



LaCl₃-NaCl 2성분계 용융염의 점도

김 기 호*

충북대학교 신소재공학과

Viscosities of LaCl₃-NaCl Binary Melts

Kiho Kim*

Materials Eng. Dep't, Chungbuk National University, Cheungju-si 361-763, Korea

(Received October 10 2006 ; accepted December 12 2006)

Abstract

Viscosities of LaCl₃ - NaCl binary melts were measured by the capillary method over the range of their liquidus temperatures to about 1200K. The cell constant were determined by using pure water. The results obtained are summerized as follows: Viscosities were decreased with the content of NaCl for all over the composition range of binary melts. Composition - viscosity relation for the binary melts show a non-linear from the additivity line and the deviations shows a maximum at about 60 mol% NaCl. This suggests the existence of the complex ion of LaCl₄⁻ in the melt. Activation energy for viscous flow of the binary melts decrease monotonously with the increasing content of NaCl.

Keywords: Viscosity, LaCl₃ - NaCl, Binary melts, Capillary method, Complex ion, LaCl₄⁻, Activation energy

1. 서 론

점도는 유체의 내부마찰로서 수송 특성 중에 운동량의 이동을 나타내는 중요한 물리화학적 성질의 하나이다. 점도는 전기 전도도와 더불어 용융염을 구성하는 입자 중에 민감하게 좌우되므로 점도 값을 정확하게 아는 것은 구성 이온 종을 추정하는 방법의 한 가지가 될 수 있다. 공업적인 면에 있어서도 점도는 금속 제련에서 용융금속 및 용융염, 슬래그 등을 다룰 때 조업 상 중요한 값이다.

본 연구에서는 염화란탄늄(LaCl₃)과 알칼리 금속 염화물인 염화나트륨(NaCl)과의 2성분계 혼합 용융염의 물리화학적 성질에 관한 일련의 연구로서, 동적 수송 특성인 점도를 측정하여 용체를 구성하는 이온 종을 규명하는 종합적 방법으로서 이용되도록 하는 것을 목적으로 한다.

관련된 연구로서 본 연구와 같은 용융염계에 대하여 黒田 등의 연구결과¹⁾가 있는데 본 연구 결과

와 비교해 보는 것도 흥미있는 일이다.

2. 실험방법

점도 측정에는 물질에 따라 진동법, 회전법, 낙체법, 모세관법 등 여러 가지가 있지만, 용융염계의 경우 측정 온도가 높으므로 진동법 및 회전법이 주로 사용되고 있다²⁻⁷⁾. 이들 방법은 시료의 온도 및 성상에 관한 제한이 적고 광범위한 종류의 용체에 적용할 수 있는 이점이 있지만, 일반적으로 시료 용체에 비하여 커다란 질량의 관성계를 필요로 하는 등, 장치가 복잡하고 측정에는 많은 인자들을 결정해야 하는 등의 문제가 많아 고정밀도의 측정이 곤란하다. 따라서 본 연구에서는 Hagen-Poiseuille의 법칙에 따른 이론적으로 측정원리가 확립되어 있으며, 장치도 비교적 단순하고 소량의 시료로 높은 정확도로 측정이 용이한 모세관법을 이용하였다.

모세관 점도계의 재질은 내열 내식성이 뛰어난 투명 석영유리이며, 고온에서 내부 투시가 가능한 gold furnace를 병용하였다. 장치는 江島 등⁸⁾과 동

*Corresponding author. E-mail : kimkh@chungbuk.ac.kr

일하며 측정원리는 다음과 같다. 모세관 점도계에 있어서 유체낙체(流體落體)에 대하여는 Hagen-Poiseull의 식에 근거하여 다음 식¹⁰⁾이 성립한다.

