

H_2 - CO_2 분위기하에서 $MgFe_2O_4$ 의 고온증발

이 홍 립 · 최 승 철
연세대학교 공과대학 요업공학과
(1982년 3월 18일 접수)

High-Temperature Vaporization of $MgFe_2O_4$ in H_2 - CO_2 Atmosphere

Hong-Lim Lee and Seung-Chul Choi

Department of Ceramic Engineering, Yonsei University

(Received. March 18, 1982)

ABSTRACT

The vaporization of $MgFe_2O_4$ was studied in H_2 - CO_2 atmosphere over the temperature range of 600 to 900°C by means of the transpiration method.

It was found that the rate of vaporization for $MgFe_2O_4$ is controlled by a first order phase-boundary chemical reaction. The obtained activation energy of vaporization is 17.1 Kcal/mol.

1. 서 론

Ferrite는 기억소자, 搬送用코아, 磁氣 head 등 전자공학분야에서 널리쓰여지는 자성체이다. $MgFe_2O_4$ 는 마이크로파용으로 사용되는 ferrite이고 또 Mn-ferrite와 고용체로 기억소자로서도 사용된다. $MgFe_2O_4$ 의 상태가 결정되는 MgO - FeO - Fe_2O_3 계는 요업분야뿐만 아니라 금속, 지구화학에 있어서도 매우 중요하며 대기중에서 MgO - FeO 의 고용에 관한 연구¹⁾, H_2 - CO_2 혼합기체중에서 MgO - FeO - Fe_2O_3 계의 평형에 관한 연구^{2,3,4)}, Mg - Fe - O 계의 열역학적성질⁵⁾, $Mg_xFe_{3-x}O_4$ 고용체의 조성과 산소분압과의 관계⁶⁾등 많은 연구가 진행되어 왔다. Mg 를 포함한 스피넬중에서도 $MgAl_2O_4$ ⁷⁾, $MgCr_2O_4$ ^{8,9)}등에 대해서는 증발반응의 기구가 이미 밝혀진 바 있으나 본연구에 사용된 $MgFe_2O_4$ 에 대해서는 아직 연구된 바가 없다.

본 연구에서는 고온에서 증발반응 기구가 아직 밝혀지지 않은 $MgFe_2O_4$ 에 대하여 H_2 - CO_2 분위기로서 산소분압을 조절하여 transpiration 증발방법에 의하여

그 증발기구를 밝히고자 하였다.

2. 실험방법

2.1 시편제조

$MgFe_2O_4$ 의 시편을 제조하기 위해서 MgO 와 α - Fe_2O_3 특급시약을 몰비 1:1로 혼합분쇄한 후 약 1.5g 정도씩 취하여 Steel mold 속에 넣고 2ton/cm²의 압력하에서 가압성형하여 10mm \times 3mm 정도 크기의 Pellet 상의 시편을 만들었다. 이렇게 만든 시편들을 공기중에서 SiC를 발열체로하는 전기저항로 속에서 1300°C의 온도하에서 25시간 소결하였다. 이와같이 제조된 시편들의 기공율은 약 2% 정도였다. 소결도중에 시편의 표면이 오염되었을 가능성이 있으므로 내부의 균일 조성의 부분에 대한 실험을 행하기 위해서 소결된 시편의 표면을 SiC 연마지로 연마하고 아세톤으로 세척한 다음 적외선 건조기로 충분히 건조시켰다.

