

로서 고려되어야 한다는 것을 백영현⁹⁾은 그의 모델에서 지적한 바 있다.

금속들중에서도 전이원소나 Cu등은 산소와 반응하여 P-형의 금속산화물을 형성하며 이 격자내의 양이온 격자결함을 통한 금속이온의 외확산에 의하여 산화반응이 진행되는 특성을 갖고 있다. 유재근 등⁹⁾은 니켈 분말 소결체의 고온 산화반응에 대하여 입간·입중외확산 과정들을 고려한 반응속도 모델을 제시한 바 있다. 그러나 이 모델은 반응의 초기나 말기에는 비교적 잘 맞고 있으나 중기에는 모델에 의하여 계산한 반응속도가 실험값보다 높게 나타나는 단점이 있다.

본 연구에서는 유재근 등⁹⁾이 제시한 반응속도 모델에 계면반응 단계를 포함시킨 입간확산-입중외확산-계면반응 단계들을 직렬로 연결한 한층 더 일반화된 모델을 제시한다. 그리고 니켈 분말을 소결시켜 제조한 시료의 산화실험 결과들을 사용하여 이 모델의 평가를 시도하였다.

소결체의 물성, 실험조건들을 바탕으로 하여 모델식에 대한 모의 실험을 실시한 결과 본 속도모델은 니켈의 산화반응을 잘 설명하여 주고 있으며, 따라서 P-형의 격자결함을 갖는 금속들의 산화반응 기구를 규명하는데 유용함이 입증되었다.

2. 입간, 입중외확산 및 표면반응 혼합물속계의 반응 모델

전이원소 Fe, Ni, Co 그리고 Cu등은 산소와 반응하여 그 표면에 P-형의 금속산화물을 형성한다.¹⁰⁾ 만일 산화물층이 균열없는 치밀한 결정격자를 이루고 있다면 산화반응의 진행은 산소이온이 이 산화물층을 통하여 내확산(diffusion-in)하든지 또는 금속이온이 반대로 외확산(diffusion-out)하는 방법에 의하여 가능하게 된다. 일반적으로 금속이온은 산소 이온보다 대단히 작으며 산화물층은 P-형의 격자결함 즉 양이온 공격(vacancy)과 전자공(electron hole)을 가지고 있기 때문에 금속이온의 외확산이 비교적으로 용이하다. 따라서 산화반응은

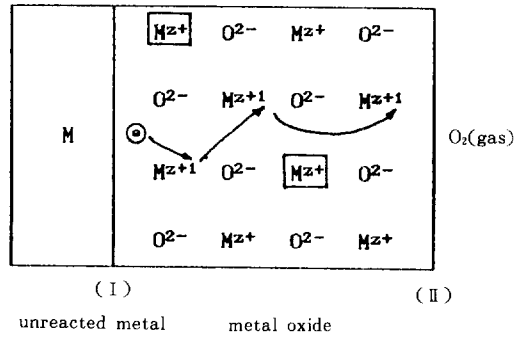


Fig. 1 Cation defect structure of the oxide layer.

산화물층의 외계면 즉 산화물-기체 계면에서 일어나게 된다.^{9, 10)} 다음 그림 1은 P-형의 격자결함을 갖는 산화반응계를 도식적으로 보인 것이다.

그림 1에서 M^{z+} 는 원자가 Z의 양이온 공격을, M^{z+1} 은 금속 M의 고급산화상태 즉 전자공을 그리고 \oplus 는 자유전자를 각각 의미한다. 계면(I)에서는 금속이 이온화하고 이것은 양이온 공격을 그리고 동시에 자유전자는 전자공을 통하여 외확산한다. 한편(II)에서는 산소분자가 흡착, 이온화하고 금속이온과 반응하게 된다. 각 계면에서의 화학반응은 다음과 같다.

$$\text{계면(I)} : M = M^{z+} + ze \tag{1}$$

$$\text{계면(II)} : 1/2 O_2(g) = \underline{O} \tag{2}$$

$$\underline{O} + 2e = \underline{O}^{2-} \tag{3}$$

$$\underline{O}^{2-} + M^{z+} = MO_{z/2} \tag{4}$$

여기서 \underline{O} 는 흡착된 산소원자를 의미한다. 이와같은 반응의 결과 계면(I) 근처에서 미소공동(micro pore)이 형성되고 계면(II)에서는 산화물층이 성장하게 된다.