$$\eta/\rho = \nu = \pi r^4 g h t / 8(l + nr)V - mV/8\pi(l + nr)t \quad (1)$$

여기서 η 는 시료의 점도, ν 는 동점도, ρ 는 시료의 밀도, π 는 원주율, r 는 모세관의 내경, g 는 중력 가속도, h 는 평균 유효 액 기둥 높이, t 는 체적 V 의 시료가 흘러내리는데 필요한 시간, l 은 모세관의 길이, V 는 시간 t 에 흘러내리는 시료의 체적, m , n 은 비례상수이다. 이 식에서 n , r 은 모세관 입구에서 생기는 압력 강하, 소위 관단효과(管端効果)에 대한 보정항, m 은 운동 에너지 계수이다. 우변의 제2항은 운동에너지 보정항이다. 이때 이 식을 이용하기 위한 전제조건으로 액체는 모세관 내벽에서 미끄러지지 않고 반경 방향의 유속은 포물선 분포이고, 모세관 내의 흐름은 층류로 정상류이고, 모세관은 충분히 길고 직선적이며, 전 길이에 걸쳐 내경이 동일해야 하며, 액체는 비압축성으로 뉴턴 유체이어야 한다는 점이 있다.

Hagen-Poiseull의 법칙의 전제조건을 만족하는 장치에 있어 모세관의 반경 r 과 길이 l 을 알면 점도의 절대 측정이 가능하지만 진원(眞圓)이면서 굴곡이 없는 균일 내경의 모세관을 제작하는 것과 r 및 l 을 정확하게 측정하는 일이 곤란하므로, 점도를 미리 알고 있는 액체를 사용하여 장치정수를 결정하고, 미지의 액체의 점도를 구하는 상대 측정을 하였다. 이 방법에서 같은 점도계를 쓰면 식 (1)의 ρ 및 t 를 제외한 우변의 계수가 일정하게 되고 다음 식 (2)이 얻어진다.

$$\pi r^4 g h t / 8(l + nr)V = C_1, \quad mV/8\pi(l + nr)t = C_2$$

$$\eta/\rho = \nu = C_1 t - C_2/t \quad (2)$$

따라서 η 및 ρ 를 알고 있는 액체를 사용하여 C_1 및 C_2 를 결정하면 임의의 액체의 점도는 일정한 체적의 시료가 흐르는 시간 및 밀도를 측정하여 (2) 식으로 계산할 수 있다¹⁰⁾. 일반적으로 우변의 제2항(C_2/t)는 제1항($C_1 t$)에 비하여 적고, 본 연구에서 사용한 점도계인 경우 유출시간이 약 150초일 때 제1항의 2% 이하이며, 유출시간이 길어지면 더욱 적게 된다.

제작된 투명 석영제 점도계의 개략도를 그림 1에 나타내었다. 점도계의 내부에는 상하에 표선을 갖는 측시구(測時球) 및 모세관이 용접되어 있다. 모

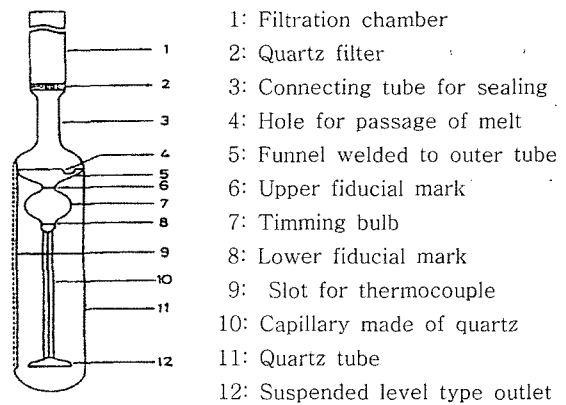


Fig. 1. Schematic diagram of the capillary viscometer.

세관 및 측시구의 크기는 내경 및 길이가 각각 0.4~0.5 mm 및 80 mm 정도이고, 측시구의 체적은 3~3.5 cm³, 표선부의 내경은 4 mm이다. 모세관은 진원에 가까운 단면적을 갖는 균일한 내경의 것이 사용되었다. 세관 하단에 붙인 역누두(逆漏斗)는 표면장력에 의한 오차를 적게 하기 위한 것이다. 측시구 상부의 둘레에 뚫린 작은 구멍은 점도계의 바닥으로부터 시료를 측시구로 이동시키기 위한 것으로, 모세관 상하부의 기상(氣相)의 압력을 동일하게 하는 작용도 한다. 측온용(測溫用)의 열전대는 점도계의 측면에 만들어 놓은 도랑에 설치하였다.

