

용융아연 도금욕중 Al농도 센서의 기준전극에 대한 연구

정우광[†] · 정세혁^{*}

국민대학교 공과대학 신소재공학부

*국민대학교 대학원 신소재공학과

A Study on the Reference Electrode for Al Concentration Sensor in Zinc Galvanizing Melt

W.-G. Jung[†] and S.-H. Jung^{*}

School of Advanced Materials Engineering, Kookmin University, Seoul, Korea

*Department of Advanced Materials Engineering, Graduate School of Kookmin University, Seoul, Korea

(2006년 1월 2일 받음, 2006년 2월 10일 최종수정본 받음)

Abstract In order to get basic information on the reference electrode material for the long life Al concentration sensor in zinc galvanizing melt, the workability and stability of fluorine potential cell with CaF₂ single crystal electrolyte were examined carefully at constant temperature for six kinds of reference materials (Zn, Sn, Cd, Bi, Pb, Al-Sn alloy + fluorides). Good workability and stability of the sensor were found in sensor with Bi+BiF₃ reference electrode. The Al sensor with Bi+BiF₃ reference electrode was assembled and was tested in Zn-Al melt with different Al concentration. The EMF was changed rapidly with the change of Al concentration and was stabilized in a short time. Thus the response of EMF was satisfactory for CaF₂ sensor. The correlation between EMF from the sensor and logarithm of Al concentration has been derived from the least square regression method.

$$E/mV = 57.515 \log[\text{wt\% Al}] + 1883.3 \quad R = 0.9717 \quad (0.013 \leq [\text{wt\% Al}] \leq 0.984)$$

The EMF from Al sensor was increased linearly against logarithm of [wt% Al]. The fluorine potential of Zn-Al melt was also calculated to be in the range of 10⁻⁶⁰~10⁻⁶¹ Pa for the present experimental condition.

Keywords zinc galvanizing, Al concentration, CaF₂, fluorine potential, reference electrode.

1. 서 론

용융아연 도금 강판은 표면처리 강판의 전체 생산량에서 높은 점유율을 가지고 있으며, 자동차, 가전, 건축자재의 분야에서 널리 이용되고 있는 중요한 소재로서 최근 그 생산량이 점차 증가하고 있다. 용융아연 도금강판은 도금 후 열처리에 의해 철과 아연의 합금화 처리를 실시하는 합금화 용융아연 도금 강판과 열처리를 하지 않는 용융아연 도금 강판의 2가지로 대별할 수 있다. 합금화 용융아연강판의 경우 주요 수요종의 하나인 자동차 제조회사로부터 도금피막과 기지금속과의 밀착성, 가공성 및 도장성에 대한 요구가 점점 엄격해지고 있는 추세이다. 합금화 용융아연 도금 강판을 제조할 때에 도금욕 중의 알루미늄 농도가 Fe와 Zn의 합금화 거동에 큰 영향을 미치어 제품에 대한 품질을 좌우하기 때문에 도금욕 중 알루미늄 농도의 신속한 측정과 제어가 중요하다.¹⁻³⁾

현재 액체금속중의 산소나 다른 원소의 신속한 측정법으로는 안정화 지르코니아 (Stabilized Zirconia) 등의 고체 전해질을 이용한 센서가 이용되고 있으나, 산화물계인 안정화 지르코니아 고체 전해질은 사용조건이 산소분압에 크게 의존하며, 사용온도는 대부분 550°C 이상의 고온에서 적용되기 때문에 본 연구대상인 용융아연 도금욕의 온도인 450~470°C의 온도에서 적용하기가 곤란한 문제점을 가지고 있다.⁴⁻⁶⁾

일반적으로 용융아연 도금욕 중의 알루미늄 농도를 관리하기 위하여 분석을 실시하는데 아연도금욕을 채취하여 형광발광 X-ray 분석법(X-ray fluorescence spectrometer)에 의해 분석하는 것이 일반적이다. 이러한 방법은 시료 채취에서부터 분석까지 시간이 많이 소요되게 된다. 따라서 알루미늄의 농도를 현장에서 직접 신속하게 측정할 수 있는 측정법의 개발이 필요하다.⁷⁾ 현재 용융아연 중의 알루미늄의 농도를 측정하기 위한 센서로서 상용화되어 있는 것은 Composite형 센서로서, 이것은 용융염과 β-Al₂O₃ 고체 전해질을 사용한 것이다.^{8,9)} 그러나 이

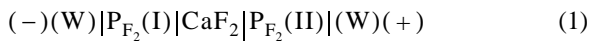
[†]E-Mail : wgjung@kookmin.ac.kr

Composite형 알루미늄 센서는 흡습성이 강한 용융염을 사용하여 취급이 까다로우며, 고가의 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 사용하며, 용융염이 측정 중에 계속 소모되어 수명이 길지 못한 단점이 있다. 따라서 취급이 용이하고 수명이 긴 알루미늄 농도센서가 개발된다면 용융아연 도금공정에서의 공정제어의 효율을 높이고 제조원가 절감의 효과를 얻을 수 있을 것으로 예상된다.

