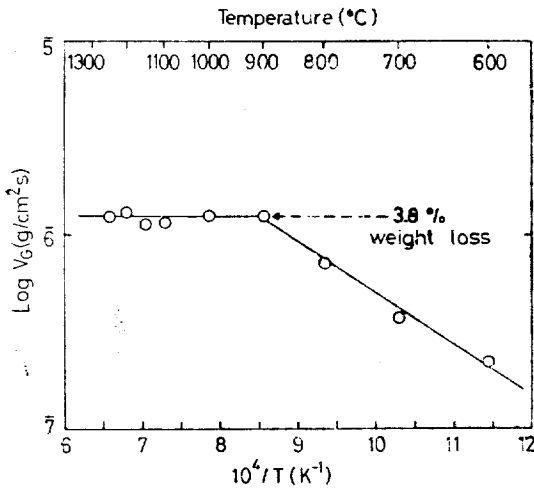
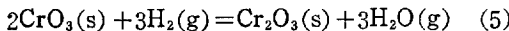


Fig. 3. Vaporization rate of $8\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{CrO}_3$ in 1 h of vaporization time under 1 atm of dry hydrogen.

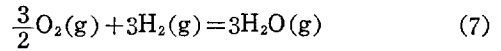
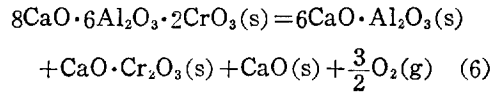
소 1기압하에서 각 온도에서 1시간 동안 증발시켜서 증발속도를 구한 것을 Fig. 3에 나타내었다. 600°C 로부터 900°C 까지는 온도의 증가와 함께 증발속도가 증가하다가 900°C 이상에서는 더 이상 증가하지 않음을 알 수 있다. 900°C 이상에서는 더 증발되지 않음을 의미하고 있는데 이것은 본래 시료에 대하여 중량%로 3.8%이며 이 수치는 $8\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{CrO}_3$ 중의 CrO_3 가 Cr_2O_3 로 되면서 내어놓는 최대의 산소량에 해당하는 값이다. 또한 증발속도(V_0)를 절대온도(T)에 대하여 Arrhenius Plot 한 것이 Fig. 3이므로 900°C 이하에서의 기울기로부터 증발의 활성화에너지를 구하면 약 12kcal/mol 이 된다.

한편 $8\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{CrO}_3$ 에 대한 열력학데이터가 없으므로 예상되는 증발반응에 대한 열력학데이터는 이 화합물을 구성하는 단일산화물에 대한 열력학데이터^{9,10}로부터 $900\sim 1200\text{K}$ 의 온도범위에서 구하면 (5)식으로



부터 평형증발엔탈피의 값이 176kcal/mol 이 되는데 만일 증발이 이처럼 화학반응이 율속단계이면 최소한 176kcal/mol 이상의 값이 얻어져야

한다. 그러나 실험적으로 구한 12kcal/mol 은 너무 작은 값이어서 증발기구는 평형증발반응이 아님을 말해준다. $8\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{CrO}_3$ 는 수소 중에서 증발할 때 다음의 (6)과 (7)식의 2단계



를 거치게 되는데 이때 시료표면에 $\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$, $\text{CaO}\cdot \text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$, 그리고 $\text{CaO}(\text{s})$ 등이 남게되어 안정한 표면층을 형성함으로써 (6)식에 의하여 발생한 산소는 Carrier Gas 중의 산소와 반응하기 전에 이 표면층을 통하여 확산해 나가야 되는 경우를 생각할 수 있다. 이와같이 확산이 율속단계가 되면 이 표면층을 통한 산소의 확산에 대한 활성화에너지가 Fig. 3에서 얻어지게 되는데 앞에서 구한 12kcal/mol 이 바로 이 값을 알 수 있다. 그런데 이 12kcal/mol 은 매