점도계는 내부를 건조한 Ar으로 치환시킨 상태에서 임의의 조성으로 조제한 고체상의 시료를 여과실에 장입한 후 진공으로 배기하면서 점도계 전체를 약 600K까지 가열하여 잔류수분을 충분히 제거한다. 그 후 여과용 압력을 얻기 위하여 정제한 Ar을 약 50 mmHg 정도 넣어 여과실의 상부에서 용봉(溶封)한다. 다음에 점도계 전체를 소정의 온도 즉 시료의 용점보다 약 100K 고온으로 가열시킨 전기로에 넣으면 용융된 시료는 석영 여과층에서 여과되어 점도계 내로 흘러들어 간다. 시료가 완전

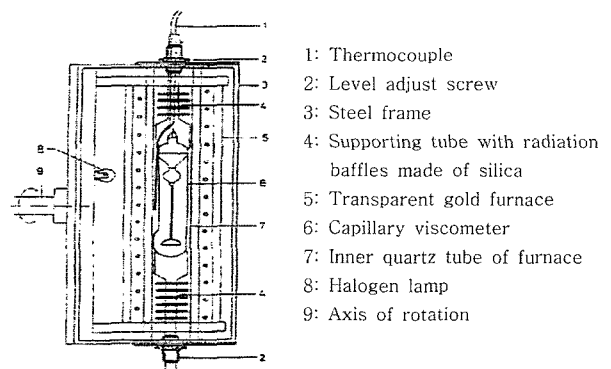


Fig. 2. Schematic diagram of the apparatus for viscosity measurement.

히 이동된 후 여과실과 점도계의 접속부에서 여과실을 용융시켜 끊어낸다. 용체 시료가 들어있는 점도계를 그대로 gold furnace에 이동 장착시켜 점도의 측정을 시작한다. 이 상태의 개략도를 그림 2에 나타내었다.

점도계는 수직상태에서 사용하는데 각 측정 후의 상부의 작은 구멍을 통하여 시료를 측시구로 이동시키기 위하여 역전시킬 필요가 있으므로 전기로 전체는 180도 회전 가능하도록 되어 있다. Gold furnace의 배면에는 조명을 붙여 내부 관찰이 용이하도록 하였다. 로 내에는 상하로 이동 가능한 투명 석영제의 차단판을 붙인 석영제의 점도계 보호관을 점도계 상하에 배치시켰고, 이것을 이동시켜서 측시구 및 모세관 전체를 ±0.5°C의 균열대의 측정이 용이한 장소로 유도할 수 있다. 유출시간의 측정은 육안으로 직접 관찰하였다. 즉, 측시구의 상하 2개소에 그어진 표선(標線)을 액체의 메니스커스가 통과하는 시간을 디지털 초시계(1/100초 분해능)로 측정하였다.

본 연구에서 점도계의 검정에는 증류수를 사용하였다. 물은 많은 액체 중에서 가장 정확하게 동점도가 알려져 있고, 온도를 변화시키면 용융 알칼리염의 동점도 범위를 포함하는 광범위한 동점도를 나타낸다. 또한 물의 표면장력은 용융염과 유사한 값을 나타내므로 표면장력에 기인하는 오차를 적게 할 수 있다. 이 때문에 점도계에 한 번 봉입하면 그것으로 장치정수를 구할 수 있다. 즉, 일정량의 증류수를 봉입하여 ±0.05K의 정확도로 온도조절이 가능한 항온조 내에서 274~343K 범위의 10점의 온도에서 유출시간을 측정하고, 얻어진 각 온도에서의 평균값으로부터 식 (2)에 의해 최소자승법으로 정수 C_1, C_2 를 결정하였다. 각 온도에서의 유출시