2.2 실험장치 및 측정방법

Fig. 1에 나타난 것처럼 SiC 저항로에 mullite체의 연소관을 설치하고 그 중앙부에 시편을 백금제 용기에

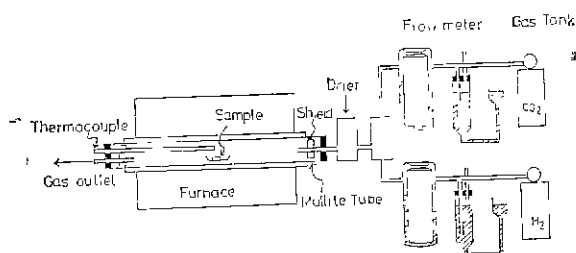
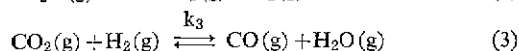
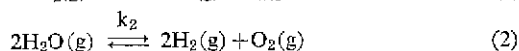
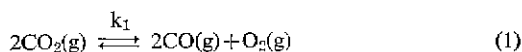


Fig. 1. Schematic view of experimental apparatus.

담아서 위치시켰다. 시편의 바로위에 Pt-Pt 13% Rh 일전대를 설치하여 시편의 온도를 측정하고 제어할 수 있도록 하였다. 실험온도는 600~900°C의 범위로 하였고 분위기는 H₂-CO₂ 혼합기체를 사용하여 산소분압 (P_{O₂}) 이 10⁻²⁴~10⁻⁶ atm의 범위내에서 조절될 수 있도록 하였다¹²⁾. 산소분압의 조절은 혼합기체의 반응인 다음 (1), (2), (3), (4), (5), (6)식으로부터 (7)식을 유도할 수 있는데 여기서 k₁, k₂, k₃는 (1), (2), (3) 식



$$k_1 = (P_{CO} \cdot P_{CO_2}) / P_{CO_2^2} \quad (4)$$

$$k_2 = (P_{O_2} \cdot P_{H_2}^2) / P_{H_2O}^2 \quad (5)$$

$$k_3 = (P_{CO} \cdot P_{H_2O}) / (P_{CO_2} \cdot P_{H_2}) = (k_1/k_2)^{1/2}$$

$$\log P_{O_2} = \log(k_1/4) + 2 \log \{ (a-1) + \sqrt{(a-1)^2 + 4a/k_3} \}$$

에 대한 평형정수이고 a는 혼합기체의 비 (=CO₂/H₂)이다. 즉, (7)식에서 온도와 혼합기체의 비가 정해지면 산소분압이 결정되는 것을 알 수 있다. 본 실험에서는 기체혼합비 a의 값을 변경시키되 기체의 유속은 언제나 10cm³/s로 하여 실험조건을 일정하게 유지시켰다.

증발속도의 측정은 transpiration 법^{10,11)}을 사용하였으며 각 온도에 있어서 동일한 시편에 대해서 반응전 후에 대한 X선회절분석 및 현미경 관찰을 행하였다.

3. 결과 및 고찰

Mg Fe₂O₄는 산소분압이 차츰 낮아짐에 따라서 MgO · Fe₂O₃ → MgO · $\frac{2}{3}$ Fe₃O₄ → MgO · 2FeO → MgO · 2Fe

로 변화하게 된다.

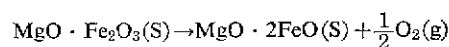
본 실험에서는 magnesiowustite (Mg_xO · Fe_{1-x}O)가 안정상이 되도록 다음과 같이 산소분압을 조절하였다. Kohl과 Stearn¹³⁾은 Fe₂O₃와 Fe₃O₄, Fe₃O₄와 FeO, 그리고 FeO와 Fe 사이에 있어서의 각 온도에 대한 안정상의 경계가 되는 산소분압을 각각 다음과 같은 (8), (9), (10)의 식으로 보고한 바 있다. 이 식들중에서 (9), (10)식을 자

$$Fe_2O_3/Fe_3O_4 : \log P_{O_2} = -24450/T + 14.72 \quad (8)$$

$$Fe_3O_4/FeO : \log P_{O_2} = -29960/T + 11.935 \quad (9)$$

$$FeO/Fe : \log P_{O_2} = -27950/T + 6.405 \quad (10)$$

용하여, FeO가 안정한 범위의 산소분압을 유지하면서 다음의 (11)식의 반응을 진행시켜서 MgO · 2FeO가 생성되도록 하였다. 즉,



실험온도인 600, 700, 800, 900°C에서 산소분압이 각각 10⁻²⁴, 10⁻²¹, 10⁻¹⁸, 10⁻¹⁶atm이 되도록 H₂와 CO₂의 비를 조절하였다. 이렇게하여 MgFe₂O₄에 대한 증발실험을 행하고 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 반