입중외확산 속도(intragrain diffusion-out)

반응하는 금속이 구형의 입자로 되어 있을때 반응의 경과에 따르는 기하학적 모양을 다음 그림 2에 도식적으로 보였다. 미반응핵의 반경은 r_1 이며 원래의 반경은 r_0 이다. 이때 금속이온 M^{z+} 의 외확산속도는 경험적으로 다음 식(5)와 같이 된다.⁹⁾

$$R_d = \frac{dn}{dt} = \frac{-4\pi r_1^2 D_0}{(r_2 - r_1)} (C_1 - C_2) \tag{5}$$

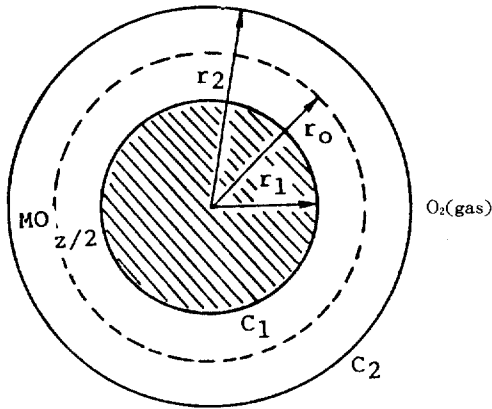


Fig. 2 Spherical geometry of reacting grain.

여기서 \$n\$은 미반응 핵 중 금속원자의 수이고 \$D_0\$는 외확산계수 그리고 \$C_1, C_2\$는 계면(I)과 (II)에서 \$M^{z+}\$ 이온의 농도를 각각 의미한다.

계면 반응속도와 준정상상태

식(4)는 계면반응으로서 일반적으로 1차반응이 된다. 따라서 그 반응 속도는 다음과 같이 표시된다.

$$R_r = -4\pi r_2 k C_2 \tag{6}$$

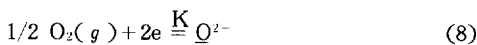
여기서 \$k\$는 속도상수이다. 외확산과정과 계면반응이 준정상상태(quasisteady state)에 있다고 가정하고 식(5)와 (6)에서 \$C_2\$를 소거하면 다음식을 얻는다.

$$R_r = -4\pi \alpha C_1 / [\alpha / k r_2^2 + (r_2 - r_1) / D_0 r_1^2] \tag{7}$$

여기서 \$\alpha\$는 stoichiometric factor 즉 \$R_r = \alpha R_d\$가 되게 하는 상수이다. 식 (7)에서 미반응 핵 표면의 \$M^{z+}\$ 밀도인 \$C_1\$은 실험적으로 측정이 불가능하다. 따라서 \$C_1\$은 다음과 같이 산화물 층내에서 charge-null의 원리에 의하여 간접적으로 계산할 수 있다.

$$\left[\begin{array}{l} \text{계면(I)에서 이온화한} \\ M^{z+} \text{이온의 총수, } C_1 \end{array} \right] = \left[\begin{array}{l} \text{계면(II)에서 환원된} \\ O^{2-} \text{이온의 총수} \end{array} \right]$$

계면(II)에서의 산소환원반응은 식(2)와 (3)으로 다음과 같이 쓸 수 있다.