본 연구에서는 용융아연 도금강판 제조공정에서 아연 도금욕 중의 용해 알루미늄의 농도를 신속하게 측정할 수 있는 경제적이며 수명이 긴 농도센서를 개발하기 위하여, 불소이온 전도체인 CaF_2 고체전해질을 이용하여 농담전지를 구성하고 알루미늄 농도센서로서의 활용 가능성에 대하여 검토하였다. 본 연구에서는 CaF_2 고체전해질을 이용한 용융아연 도금욕중 Al의 농도센서에서 사용될 수 있는 금속과 금속불화물로 구성되는 여러 종류의 참조극에 대하여 센서의 작동성과 안정성 등을 검토하여 적정 참조극 재료에 대하여 검토하고자 한다. 또한 알루미늄 농도센서를 제작하여 기전력을 측정하고 알루미늄농도에 대한 기전력의 상관성을 검토하였다.

2. 불소포텐셜 측정 원리

용융아연 도금욕중 Al의 농도센서는 아연중의 불소포텐셜을 측정함으로써 파악할 수 있다. 불소포텐셜 측정 원리는 다음과 같다. 형석(CaF_2)은 고체전해질의 특성을 가지고 있어 불소이온(F^-) 전도체이며, 형석을 사용하여 다음과 같은 불소농도 농담전지를 구성한다.



여기서 P_{F_2} 는 불소분압을 나타낸다. 위 전지의 기전력 (E)는 다음과 같은 관계로 나타낼 수 있다.

$$E = \frac{1}{2F} \int_{\text{P}_{\text{F}_2}(\text{I})}^{\text{P}_{\text{F}_2}(\text{II})} t_{\text{ion}} d\mu_{\text{F}_2} \quad (2)$$

여기서 μ_{F_2} 는 불소포텐셜(= $RT \ln \text{P}_{\text{F}_2}$)을 나타내며, t_{ion} 는 불소의 이온수율, F는 Faraday 상수를 나타낸다. 고체전해질이 정상적으로 작동하는 조건에서 불소의 이온수율 (t_{ion})은 1이 되며,¹⁰⁾ $\mu_{\text{F}_2} = \mu_{\text{F}_2}^\circ + RT \ln \text{P}_{\text{F}_2}$ 이므로 (2)식은 다음과 같이 전개할 수 있다.

$$\begin{aligned} E &= \frac{1}{2F} [(\mu_{\text{F}_2}^\circ + RT \ln \text{P}_{\text{F}_2}(\text{II})) - (\mu_{\text{F}_2}^\circ + RT \ln \text{P}_{\text{F}_2}(\text{I}))] \\ &= \frac{RT}{2F} \ln \text{P}_{\text{F}_2}(\text{II}) - \frac{RT}{2F} \ln \text{P}_{\text{F}_2}(\text{I}) \\ &= \frac{RT}{2F} \ln \frac{\text{P}_{\text{F}_2}(\text{II})}{\text{P}_{\text{F}_2}(\text{I})} \end{aligned} \quad (3)$$

여기서 R는 기체상수, T는 절대온도, P_{F_2} 는 불소분압이다. (3)식에서 $\text{P}_{\text{F}_2}(\text{II})$ 나 $\text{P}_{\text{F}_2}(\text{I})$ 중의 한쪽을 기준극으로 하여 그 값을 안다면, 기전력 E를 측정함으로써 다른 한쪽의 값을 산출할 수 있게 된다.

3. 실험 방법

3.1 불소포텐셜 측정 센서의 구조

Fig. 1은 용융아연중의 불소 포텐셜을 측정하기 위해 본 연구에서 고안한 센서의 구조의 모식도를 나타낸다. 센서의 외관은 석영관 (Quartz tube)으로 하였고, 고체전해질은 CaF_2 (형석) 단결정 (외경: 10 mm, 길이: 20 mm)으로서 치과용 드릴로 도가니형태 (내경: 7 mm, 길이: 18 mm)로 가공하여 사용하였다.¹¹⁻¹³⁾ 가공된 CaF_2 (형석) 도가니 안에 금속과 금속불화물을 일정한 혼합비로 충분히 혼합하여 충전하였다. 본 연구에 사용된 참조극 물질은 Table 1에 나타내었고 가능한 고순도의 금속과 금속불화물을 사용하였다. 금속과 금속불화물의 적정 혼합비는 각 참조극 물질마다 다르므로 실험을 통하여 적정 혼합비를 도출하여야 한다. 참조극과 측정극의 lead선은 텅스텐 wire (직경: 0.5 mm, 순도: 99.9%)를 사용하였다. 텅스텐은 600°C 이하의 용융금속에서 반응성이 없이 매우 안정한 재료로 알려져 있다.^{14,15)}