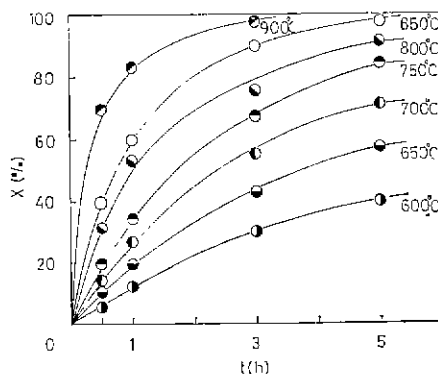


Fig. 2. Time dependence of conversion

응율이 시간에 대해서 포물선의 모양을 나타내고 있으므로 확산이 율속단계인 것으로 생각할 수 있으며¹⁴⁾, 또한 1차화학반응인 경우에도 이와 비슷한 모양을 나타내므로 확실한 증발반응의 기구를 밝히기 위하여 먼저 시편의 표면조직을 현미경으로 관찰하고 Fig. 3에 나타내었다. 반응전에는 조직이 치밀하여 기공율이 2%밖에 되지 않았는데 반응후에는 표면에 심한 균열이 일어나서 조직이 치밀하지 못한 것을 Fig. 3에서 알 수 있다. 또한 반응후의 기공율은 모두 약 30%로 크게

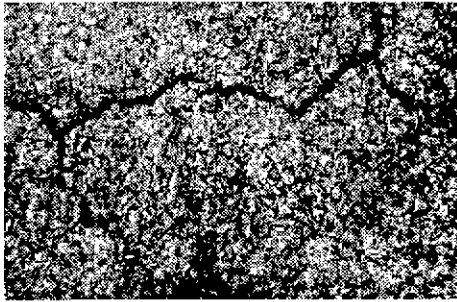


Fig. 3. Photomicrograph of the sample surface after vaporized at 900°C for 5hr.

증가하였다. 따라서 표면의 조직이 이와같이 치밀하지 못할 때에는 확산이 화학반응보다 오히려 빠른 속도로 진행되어 화학반응이 율속단계로 될수 있는 것이다¹⁵⁾. 이와같이 증발반응 도중에 심하게 균열이 일어난 것을 증발 반응에 의하여 생성되는 MgO · 2FeO와 본래의 Mg Fe₂O₄와의 사이의 물성차이 때문인 것으로 믿어진다. 그 주된 원인은 두 물질사이의 열팽창계수의 차이 때문인 것으로 생각되는데 Fig. 4¹⁶⁾와 Table 1¹⁶⁾에서 600°C, 800°C, 900°C에서의 Mg Fe₂O₄, FeO, MgO · 2FeO의 열팽창계수의 값을 나타내어 비교하였다.

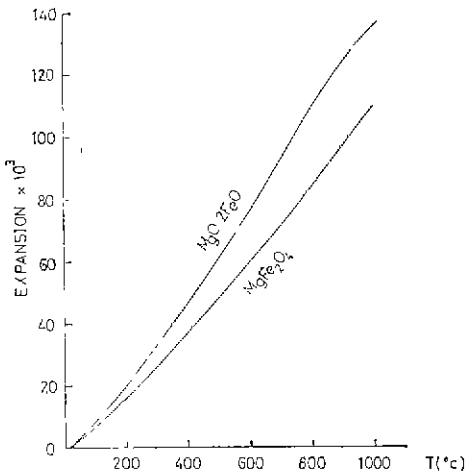


Fig. 4. Thermal expansion of MgFe₂O₃ and MgO · 2FeO.