따라서

$$C_1 = 4\pi r_2^2 K P_{O_2}^{1/2} \tag{9}$$

금속이온들은 산화물층 외부로 확산하고 있으며 정류상태에서 다음 확산 방정식⁽¹¹⁾ 의하여 그 농도를 계산할 수 있다.

$$\frac{d^2 C}{dr^2} + \frac{r}{2} \frac{dC}{dr} = 0 \tag{10}$$

식(10)을 경계조건 \$r=r_2\$에서 \$C=C_2\$ 그리고 \$r=r_1\$에서 \$C=C_1\$에 대하여 적분하면 다음식을 얻는다.

$$C = \frac{(r_2 - r_1)r_2}{(r_2 - r_1)r} (C_1 - C_2) + C_2 \tag{11}$$

$$C_1 = \int_{r_1}^{r_2} C dv \tag{12}$$

식(11)과 (12)로 부터,

$$C_1 = \frac{2}{3} \pi r_1 C_1 (r_2 - r_1) [r_2 + 2r_1 + C_2 r_2 (2r_2 / r_1 + 1) / C_1] \tag{13}$$

식 (9)와 (13)으로부터 \$C_1\$을 계산하고 식(7)에 내입하여 정리하면 다음 속도식을 얻는다.

$$R_r = -24\pi K P_{O_2}^{1/2} \tag{14}$$

여기서

$$U = r_2^2 / \left[\frac{r_1}{D_0 \alpha} \{ (r_2 / r_1)^2 + (r_2 / r_1) - 2 \} + 2/k \{ (r_1 / r_2)^2 + (r_1 / r_2) + 1 \} \right] \text{이다.}$$

식(14)는 임계조건(critical condition)하에서 다음과 같은 의미를 갖는다. 즉 반응의 초기에는 산화물층의 두께가 얇아 \$r_1 \approx r_2\$가 되며 확산층의 저항은 거의 무시할 수 있다. (\$D_0 \gg k\$). 따라서 반응속도는 다음과 같이 간단히 된다.

$$R_r = -8\pi K r_2^2 k P_{O_2}^{1/2} \tag{15}$$

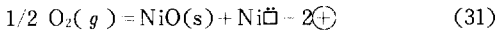
위의 식(15)는 반응초기에 계면반응 율속이 됨을 의미하며 반응속도는 표면적에 그리고 산소분압의 자승근에 비례함을 볼 수 있다. 반면에 반응의 말기에는 미반응핵이 극히 적어 \$r \approx 0\$이 된다. 따라서 식 (14)는 다음과 같이 간단히 된다.

$$R_r = -24\pi r_1 \alpha K D_0 P_{O_2}^{1/2} \tag{16}$$

이론적 속도가 실험결과보다 비교적 빠른 결과를 보여주고 있다. 이와 같은 현상은 그림 6에서 잘 볼 수 있다.

니켈 다입자체가 고온에서 산소분위기에 노출되었을 때 각 입자들은 확산반응대를 이루며 산화반응을 하게 된다. 극히 초기에는 확산층이 형성되지 않아 계면반응이 전체 산화반응을 지배하지만 반응의 진행에 따라 입간확산, 입중의 확산 및 계면반응의 3 단계가 모두 전반응(overall reaction)에 대한 저항으로 나타나게 된다. 그러나 반응의 후기에는 입중의 확산과정이 주요 저항으로 작용하게 될 것으로 판단된다. 따라서 계면반응 과정을 직렬로 추가함으로써 중간단계에서 벗어나는 현상을 보정할 수 있다.

니켈이 고온에서 산화할 때 일부 불안정한 산화물들이 형성되는 경우도 있지만 대부분 안정한 NiO 상을 이룬다.¹²⁾ 산화물층 NiO는 구조적으로 양이온 공극(Ni²⁺)과 전자공(⊕)을 포함하여 외부산소와 함께 다음과 같이 평형을 이룬다.



이와같이 니켈은 P-형의 산화물을 형성하는 전형적인 금속이다. 따라서 니켈 입자들로 구성된 다입자체에 대하여 본 모델식을 적용하는 것은 대단히 흥미있는 일이다.