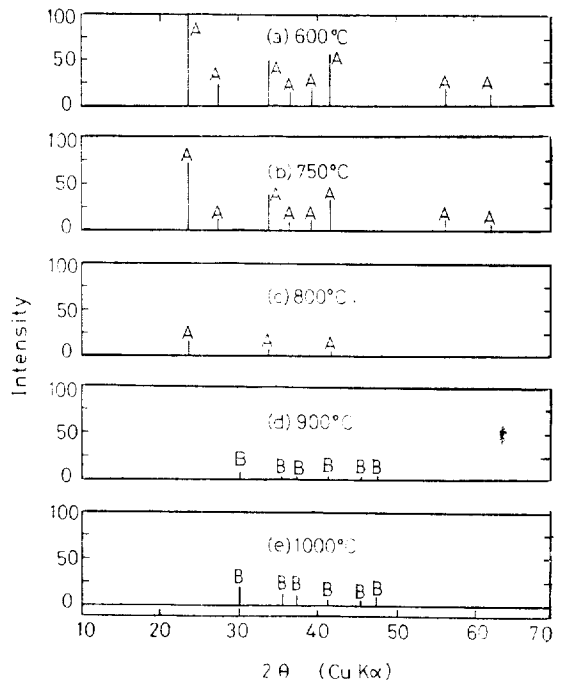


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of the surfaces of $8\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{CrO}_3$ specimens after 1 h of vaporization at each temperature under 1 atm of dry hydrogen. A : $8\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{CrO}_3$, B : $\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3$

우 작은 값으로서 아마도 이것은 표면층이 CaO·Al₂O₃, CaO·Cr₂O₃, CaO 등의 다성분으로 되어 있고 시료자체의 기공율이 커서 Grain Boundary 확산이 지배적인 것이 그 원인인 것으로 생각된다. 이처럼 불균일증발(Incongruent Vaporization)¹¹⁾일 경우에 시료의 표면에 안정한 표면층을 형성하면 이 표면층으로의 확산이 율속단계로 나타나는 예는 많이 관찰되고 있다.¹¹⁾

Fig. 4는 8CaO·6Al₂O₃·2CrO₃ 시편을 각각의 온도에서 1기압의 수소증에서 1시간씩 증발시킨 다음 각시료표면에 대한 X선회절 결과를 보여주고 있는데, 증발온도가 증가할수록 8CaO·6Al₂O₃·2CrO₃에 대한 X선 Peak의 강도가 감소하며 900°C 이상에서는 완전히 소멸되었으며, 900°C부터는 CaO·Al₂O₃의 X선 회절 Peak가 나타나고 있다. 이때 CaO·Cr₂O₃와 CaO는 (6)식에서 알 수 있듯이 CaO·Al₂O₃에 비해서 그 생성비가 $\frac{1}{6}$ 이므로 X선회절로써는 감지할 수 없을 정도라고 믿어진다. 또 8CaO·6Al₂O₃·2CrO₃

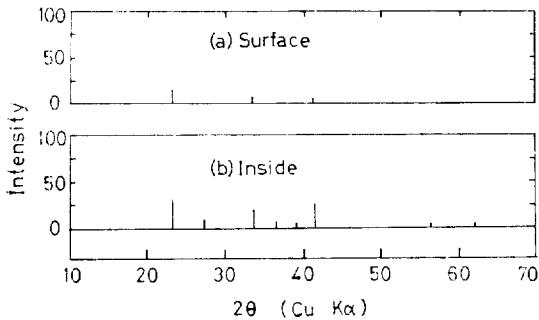


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of the surface (a) and the inside (b) 8CaO·6Al₂O₃·2CrO₃ after 1 h of vaporization at 800°C under 1 atm of dry hydrogen.

시편을 800°C에서 1시간동안 수소 1기압하에서 증발시킨 후 이 시편의 표면 및 표면을 1mm 정도 연마한 내부에 대하여 X선 회절분석을 행한 결과를 각각 Fig. 5(a)와 (b)에 나타내었다. 시편의 내부가 표면보다 8CaO·6Al₂O₃·2CrO₃의 X선회절 Peak의 강도가 훨씬 더 강한 것을 Fig. 5 (a), (b)에서 알 수 있다. 즉, 예상대로 8CaO·6Al₂O₃·2CrO₃는 불균일증발로 인하여

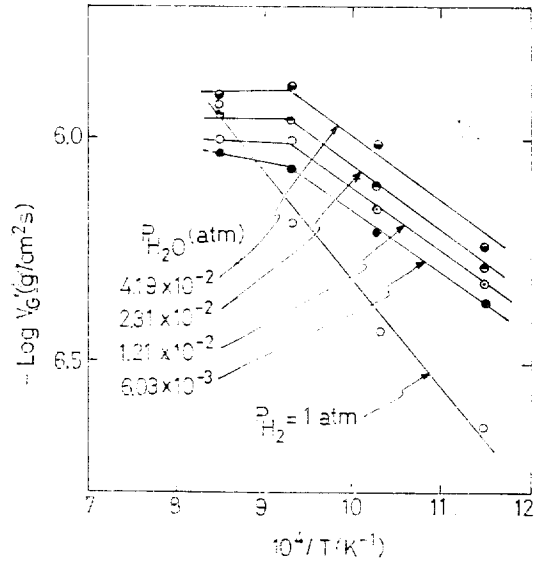


Fig. 6. Vaporization rates of 8CaO·6Al₂O₃·2CrO₃ in H₂+H₂O atmosphere.