Fig. 1에 나타낸 바와같이 금속과 금속불화물이 혼합 충전되어 있는 CaF_2 (형석) 고체전해질 상부와 석영관

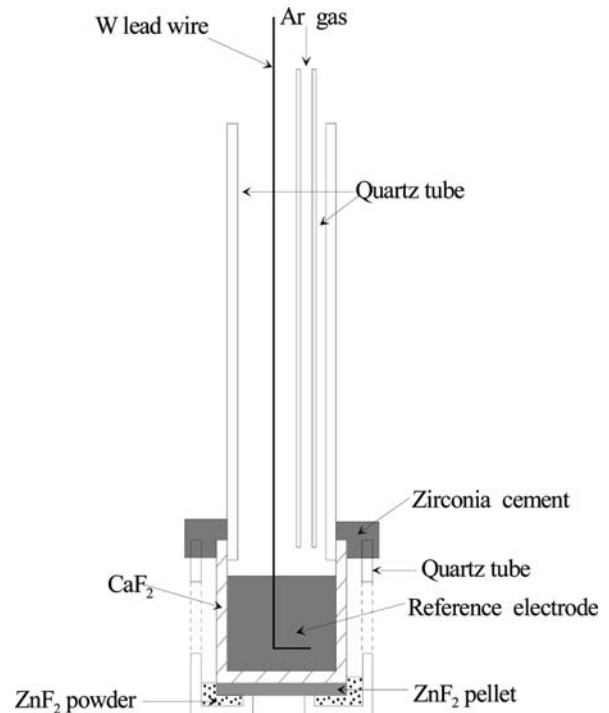


Fig. 1. Schematic diagram of fluorine potential sensor made of CaF_2 .

Table 1. Purity and particle size of materials used for reference electrode.

materials	purity/wt%	particle size/mesh
Bi	99.9	shot, 2 mm
Zn	99.9	shot, 1-2 mm
Pb	99.9	shot, 1 mm
Cd	99.999	shot, 1-2 mm
Sn	99.99	shot, 2-3 mm
Al	99.9	shot, 4-5 mm
BiF ₃	99.9	-325 mesh
ZnF ₂	99.9	-325 mesh
PbF ₂	99.9	-325 mesh
CdF ₂	99.9	-325 mesh
SnF ₂	99	-325 mesh
AlF ₃	99.95	-325 mesh

(외경: 8 mm, 내경: 6 mm)을 지르코니아 시멘트 (Zirconia Cement)로 접합한 후 충분히 건조하였다. CaF₂ 외부의 측정극용 금속불화물은 Press를 이용하여 약 5000 psi의 압력을 가하여 Pellet 형태로 성형하였다. 성형된 Pellet (약 0.25 g)을 CaF₂ (형석) 고체 전해질 하부에 밀착시키기 위해 외부 석영관 (외경: 18 mm, 길이: 30 mm)에 용융아연이 센서 내부로 들어와 CaF₂와 접촉할 수 있도록 hole을 가공하였으며, 지르코니아 시멘트로 석영관에 고정하였다. 외부 석영관과 CaF₂ 고체 전해질 사이에 소량의 금속불화물 분말을 충전하였다. 가공된 외부 석영관에 아연 melt가 CaF₂ 고체 전해질과 Pellet에 잘 유입될 수 있도록 양쪽에 약 10 mm의 Hole과 하부에 약 8 mm의 Hole을 만들었다.

3.2 용융아연중 불소포텐셜의 측정

Fig. 2는 용융아연 중의 불소 포텐셜을 측정하기 위해 사용한 실험장치에 대한 모식도를 나타낸다. Kanthal 용해로 내의 흑연도가니 (외경: 110 mm, 내경: 90 mm, 높이: 180 mm)에서 순수한 아연 ingot 약 6.5 kg을 Ar분위기에서 용융시킨다. 노의 온도는 PID 자동온도 조절기를 이용하여 목표온도로 ±5°C 오차범위 내로 조절하였다. 실험 중에는 흑연도가니(Graphite crucible)와 Zn melt의 산화를 방지하기 위해서 99.99%의 고순도 Ar Gas를 계속 공급하여 산화를 최대한 억제 하였다. 또한 CaF₂ 내의 기준극의 산화를 방지하기 위하여 센서 내부에도 외경 4 mm의 석영관을 통하여 건조시킨 Ar Gas를 계속 공급하였다. 아연이 용해되고, 센서내부의 Ar 치환이 충분히 이루어진 후 불소포텐셜 측정센서를 서서히 용융아연 melt 내부로 침지하고 전지를 구성하기 위한 텅스텐 전극 (측정극)을 용융된 Zn melt에 충분한 깊이로 침지시켜 센서로부터 발생하는 기전력을 측정하였다.