간의 요동 범위는 0.5초, 약 0.5% 이내였다. 점도계의 고온실험 후 시료를 용해 제거하고 충분히 세정한 후 같은 요령으로 장치정수의 재결정을 시행하여 모세관의 부식상태를 검토하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

용융 $LaCl_3-NaCl$ 2성분계의 전 조성 범위에 걸쳐 앞에 기술한 바와 같이 유출시간을 측정하여 식 (2)의 점도 계산식을 써서 점도를 계산하였다. 이때 필요한 밀도는 金 등¹²⁾의 논문에서 인용하였다. 한편 순수 알칼리금속 염화물의 점도는 江島 등⁹⁾의

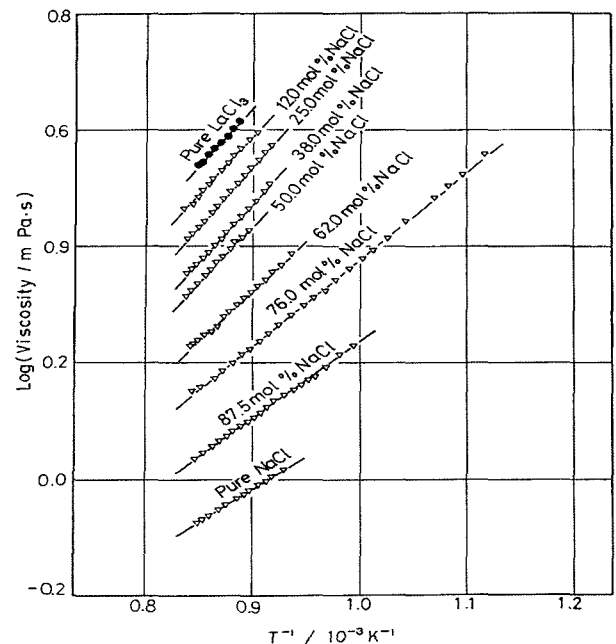


Fig. 3. Arrhenius plot of viscosities for $LaCl_3-NaCl$ binary melts.

Table 1. Temperature equation of viscosities for $LaCl_3-NaCl$ binary melts

X_{LaCl_3}	X_{NaCl}	$\eta_1 = a - b \cdot 10^{-2}T + c \cdot 10^{-6}T$ $\eta_2 = a \cdot \exp(b/RT)$					Standard deviation	
		$\eta \in mPa \cdot s, T \in K, R = 8.314 J \cdot mol$					η_1	η_2
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>a</i>	<i>b</i>		
1.000	0.000	20.0332	1.4765	0.678	0.0815	37089	0.007	0.007
0.880	0.120	33.9168	4.1311	12.841	0.0620	38228	0.020	0.013
0.750	0.250	36.0759	4.6409	15.347	0.0746	39581	0.015	0.009
0.620	0.380	96.7783	15.5260	63.754	0.0462	38494	0.029	0.009
0.500	0.500	97.0298	15.6130	64.181	0.0514	36692	0.030	0.010
0.380	0.620	37.6092	5.6853	22.404	0.0604	32808	0.010	0.010
0.240	0.760	31.9140	5.0096	20.579	0.0734	28946	0.027	0.016
0.125	0.875	13.0504	1.8051	6.708	0.0877	24729	0.007	0.005
0.000	1.000	6.1287	0.7321	2.4059	0.0946	21439	0.001	0.001

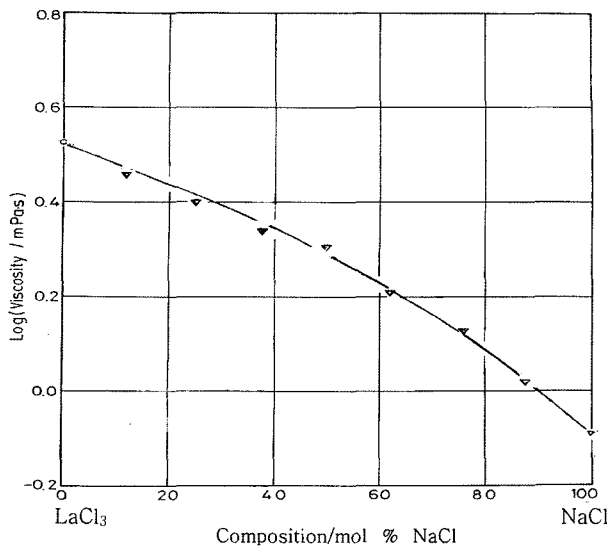


Fig. 4. Viscosities of LaCl₃ - NaCl binary Melts at 1200K.