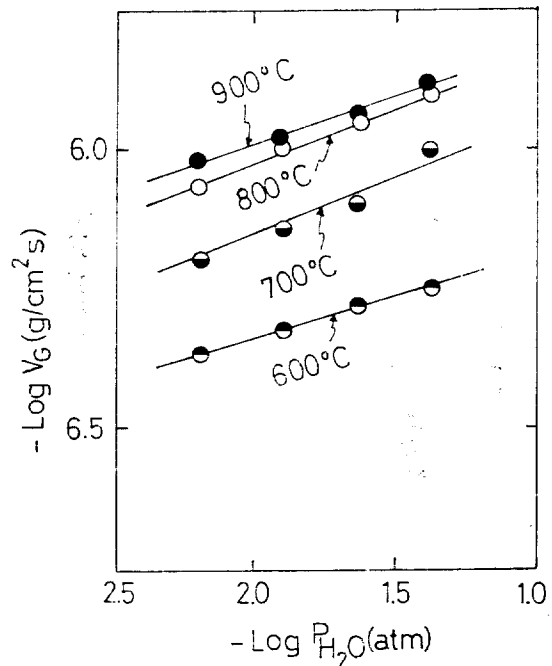


Fig. 7. Effect of water vapor pressure on vaporization rate of 8CaO·6Al₂O₃·2CrO₃.

CaO·Al₂O₃, CaO·Cr₂O₃, CaO 등이 시료의 표면에 남아서 확산층을 형성함을 Fig. 4와 Fig. 5에서 알 수 있다.

2. 수소-수증기 분위기하에서 8CaO·6Al₂O₃·2CrO₃의 증발

Fig. 1의 항온조속의 물의 온도를 변화시켜 수증기의 분압을 조절하면서 각 온도에서 증발속도를 측정된 결과를 Fig. 6와 Fig. 7에 나타내었다. 같은 온도에서 수증기의 분압이 증가할수록 8CaO·6Al₂O₃·2CrO₃의 증발속도가 증가하고 있다. 또 약 800°C 부근에서 이미 최대증발량인 3.8%에 도달한 것을 Fig. 6에서 알 수 있으며, 수증기분위기하에서의 활성화에너지를 구하면 약 7kcal/mol로서 건조수소분위기하에서 구한 12kcal/mol 보다 작은 값을 나타내고 있다. 이상의 결과에서 수증기는 8CaO·6Al₂O₃·2CrO₃의 증발을 촉진하는 효과를 가지고 있음을 알 수 있으며, 이것은 곧 증발의 율속단계인 표면층을 통한 산소의 확산을 촉진시킨 것을 의미하고 있다. 그러나 근본적으로 수증기가 어떻게 작용하여 산소의 확산을 촉진하는가에 대해서는 앞으로 연구과제로 남아있다.

3. 질량감소의 시간의 존성

Fig. 3에서 900°C 이상의 온도에서는 증발속도가 일정한 것을 관찰하였는데, 실제로 증발시간을 더 연장시켜도 더이상 증발하지 않는가를 확인하기 위하여 1000°C에서 8CaO·6Al₂O₃·

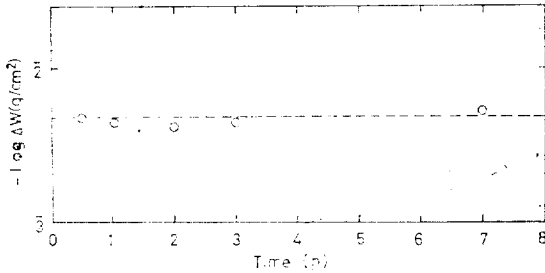


Fig. 8. Time dependence of volatility of 8CaO·6Al₂O₃·2CrO₃ at 1000°C in 1 atm of dry hydrogen.

2CrO₃ 시편을 순수한 수소 1기압하에서 증발시켜 시간의존성을 측정하고 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8에서 알 수 있듯이 시간을 더 연장시켜도 증발은 더 일어나지 않고 있다. 즉 900°C에서 이미 6개의 크롬은 모두 3개의 크롬으로 변화한 것이다.