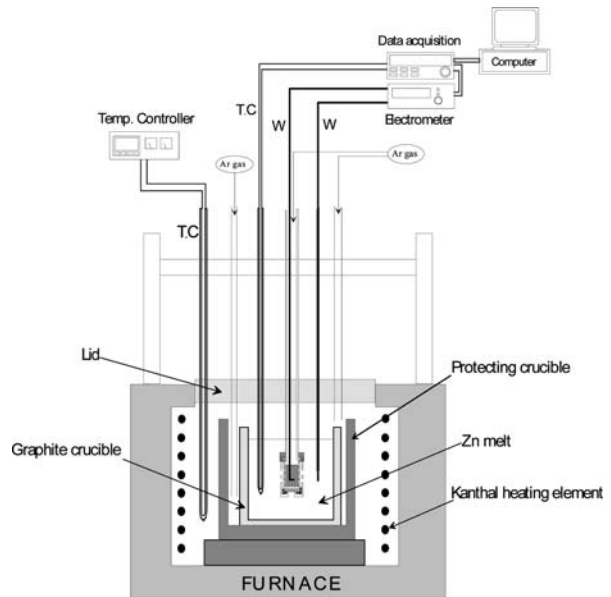


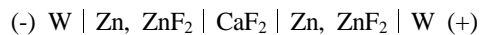
Fig. 2. Experimental apparatus for fluorine sensor in Zn melt.

용융아연욕에 측정센서를 침지한 후 약 30분 정도 경과한 후 센서내 CaF₂ 도가니안의 금속과 불화물이 잘 혼합되도록 lead wire로 충분히 교반한 후 기전력을 측정하였다. 기전력 측정은 electrometer(HE-104, Hokuto Denko Co., 내부 Impedance 100 GΩ)을 사용하여 측정하였고, 측정된 기전력은 HP Data Logger (HP 34970A, Hewlett Packard)를 사용하여 10초 간격으로 온도측정값과 함께 컴퓨터에 저장하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1 불소포텐셜 센서

본 연구에서 제작한 불소포텐셜 측정센서의 작동성 및 실험장치의 구성의 적정성을 확인하기 위하여 다음과 같이 아연과 아연불화물로 구성된 전극을 가지는 측정센서를 이용하여 기전력을 측정하였다.



순수한 Zn shot (melting point: 420°C) 1.502 g과 불화물 ZnF₂ Powder 0.11 g을 CaF₂ 고체 전해질 안에 혼합하여 충전한 후 센서를 제작하였고, 순수한 용융아연 melt의 온도를 500°C가 되도록 유지한 다음 센서를 침적하여 발생하는 기전력값을 측정하였다. 위의 측정센서는 CaF₂ 도가니내부와 외부의 전극이 같은 물질로 되어 있으므로 이론적으로 기전력값이 0 V를 나타내어야만 한다. Fig. 3은 상기 센서에서 측정된 평형 기전력 값을 나타낸다. Fig. 3에서 보면 sensor를 순수한 Zn melt에 침적한 후 4시간 정도까지 큰 기전력의 변

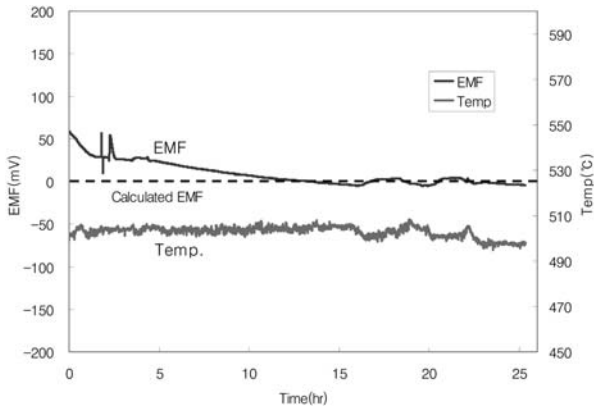


Fig. 3. EMF curve from sensor: (-)W | Zn, ZnF₂ | CaF₂ | Zn, ZnF₂ | W(+).

동을 일으키며 변화하고 있음을 알 수 있다. 그 이후에는 점차적으로 기전력이 안정되어짐을 알 수 있으며 sensor 침적 후 약 14시간 정도 경과한 후에 평형 기전력에 도달하였고 평형상태에서 기전력 편차는 ±5 mV 이내에서 변화하였으며, 이론적인 기전력과 비교적 잘 일치하였다. 따라서 본 연구에서 제작한 불소포텐셜 측정 센서와 실험장치는 적절하게 구성되었음을 알 수 있다. 여기에서 순금속과 금속불화물의 혼합비율이 기전력값에 영향을 미치는데 아연 참조극의 경우 혼합비율을 10:1과 9:1의 비율로 혼합하여 실험한 결과 측정된 평형기전력은 이론적인 계산값과 큰 차이를 나타내었으며, 평형 기전력 유지시간도 매우 짧았다. 따라서 참조극 금속의 종류별로 적절한 혼합비율이 있는 것을 알 수 있으며, 혼합비율이 중요한 변수중의 하나임을 확인할 수 있었다.