각 물질들사이의 열팽창계수의 값은 매우 큰 차이를 보여주고 있음을 알 수 있다. 한편 Fe₂O₃의 환원반응

Table 1. Coefficient of Thermal Expansion × 10⁶

	600°C	800°C	1000°C
Mg Fe ₂ O ₄	10.6	11.0	11.5
FeO	12.6	13.4	15.2
MgO · 2FeO	13.5	13.9	11.4

기구에 대해서 연구한 Mekewan¹⁷⁾은 Fe₂O₃의 환원은 계면화학 반응에 의해서 지배된다고 밝히고 있으나 그 원인에 대해서 논하지는 않았다. Fe₂O₃ 역시 Fe₃O₄, FeO, 그리고 Fe의 단계를 거쳐서 환원되며 또 Fe₃O₄는 본실험에 사용한 Mg Fe₂O₄와 완전히 그 구조가 같은 Spinel 구조를 하고있으며 또한 Fe²⁺와 Mg²⁺의 이온반경은 각각 0.83와 0.78Å으로 유사하여 Fe₂O₃와 Mg Fe₂O₄의 환원반응은 서로 매우 유사한 관련성을 가질 것으로 믿어진다. Choi와 Lee¹⁸⁾ 역시 Fe₂O₃의 환원반응에 대해서 연구하고 그들 역시 계면화학반응이 Fe₂O₃의 증발반응을 지배한다고 밝힌바 있는데 이들은 그 원인을 Fe₂O₃가 Fe₃O₄, FeO, 그리고 Fe로 환원되는 과정에서 각 생성물질들 사이의 밀도등의 물성차이 때문에 시편이 심하게 균열을 일으킨다고 보고한 바 있다. 따라서 이와같이 시료의 표면의 조직이 치밀하지 못한 상태에서는 확산이 율속단계가 될 수 없으며 Fig. 2에 나타난 실험결과와는 1차계면 화학반응이 지배적이기 때문에 일어난 것이라고 믿어진다. 1차계면 화학반응에 대한 반응율 (무차원)과 반응시간 t(s)와의 사이에는 다음 (12)식의 관계가 성립한다.

$$-\ln(1-x) = kt \tag{12}$$

여기서 k는 반응속도상수(s⁻¹)이다. 실험 결과를 (12)식에 대입하여 그림으로 나타내어보면 Fig. 5와 같다.

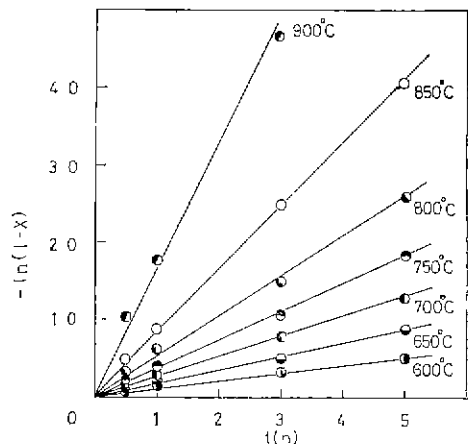


Fig. 5. Plot of -ln(1-x) vs time.

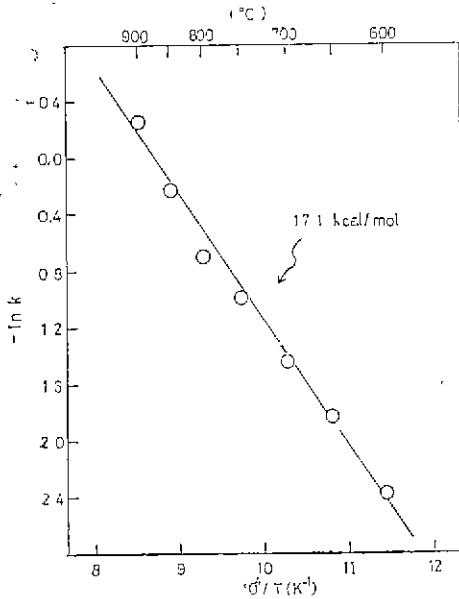


Fig. 6. Arrhenius plot of k.