논문에서의 값을 인용하였다. 얻어진 결과를 Andrade의 식¹¹⁾ $\eta = A \exp(E/RT)$ 에 의하여 정리하여 온도의 함수로서 나타내어 얻어진 결과를 그림 3 및 표 1에 나타내었다.

얻어진 결과로부터 1200K에서의 점도의 대수의 온도의존성을 구하여 그림 4에 나타내었다. 이들 그림으로부터 점도는 LaCl₃에서 가장 크고 NaCl의 증가와 더불어 서서히 감소하여 전체로서는 위로 볼록한 곡선으로 되는 경향을 나타내었다.

모세관 점도계를 써서 점도를 측정하는 경우 층류의 조건 등 여러 가지 조건을 만족하지 않으면 정확한 측정값을 얻을 수 없다. 본 연구에서 사용한 점도계는 이들 제 조건을 만족하도록 충분히 고려하여 제작되었으므로 오차는 매우 적을 것이라 생각된다. 본 연구에서 사용된 점도계의 오차의 원인 및 그 영향에 대하여는 江島 등의 논문⁹⁾에 자세히 기술되어 있으므로 LaCl₃를 포함한 용융염계를 대상으로 한 본 연구에서의 다른 점에 대하여 설명한다.

3.1 표면장력의 영향

표준액의 표면장력과 시료 용체의 그것이 다른 경우 표면장력에 의하여 점도계 내의 시료 표면의 상승량이 변하고, 겉보기 액 기둥 높이가 동일하여도 진(眞)유효 액 기둥 높이가 다르기 때문에 오차가 생긴다. 이 오차 Δh 를 江島 등⁹⁾과 같이 식 (3)으로 평가하여 보자.

$$\Delta h = 2\sigma/\rho g r \tag{3}$$

LaCl₃, NaCl 및 증류수의 σ/ρ 를 계산하여 표 2에

Table 2. Comparison of surface tension, σ and density, ρ

Substance, m.p./K	Temp. /K	$\sigma/10^3 N \cdot m^{-1}$	$\rho/10^3 kg \cdot m^{-3}$	$\sigma \cdot \rho^{-1} / N \cdot m \cdot kg^{-1}$
LaCl ₃	1254	112.40	3.1097	36.14
1043	1152	117.00	3.1946	36.62
NaCl	1256	102.74	1.4585	70.44
1073	1082	115.16	1.5545	74.08
H ₂ O	339	65.11	0.9800	66.44
273	285	73.92	0.9995	73.96

나타내었다. LaCl₃의 밀도 값은 金 등의 논문¹²⁾에서 인용한 값이고 표면장력은 兒玉 등¹³⁾의 측정값을 인용하였다. 또, 증류수의 밀도 및 표면장력은 화학편람¹⁴⁾의 값을 사용하였다.

이와 같이 σ/ρ 의 값은 증류수와 각 순수 염 및 혼합 염에 있어서 커다란 차이가 없음을 알 수 있다. 따라서 표준액과 시료 용체의 표면장력의 차이에 기인하는 점도 측정 오차는 적을 것으로 예상된다. 또 본 연구에 사용된 점도계에 있어서는 표면장력보다는 액체표면에 작용하는 힘 그 자체를 작게 하기 위하여 모세관 하단을 그림 1에 나타낸 것과 같은 역누두 형상으로 만들었으므로 표면 장력에 의한 영향의 평가는 곤란하고 오차는 거의 무시할 수 있는 것으로 판단되었다.