4.2 불소포텐셜 센서의 기준전극의 작동성 및 안정성

용융아연 도금욕중의 불소포텐셜을 측정하기 위한 센서를 개발하기 위해서는 센서로부터 발생하는 기전력을 안정적으로 얻을 수 있는 기준전극의 개발이 필요하다. 본 연구에서는 용융아연 도금욕중에서 사용될 수 있는 불소포텐셜 측정 센서용 기준전극에 대한 작동성 및 안정성에 대한 고찰을 하였다.

전지: (-) W | Zn, ZnF₂ | CaF₂ | Sn, SnF₂ | W(+)

순수한 Sn shot (melting point: 231.9°C) 1.51 g과 불화물 SnF₂ powder 0.42 g을 CaF₂ 고체 전해질 안에 혼합하여 충전한 후 센서를 제작하였고, 순수한 용융아연 melt의 온도를 510°C가 되도록 유지한 다음 센서를 침적하여 발생하는 기전력값을 측정하였다.

Fig. 4는 기준전극으로 Sn, SnF₂를 사용한 센서에서 측정된 기전력 값을 나타내었다. 기준전극으로 Sn, SnF₂를 사용하였을 경우에는 이론 기전력값과 측정 기전력값이 일치하지 않았다. 실험시 셀 내에서 약간의 증기가

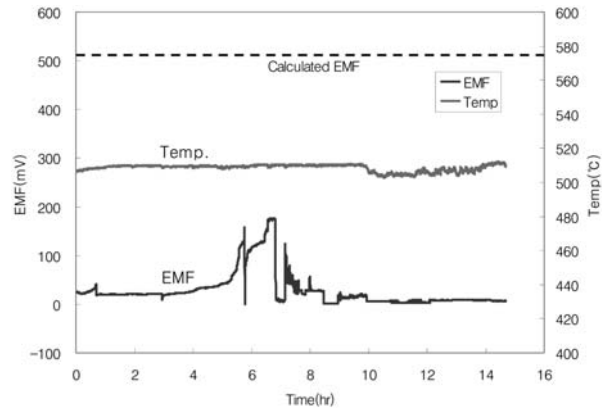


Fig. 4. EMF curve from sensor: (-)W | Zn, ZnF₂ | CaF₂ | Sn, SnF₂ | W(+).

발생되는 것을 관찰할 수 있었으며 실험 후의 Cell을 회수하여 해체한 결과 SnF₂가 거의 발견되지 않았다. 이로 미루어 SnF₂의 경우 증기압이 과도하게 높아 본 실험의 환경에 적절하지 않은 것으로 사료된다.

전지: (-) W | Zn, ZnF₂ | CaF₂ | Cd, CdF₂ | W (+)

순수한 Cd shot (melting point: 320.9°C) 2.10 g과 불화물인 CdF₂ Powder 0.15 g을 CaF₂ 고체 전해질 안에 혼합하여 충전한 후 센서를 제작하였고, 순수한 용융아연 melt의 온도를 500°C가 되도록 유지한 다음 센서를 침적하여 발생하는 기전력값을 측정하였다.

Fig. 5는 기준전극으로 Cd, CdF₂를 사용한 센서에서 측정된 기전력 값을 나타내었다. 기준전극으로 Cd, CdF₂를 사용하였을 경우에는 이론 기전력값과 측정 기전력값이 일치하지 않았다. 실험시 W 와이어로 교환할 수 없었으며 실험 후의 Cell을 분해해 본 결과 Cd 증기가 Cell 상부 석영관 내부에 부착되어 Ar 주입관, W 와이어를 고정시켰다. 금속 Cd이 계속 증발하면서 기준전극인 Cd, CdF₂의 비가 바뀌어 평형에 도달되지 않았기 때문에 기

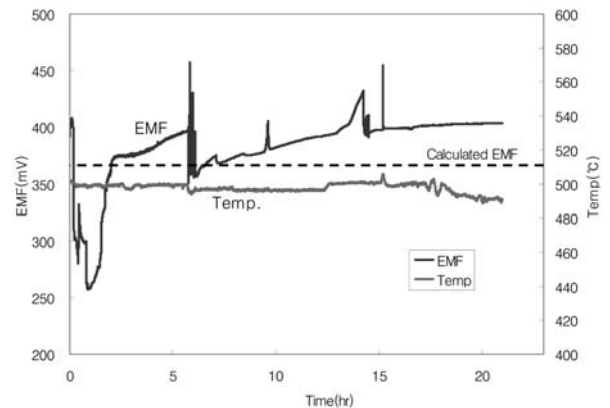


Fig. 5. EMF curve of sensor: (-)W | Zn, ZnF₂ | CaF₂ | Cd, CdF₂ | W(+).