4. Cr₂O₃와 CrO₃의 고체로부터 발생하는 CrO₃기체의 증발

열역학데이터^{9,12)}를 이용하여 고체 Cr₂O₃ 및 고체 CrO₃로부터 발생하는 6가크롬증기인 CrO₃

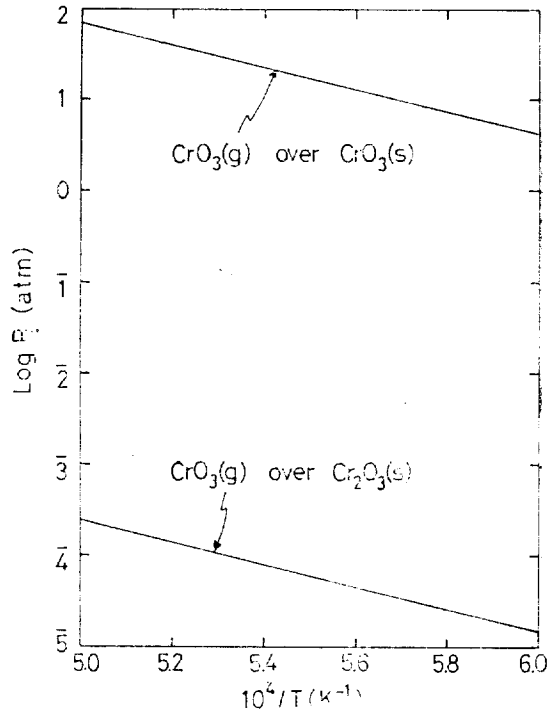


Fig. 9. Vapor pressure of CrO₃ gas over solid CrO₃ and Cr₂O₃ in air.

의 증기압을 공기분위기를 기준으로 하여 계산해서 비교한 결과를 Fig. 9에 나타내었다. CrO₃의 증기압은 고체 Cr₂O₃보다 고체 CrO₃편이 10⁶배나 더 큰 것을 보여주고 있다. 즉 8CaO·6Al₂O₃·2CrO₃ 중의 CrO₃를 Cr₂O₃로 바꿔줌으로써 CrO₃기체발생을 백만배이하로 줄일 수 있다는 것을 말해주고 있다. CrO₃ 고체로 존재하더라도 이것은 물에 잘 녹으므로 마찬가지로 공해

가 된다. 따라서 이상에서 행한 환원분위기에서 8CaO·6Al₂O₃·2CrO₃에 대한 증발실험결과를 얻기성내화물의 제조 또는 사용시에 적용하여 그 분위기를 산화가 아닌 환원분위기로 해주는 것이 요구된다고 하겠다.

Ⅲ. 결 론

1. 8CaO·6Al₂O₃·2CrO₃는 불균일증발을 함으로써 표면에 남게되는 CaO·Al₂O₃, CaO·Cr₂O₃, 및 CaO 등이 안정한 표면층을 형성하고 이 표면층을 통한 산소의 확산이 증발반응의 윗속단체인 것으로 믿어진다. 이 때의 활성화에너지는 12kcal/mol이었다.

2. 수증기는 수소분위기하에서 8CaO·6Al₂O₃·2CrO₃의 증발을 촉진하는 효과를 나타내었다. 이때 활성화에너지는 7kcal/mol이었다.

3. CaO-Al₂O₃-Cr₂O₃계의 내화물을 제조하거나 사용할 때 그 분위기를 환원분위기로 해 줌으로써 내화물의 부식과 공해를 방지할 수 있다.

후 기

본 논문은 1979년도 문교부학술연구조성비에 의하여 연구된 것으로 문교부당국에 대하여 감사하는 바이다.

References

1. W.F. Ford and W.J. Rees, Trans. Brit. Ceram. Soc., 57[5]237-41 (1958).
2. T. Nishino and K. Moteki, Kogyo-Kagaku Zasshi, 66[7]924-29(1963).
3. R. Kondo, Yogyo-Kyokai-Shi, 73[1]101-8 (1965).
4. Ya.V. Klyucharov and N.S. Gaenko, Izbes. Akad. Nauk., Neorg. Mater., U.S. S.R., 12[4]670-73 (1976).
5. H.L. Lee and T. Sata, Yogyo-Kyokai-Shi, 87[1]38-42 (1979).
6. H.L. Lee and C.E. Kim, Hwahak Konghak 16[5]333-40 (1978).
7. D. Beruto, L. Barco, and G. Belleri, Ceramurgia International, 1[2]87-93 (1975).
8. J.P. Coughlin, U.S. Bur. Mines Bull., No. 542.
9. J.F. Elliot and M. Gleiser, Thermochemistry for Steelmaking, Mass. (1960).
10. D.R. Gaskell, Introduction to Metall. Thermodynamics, p.497 (1978).
11. H.L. Lee and T. Sata, Yogyo-Kyokai-Shi, 86[3]136-44 (1978).
12. Y.W. Kim and G.R. Belton, Metall. Trans., 5, 1811-16 (1974).