예상대로 (12)식에 잘 일치하고 있으므로 $Mg Fe_2O_4$ 의 증발반응은 1차 화학반응에 의하여 지배되고 있음을 알 수 있다. 또한 반응속도상수 $k(s^{-1})$ 를 온도 $T(K)$ 에 대하여 Arrhenius plot 한 것을 Fig. 6에 나타내었는데 최소자승법으로 활성화 에너지값을 구해보면 약 17.1kcal/mol이 된다. 또한 본연구에서 사용한 물질의 구성성분인 MgO 와 Fe_2O_3 에 대한 산소이온의 확산의 활성화에너지의 값은 각각 62.4Kcal/mol¹⁹⁾과 146kcal/mol²⁰⁾이며 Fe_3O_4 와 FeO 중의 Fe의 확산의 활성화에너지의 값은 각각 84.0kcal/mol²¹⁾과 30.2kcal/mol²²⁾로서 본연구에서 구한 활성화에너지 값은 확산의 활성화에너지 값과는 매우 다른 값을 보여주고 있음을 알 수 있다.

Fig. 7은 700°C에서 $(Mg_x Fe_{1-x})O$ 가 안정상이 되

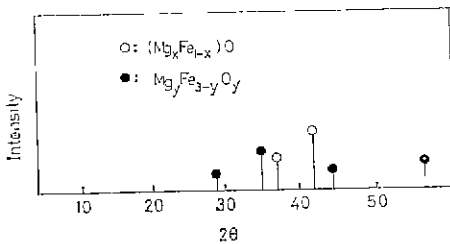
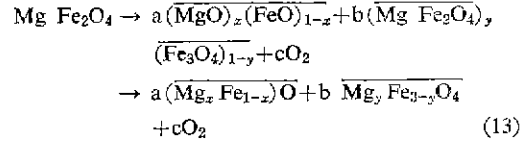


Fig. 7. X-ray diffraction pattern for the sample surface cooled in CO_2 after vaporized for 5h at 700°C in H_2-CO_2 .

도록 산소분압을 유지하여 5시간동안 증발시킨 후 냉각과정에서 H_2 기체를 끌고 CO_2 만을 흘려보내면서 완전히 냉각시킨 다음 시료에 대한 X선회절분석을 행한 결과이다. X선회절분석 결과에 의하면 $Mg Fe_2O_4$ 의 증발반응은 다음의 (13)식으



로 나타낼 수 있으며 X선분석에 의해서 x의 값은 약 0.5 정도로 밝혀졌으나 스피넬고용체를 구성하고 있는 $Mg Fe_2O_4$ 와 Fe_3O_4 의 조성은 두 물질의 격자상수의 값이 너무나 비슷해서 본연구에서 사용한 X선 장치로서는 y 값을 결정할 수 없었다. Fig. 8은 $Mg Fe_2O_4$ 를 900°C에서 $(Mg_x Fe_{1-x})O$ 가 안정상이 되는 산소

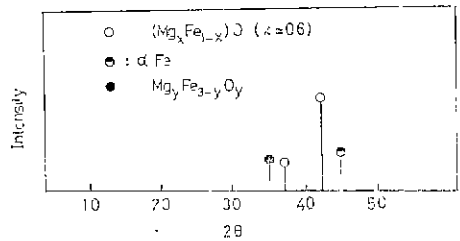


Fig. 8. X-ray diffraction pattern for the sample surface cooled in H_2-CO_2 after vaporized for 5h, at 900°C in H_2-CO_2 .