전력 커브가 매우 불안정한 것으로 추정된다. 이로부터 Cd+CdF₂는 이로 미루어 Cd의 증기압이 과도하게 높아 본 실험에서의 사용에 적절하지 않은 것으로 판단된다.

전지: (-) W | Zn, ZnF₂ | CaF₂ | Bi, BiF₃ | W(+)

순수한 Bi shot (melting point: 271.3°C) 2.3485 g과 불화물인 BiF₃ Powder 0.233 g을 CaF₂ 고체 전해질 안에 혼합하여 충전한 후 센서를 제작하였고, 순수한 용융아연 melt의 온도를 500°C가 되도록 유지한 다음 센서를 침적하여 발생하는 기전력값을 측정하였다.

Fig. 6은 기준전극으로 Bi, BiF₃를 사용한 센서에서 측정된 기전력 값을 나타내었다. 기준전극으로 Bi, BiF₃를 사용하였을 경우 이론 기전력값과 측정 기전력값이 매우 잘 일치하는 것을 알 수 있었다. 측정 기전력값은 이론 기전력값인 781 mV에서 ±1 mV내로 평형을 이루었으며 기전력값이 튀는 현상도 거의 없었다. 실험 후 Cell을 분해해 본 결과 Cell 내의 환경이 실험 전과 동일한 것을 확인 할 수 있었다. 이로 미루어 Bi+BiF₃ 기준전극은 본 실험 환경에 적합한 것으로 판단된다.

전지: (-) W | Zn, ZnF₂ | CaF₂ | Pb, PbF₂ | W(+)

순수한 Pb shot (melting point: 320.9°C) 2.7129 g과 불화물인 PbF₂ Powder 0.2064 g을 CaF₂ 고체 전해질 안에 혼합하여 충전한 후 센서를 제작하였고, 순수한 용융아연 melt의 온도를 500°C가 되도록 유지한 다음 센서를 침적하여 발생하는 기전력값을 측정하였다.

Fig. 7은 기준전극으로 Pb, PbF₂를 사용한 센서에서 측정된 기전력 값을 나타내었다. 기준전극으로 Pb, PbF₂를 사용하였을 경우에는 이론 기전력값과 측정 기전력값이 일치하지 않았다. 이론 기전력 값과 측정 기전력 값이 일치하지는 않았지만 기전력값이 튀는 현상이 없고 비교적 이론 기전력값에 가까운 값을 얻어 적정 기준전극으로서 적용 가능성이 있다고 판단된다.

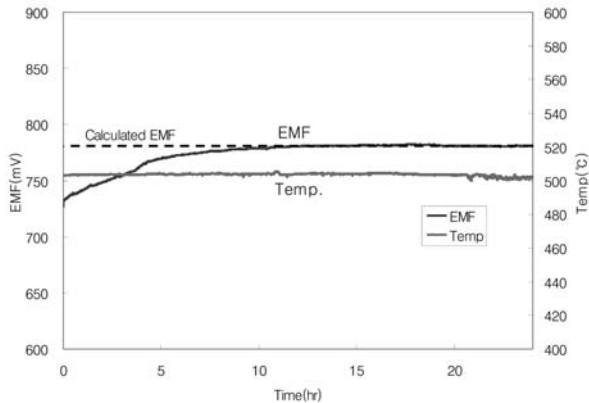


Fig. 6. EMF curve of sensor: (-)W | Zn, ZnF₂ | CaF₂ | Bi, BiF₃ | W(+).

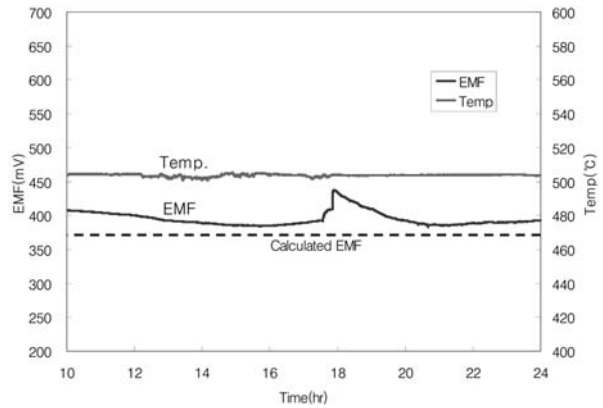


Fig. 7. EMF curve of sensor: (-)W | Zn, ZnF₂ | CaF₂ | Pb, PbF₂ | W(+).

전지: (-) W | Zn, ZnF₂ | CaF₂ | Al-Sn, AlF₃ | W(+)

진술한 기준 전극들은 실제 Al 농도 측정에 사용할 경우 1 V 이상의 매우 큰 기전력값을 나타내기 때문에 오차 범위가 커질 수 있다. 이러한 큰 기전력값을 줄이기 위해 본 실험에서는 Al 합금과 AlF₃를 기준전극으로 사용하는 것을 고려하였다.