수치해석적 방법에 의하여 속도방정식들을 전산기로 처리하기 위하여는 parameter들을 결정할 정확한 물리화학적 상수들과 실험조건이 필요하게 된다. 이들은 크게 두가지로 분류되는데 그 하나는 실험계의 선택에 따라 결정되는 $X_0, \alpha, r_0, \rho, d, \bar{v}, v_a$ 및 K 등이고 다른 것은 실험결과로부터 간접적으로 얻을 수 있는 k, D_c 및 D_0 등이다. X_0 의 값은 시편 두께의 절반인 $0.2cm, \alpha=1, r_0=3.21 \times 10^{-3}cm, \rho=0.44, d=8.9 g/cm^3, \bar{v}=8.08 \times 10^{-24}cm^3, v_a=1.372 \times 10^{-7}cm^3$ 그리고 식 (8)에 대한 $\Delta G^\circ=33.55kcal/mole$ 이 된다.⁹⁾

유효확산계수 D_c 는 유효누선헌확산계수, D_{ek} (effective Knudsen diffusivity)와 유효분자확산계수, D_{eM}

의 함수이며 잘 알려진 Bosanquet의 관계식¹⁰⁾에 의하여 계산할 수 있다.

$$\frac{1}{D_c} = \frac{1}{D_{eM}} + \frac{1}{D_{ek}} \quad (32)$$

한편 유효분자확산계수는 tortuosity factor τ , 기공도 ρ 및 분자확산계수 D_M 로부터 다음 식에 의하여 계산할 수 있다.

$$D_{eM} = \frac{\rho}{\tau} D_M \quad (33)$$

유효누선헌확산계수는 Mason이 제시한 dusty gas model¹³⁾에 의하여 산출할 수 있다.

$$D_{ek} = \frac{\rho}{\tau(1-\rho)} \frac{r_0}{\mu} \quad (34)$$

여기서 $\mu = (1 + \pi/8)(8M/\pi RT)^{1/2} \approx 2.437 \times 10^{-3}(M/T)^{1/2} sec/cm$ 이다. 보통 τ 값은 약 2정도¹⁴⁾이고 M 은 산소의 분자량, T 는 절대온도이다. 따라서 식(32)~(34)로부터 계산한 유효확산계수는 920°C와 970°C에서 각각 $0.78cm^2/sec$ 및 $0.82cm^2/sec$ 이 된다.

그림 4에서 초기반응은 계면화학반응이 율속하게 되며 속도식(15)에 의하여 표시된다. 반면에 반응말기에는 입중의 확산이 율속하게 되며 속도식 (16)에 의하여 표시된다. 따라서 니켈의 산화곡선들로부터 각 온도에 대한 초기 및 말기의 기울기를 구하여 Arrhenius plot을 하면 그림 5와 같이 된다. 각 온도에 대하여 실험값들은 직선관계를 잘 따르고 있으며 이들 직선의 기울기로부터 활성화에너지를 계산할 수 있다. 여기서 얻은 활성화에너지는 계면반응의 경우 $E_r=9.1 kcal/mole$, 입중의 확산의 경우 $E_d=47.3 kcal/mole$ 이었다. 계면반응의 경우 활성화에너지가 보통 10 kcal/mole 전후가 되는 것이 보통이므로 니켈의 산화반응도 이 범주에 속하는 것으로 보아지며, NiO 단결정내에서 Ni²⁺ 공격을 통한 Ni²⁺ 이온의 확산 활성화에너지가 45.1 kcal/mole¹⁵⁾인 것과 비교하면 대단히 잘 일치하고 있다.

시료의 기하학적 및 물리화학적 값들과 실험조건들을 사용하여 반응온도 920°C 및 970°C에 대한 전산 모의 실험결과를 보면 그림 6과 같다. 계면화학