분압의 범위에서 5시간 증발시킨 후에 CO_2-H_2 혼합기체를 그대로 흘려보내면서 냉각시켜서 그 시편에 대한 X선회절분석을 행한 결과를 보여주고 있다. 이 경우에도 역시 (13)식의 반응이 일어날 것은 당연하지만 Fe가 석출된 것이 특이하다. 아마도 이 Fe가 석출된 것은 CO_2-H_2 혼합기체를 그대로 유지하면서 냉각시켰기 때문에 저온에서 산소분압이 저하한 때문이라고 추측된다. 또한 이 경우 (13)식중의 x의 값은 0.6임이 밝혀졌고 y의 값은 Sekine 등²³⁾이 $Mg_y Fe_{3-y}O_4$ 스피넬고용체와 산소분압과의 평형에 관한 연구에 의해서 0.6인 것으로 다음과 같이하여 밝혀졌다. 즉, Trejaskow 등이 $Mg_y Fe_{3-y}O_4$ 의 y 값과 산소분압과의 관계를 자온도에 대해서 나타낸 것이 Fig. 9이다. 본 연구에서 Fig. 8의 실험조건은 900°C와 $P_{O_2}=10^{-16}atm$ 이므로 여기에 해당하는 y 값은 Fig. 9에서 0.6이 되는 것을 알 수 있다. 따라서 산소분압 $10^{-16}atm$ 과 900°C에서 평형을 이루고 있는 스피넬은 $Mg_{0.6} Fe_{2.4}O_4$ 이며 이것은

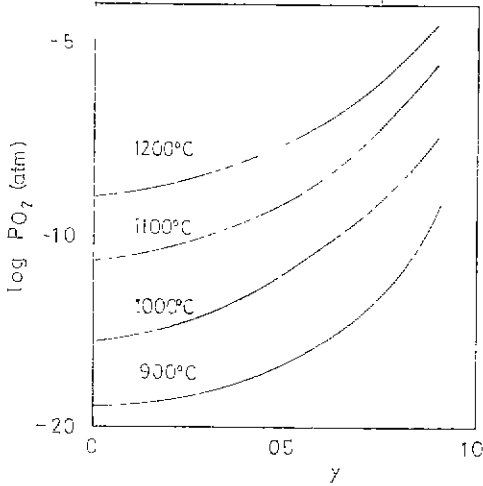
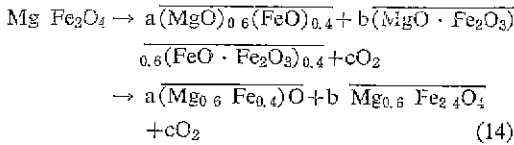


Fig. 9. Equilibrium oxygen pressure of spinel solid solution Mg_γFe_{3-γ}O₄.²²⁾

두 종류의 페라이트가 고용한 형태로서 0.6(MgO · Fe₂O₃) · 0.4(Fe₂O₄)임을 뜻하고 있다.

따라서 이 경우의 반응식은 (14)식으로 나타낼 수 있다.



5. 결 론

H₂-CO₂ 계의 혼합기체로서 산소분압을 조절하여 600 ~ 900°C 의 온도범위에서 Mg Fe₂O₄가 (Mg_xFe_{1-x})O 의 안정상을 유지하면서 증발하도록하여 그과정을 관찰하고 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Mg Fe₂O₄의 고온증발반응은 환원반응 과정에서 생성된 생성물과 본래물질과의 열팽창계수등의 불성차이로 인해서 심한 균열을 일으켜 확산이 율속단계가 아니라 계면 1차화학반응이 율속단계인 것으로 믿어진다.

2) 계면 1차화학반응의 활성화에너지의 값은 약 17.1 kcal/mol 이었다.