Fig. 8은 Al-Sn 합금의 상태도를 나타낸 것이다.¹⁶⁾ 상태도에서 보듯이 실험 온도인 460~550°C에서 고상과 액상이 공존하는 영역이 존재하는 것을 알 수 있다. 이러한 영역에서 평형을 이루었을 경우 순수한 고상의 Al과 액상 alloy 중 Al의 활동도는 같으며 정의에 의해 1이 된다.

$$a_{Al(s)} = a_{Al(l)} = 1$$

그러므로 기준전극을 Al합금, AlF₃로 사용하였을 경우에도 앞서의 기준전극들과 같은 식으로 불소포텐셜을 구할 수 있다.

Al-Bi 합금의 경우 Cell에 Al과 Bi를 충전하였을 때 실험 온도에서 Al이 거의 용해되지 않아 실험이 불가능하

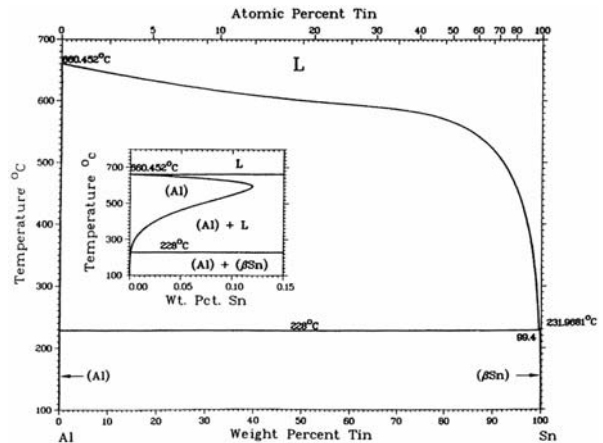


Fig. 8. Phase diagram of Al-Sn binary alloy.

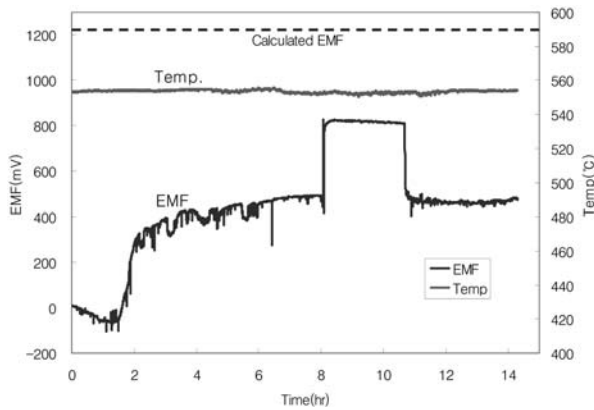


Fig. 9. EMF curve of sensor: (-)W | Zn, ZnF₂ | CaF₂ | Al-Sn, AlF₃ | W(+).

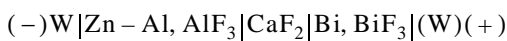
었다. 이에 Al-Sn 합금의 경우 Al 1.4979 g과 Sn 3.4968 g 을 넣어 진공처리를 한 앰플을 제작하여 800°C에서 용 용, 급냉하여 합금을 제조하였다. 제조된 Al-Sn 합금 2.1083 g과 불화물 AlF₃ powder 0.1743 g을 CaF₂ 고체 전해 질 안에 혼합하여 충전한 후 센서를 제작하였고, 순수한 용융아연 melt의 온도를 550°C가 되도록 유지한 다음 센서를 침적하여 발생하는 기전력값을 측정하였다.

Fig. 9는 기준전극으로 Al-Sn 합금, AlF₃를 사용한 센서에서 측정된 기전력값을 나타내었다. 기준전극으로 Al-Sn, AlF₃를 사용하였을 경우에는 이론 기전력값과 측정 기전력값이 일치하지 않았다. 이는 Al-Sn이 완전 용융되어 합금이 되었으나 550°C영역에서 고상과 액상으로 분리되었을 때 평형에 도달하는 시간이 오래 걸리는 것으로 사료된다.

Zn, ZnF₂의 경우 측정 기전력 값이 이론 기전력값과 일치하여 작동성은 높았지만 평형 기전력값이 ±5 mV로 오차가 커서 안정성이 좋지 않았다. Bi, BiF₃의 경우에는 측정 기전력 값이 이론 기전력값과 일치하여 작동성이 높았고 평형 기전력값이 ±1 mV 이내의 오차를 보여 안정성 또한 높았다. 그 외의 기준 전극들은 증기압이나 상평형 등의 원인으로 작동성과 안정성이 만족스럽지 못하였다. 따라서 CaF₂ 고체 전해질을 이용한 알루미늄 센서의 참조극으로서는 Bi, BiF₃가 가장 적합한 것으로 사료된다.