3.2 모세관의 부식

본 연구에서 사용된 모세관은 투명 석영제로서 석영의 용융염에 의한 부식이 생각된다. LaCl₃를 포함하는 시료는 고온에서 충분히 건조 정제하였지만 침식에 의한 영향을 조사하기 위하여 측정 후 장치정수의 재검토를 하였다. 그 결과 江島 등⁹⁾이 사용했던 알칼리 금속 염화물의 경우와 차이가 없었고 침식에 의한 영향은 적은 것으로 판단되었다. 이것은 LaCl₃의 화학적 물성이 알칼리금속 염화물과 유사하다는 일반적 사실에 부합한다.

3.3 기타

사용한 시료는 여과성이 좋지 않았기 때문에 시료를 점도계 내에 봉입할 때 여과실과 점도계 사이에 압력을 유지하기 위하여 정제 아르곤을 약 50 mmHg 정도 넣었다. 이 경우 측정 중 점도계 내의 압력은 시료의 증기와 아르곤의 혼합 기체의 압력과 같다. 모세관 상하의 압력차는 생기지 않으므로 아르곤 도입에 따른 오차는 무시할 수 있다.

이와 같이 LaCl₃을 함유하는 용융염계에 있어서도 江島 등⁹⁾이 사용했던 알칼리금속 염화물의 경우와 마찬가지로 정밀도 높은 측정이 되었다고 판단

된다. 한편, 그림 4에 나타난 1200K에서 점도의 대수의 조성의존성에 의해 점도는 조성에 대하여 위로 볼록한 곡선으로 되는 것을 알 수 있다.

혼합 액체 점도의 조성의존성에 대하여 대부분은 유기액체에 대하여 예전부터 여러 가지 측정 및 조성 의존성에 관한 식이 제안되어 있다. 그 중 이상(理想)혼합계에 대하여도 조성 의존성이 직선으로 되는 것 혹은 위로 볼록 및 오목하게 되는 등 다양한 모양이 있기 때문에 이상적인 조성 의존성은 물질에 따라 그 곡선의 굴곡의 정도가 다르다. 즉 그림에서와 같이 LaCl_3 를 포함하는 계에서는 직선에 가까운 조성 의존성을 갖는 것으로 추정된다. 따라서 이상 혼합성을 나타내는 직선으로부터의 편차를 취하여 1200K에서의 그 조성 의존성을 그림 5에 나타내었다.

그림에서 NaCl 60 mol% 부근에서 가산성으로부터 최대 편차를 나타내고 있으며, 金 등¹²⁾이 보고

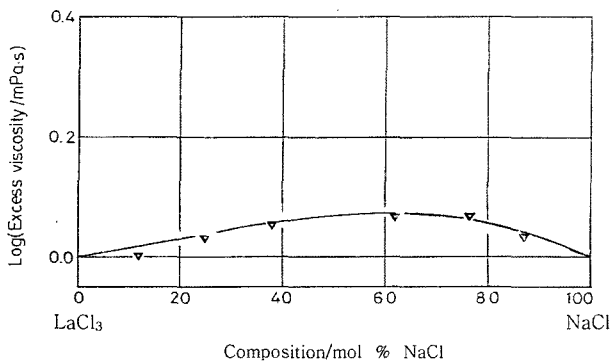


Fig. 5. Excess viscosities of LaCl_3 - NaCl binary melts at 1200K.

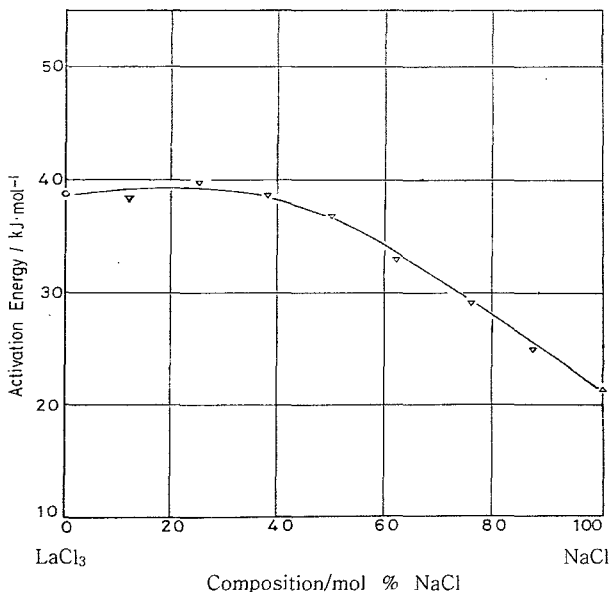


Fig. 6. Activation energy for viscous flow of LaCl_3 - NaCl binary melts at 1200K.