References

- 1) 武井武 "Ferrite の理論と応用" (1960) p.163-164, 丸善.
- 2) E. Phillips, S. Somiya and A. Muan, "Melting Relation of Magnesium Oxide-Iron Oxide Mixture

- in Air", *J. Am. Ceram. Soc.*, **44**(4) 169-70 (1961).
- 3) D.H. Speidel, "Phase Equilibria in the System MgO-FeO-Fe₂O₃: The 1300°C Isothermal Section and Extrapolations to Other Temperatures", *J. Am. Ceram. Soc.*, **50**(5) 243-8(1967).
- 4) T. Katura, S. Kimura, "Equilibria in the System FeO-Fe₂O₃-MgO at 1160°C", *Bull. Chem. Soc. Japan.*, **38**(10) 1664-70(1965).
- 5) N.G.Schmai, B. Frisch and G. Stock, *Arch. Eisenhüttenwes.*, **32**, 297(1961)
- 6) J.D. Trerjakow, H. Schmalzried, *Ber Bunsengesellschaft*, **70**, 180(1966).
- 7) T Sata, T. Yokoyama, "Vaporization Rate of MgO from Spinel Single Crystal in vacuum", *Yogyo Kyokai Shi*, **81**(4) 170-77(1973).
- 8) H-L. Lee, T. Sata, "Effect of Oxygen Partial Pressures on Vaporization Rates in the System MgO-Cr₂O₃", *Yogyo Kyokai Shi* **86**(1) 28-34 (1973)
- 9) T. Sata, H-L. Lee, "Vaccum Vaporization in the System MgO-Cr₂O₃", *J. Am. Ceram. Soc.*, **61**, (7-8) 326-29. (1978).
- 10) H-L. Lee, C-E. Kim, "High Temperature Vaporization of High Melting Point Oxides", *HWAHAK KONGHAK* **16**(5) 333-40(1978).
- 11) C. A. Alexander, J. S. Ogden and A. Levy, "Transpiration Study of Magnesium Oxide", *J. Chem. Phys.*, **39**, 3057-3060(1963).
- 12) A. Muan, E. F. Osborn, "Phase Equilibria Among Oxides In Steelmaking" Addison-Wesley Publishing Company Inc.(1965).
- 13) F. J. Kohl, C. A. Stearn, NASA. TMX-67980.
- 14) J. H. Sharp, G. W. Brindley, "Numerical Data: for some Commonly Used Solid State Reaction. Equation" *J. Am. Ceram. Soc.*, **49**(7) 379-82(1966).
- 15) C. R. Barrett, W. D. Nix and A. S. Tetelman, "The Principles of Engineering Materials" Prentice-Hall, Inc. (1959). P. 181.
- 16) R. E. Carter, "Thermal Expansion of MgFe₂O₄, FeO and MgO-2FeO", *J. Am. Ceram. Soc.*, **42**(7)-324-27 (1959).
- 17) W. M. Mekowan, "Rate of reduction of an Iron Oxide" *Trans. Met. Soc. AIME.*, **218** 2-6 (1960).
- 18) T. Choi, H-L. Lee, "Reduction Mechanism of Fe₂O₃" *J. Ceram. Soc., Korea*, **18**(3) 152-156(1981).
- 19) Y. Oishi and W. D. Kingery, "Oxygen Diffusion,

- in Periclase Crystals." *J. Chem. Phys.* **33**(3), 905-907 (1960).
- 20) W. D. Kingery, D. C. Hill, and R. P. Nelson, "Oxygen Mobility in Polycrystalline NiCr_2O_4 and Fe_2O_3 ." *J. Am. Ceram. Soc.*, **43**(9) 473-476 (1960).
- 21) J. Askill, "Tracer Diffusion Data for Metals, Alloys, and Simple Oxides," IFI/Plenum. New York-Washington-London. 1970, pp. 77-79
- 22) K. Sekine and T. Yamaguchi, "Thermodynamics of Ferrite Systems," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **87**(9) 443-452 (1979).