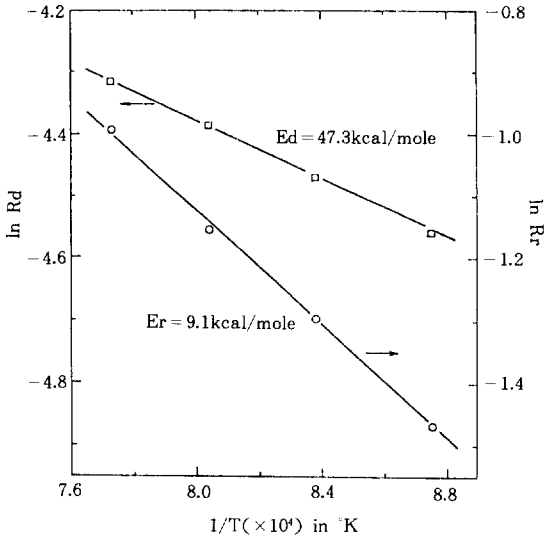


Fig. 5 Arrhenius plot of Fig. 4 for the surface reaction (R_r) and the diffusion (R_d) control regimes : $P_{O_2} = 0.21 \text{ atm}$.

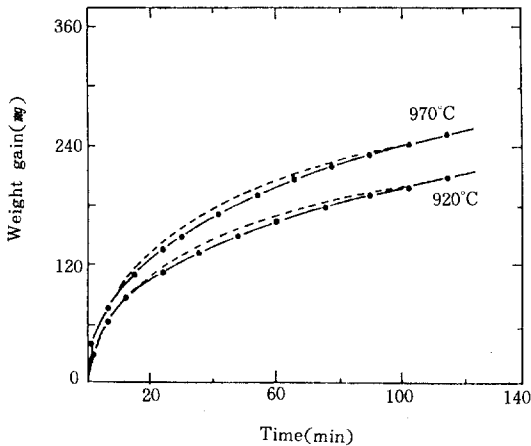


Fig. 6 Experimental results of oxidation of Ni at 920°C and 970°C with the theoretical prediction at $P_{O_2} = 0.21 \text{ atm}$: ● experimental data point, ---- Inter and intra grain diffusion-out model, — present model.

반응을 무시하고 입간 및 입내외확산 과정들만을 고려한 반응모델의 경우 중기에서 잘 맞지 않았으나 본 모델의 경우 전반적으로 실험결과와 잘 일치하고 있다. 이 모의 실험과정에서 얻은 입중외확산 계수 D_o 는 920°C와 970°C에서 각각 $6.8 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{sec}$

과 $2.3 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 였으며 이 결과는 유재근 등⁹⁾이 계산한 결과보다 약 0.1배 적은 값이나 Kubaschewski 등¹⁶⁾이 NiO 단결정에 대하여 1000°C에서 측정할 $3.92 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 과 비교적으로 잘 일치하고 있다. 그러나 본 실험에 사용한 니켈이 고순도의 것이 아니기 때문에 Ni^{2+} 이온의 확산에 중요한 역할을 하는 NiO 공극의 농도에 영향이 커 입중외 확산계수의 증가를 초래하였을 것으로 믿어진다.

5. 결 론

고체-기체의 이상계 반응에 대하여 입간-입중외확산-계면반응의 3단계를 직렬로 연결하는 반응 속도 모델을 제시하였다. 이 모델은 니켈의 고온 산화 실험결과를 사용하여 검토하였다. 그 결과를 종합하면 다음과 같다.

- 1) 반응속도모델의 정량적인 분석결과 니켈의 산화반응은 입간-입중외확산의 간단한 2단계 모델보다 계면반응과정을 포함시킨 3단계 반응모델이 반응기구를 설명하는데 더 적절하였다.
- 2) 계면반응 활성화에너지는 약 9.1kcal/mole이며, NiO층을 통한 Ni^{2+} 이온의 입중외확산에 대한 활성화에너지는 47.3kcal/mole이다. 전산모의 실험에서 얻은 입중외확산 계수는 920°C와 970°C에서 각각 $6.8 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 와 $2.3 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 이었다.
- 3) 본 속도모델은 입간-입중외확산-계면반응이 혼합물속하며 P-형의 산화물을 형성하는 다입자체의 이상계반응기구를 해석하는데 유용하다.

후 기

본 연구는 고려대학교 교내 특별연구비에 의하여 이루어져 있으며 이의 지원에 감사한다.

참 고 문 헌

1. A. McNabb et al. : Met. Trans., 6B(1975) 593
2. S.P. Trushenski et al. : ibid, 5(1974) 149