한 밀도측정 결과로부터 얻어지는 물체적의 조성의존성이 이상성으로부터의 최대 편차를 나타내는 조성과 동일하게 나타내는 것으로 보아, 이 조성에서 LaCl_4^- 등의 착이온의 형성 가능성이 있는 것으로 판단된다.

한편, Andrade 식으로부터 계산된 1200K에서의 점성유동의 활성화에너지의 조성의존성을 그림 6에 나타낸다.

그림으로부터 점성유동의 활성화에너지는 조성에 대하여 위로 볼록한 곡선을 나타내었으며, 순수 LaCl_3 에서 최대값을 나타내고, NaCl 량이 증가함에 따라 단순하게 감소하는 경향을 나타내었다.

4. 결 론

LaCl_3 - NaCl 2성분계 혼합용융염의 점도를 용접에서 약 1200K의 온도 범위에 걸쳐 측정하였다. 점도계는 투명석영제의 밀봉형 모세관 점도계를 사용하였고, 여러 가지 원인에 의한 오차를 극소로 하기 위한 설계를 하였다. 얻어진 결과는 다음과 같다.

본 연구에서 측정한 LaCl_3 - NaCl 2성분계 혼합용융염의 점도는 순수 LaCl_3 에서 최대 값을 나타내었고, NaCl 성분의 증가와 더불어 점차 감소하였으며, 동일 온도에서의 점도의 조성 의존성은 위로 볼록한 곡선으로 되는 경향을 나타내었다. NaCl 60 mol% 부근에서 가산성으로부터 최대 편차를 나타내는 것으로 보아, 이 조성에서 LaCl_4^- 등의 착이온의 형성 가능성을 나타내는 것으로 판단되었다. 또한 Andrade 식에 의한 점성유동을 위한 걸보기 활성화 에너지도 순수 LaCl_3 에서 최대 값을 나타내었고, NaCl 증가와 더불어 점차 감소하였다.

후 기

본 연구는 2006학년도 충북대학교 학술연구지원 사업의 연구비 지원에 의하여 연구되었음.

참고문헌

1. 黒田 正, 電氣試驗所研究報告 (1953) 561.
2. E. N. C. Andrade, E. R. Dobbis, Proc. Roy. Soc., (London), A211 (1952) 12.
3. H. R. Thersch, Trans. Am. Soc. Metals, 55 (1962) 790.
4. M. R. Hopkins, T. C. Toys, Proc. Phys. Soc., B63 (1950) 1773.
5. R. Roscoe, W. Bainbridge, Proc. Phyc. Soc., 72 (1958) 585.

6. E. Rothwell, J. Inst. Metals, 90 (1962) 382.
7. A. Knappwost, Z. Phys. Chem., 200 (1952) 81.
8. Moria, *et al.*, Tetsu to Hagane, 56 (1970) 1613.
9. 江島辰彦, 嶋影和宣, 佐藤 讓, 日本化學會誌, 6 (1982) 961.
10. 木下眞青, 小野山益弘, 工業化學雜誌, 6 (1958) 961.
11. E. N. C. Andrade, Philos. Mag., 17(497) (1943) 698.
12. 金 基浩, 佐藤 讓, 嶋影和宣, 江島辰彦, 日本金屬學會誌, 51(7) (1987) 630.
13. 兒玉篤志, 日本東北大學 修士論文 (1985).
14. 日本化學會便覽, “化學便覽(基礎編)”, 丸善, (1966) 505.