4.3 Bi/BiF₃ 기준전극 센서를 이용한 Al 농도 측정

용융아연중의 알루미늄 농도를 측정하기 위하여 본 연구의 실험결과에 의해서 Bi+BiF₃를 기준전극으로 하여 Al농도 측정센서를 제작하였다. 이때 구성된 Al 센서의 불소농담전지는 다음과 같다.



본 연구에서 제작한 Al 농도센서를 이용하여 용융 Zn-Al에서 센서의 기전력을 측정하고 Al 농도를 분석하여 농도센서로서의 작동성을 검토하였다. 흑연도가니에서 약 6.5 kg의 아연을 용해하고 99.99%의 순수한 알루미늄 shot을 넣고 충분히 교반시키어 Zn-Al 용액을 제조하였다. 기전력 측정 센서를 용융된 Zn-Al 용액에 침지하기 전에 용해로 Lid 내에 넣은 후 Zn-Al 용액 상부에서 약 15분 정도 예열을 한 후 센서를 Zn-Al 용액중에 서서히 침지시키어 급격한 열충격에 의해서 센서가 파손되지 않도록 하였다. Zn-Al 용액에 센서를 침지한 후, 센서를 상, 하, 좌, 우로 천천히 흔들어 용융된 Zn-Al 용액이 외부 석영관의 가공된 홀 내부로 잘 유입될 수 있도록 하였다. Zn-Al 용액 온도는 460±5°C가 되도록 유지하였으며, K-Type 열전대로 연속적으로 측정하고 기록하였다.

Fig. 10과 Fig. 11은 용융아연 중 알루미늄 농도 변화에 따른 센서의 기전력값의 변화를 아연용액중 알루미늄의 분석결과와 함께 나타낸다. Fig. 10과 Fig. 11에서 보

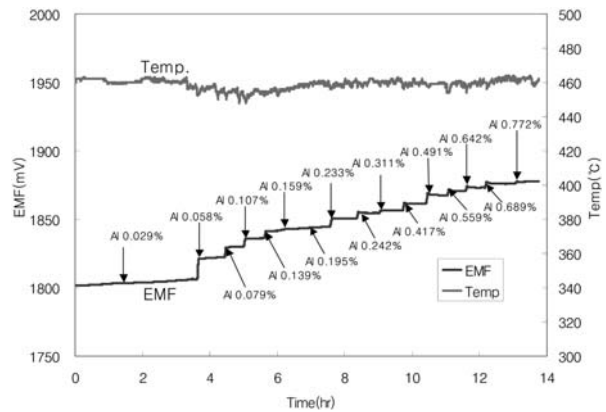


Fig. 10. Variation of EMF from Al sensor with Al concentration in molten Zn-Al alloy: (-)W | Zn-Al, AlF₃ | CaF₂ | Bi, BiF₃ | W(+)

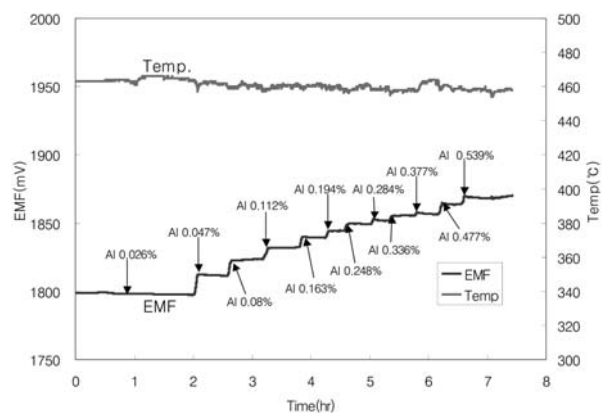


Fig. 11. Variation of EMF from Al sensor with Al concentration in molten Zn-Al alloy: (-)W | Zn-Al, AlF₃ | CaF₂ | Bi, BiF₃ | W(+)

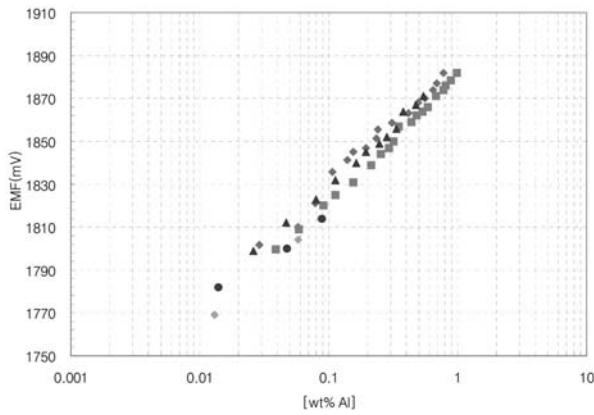


Fig. 12. Relationship between EMF and Al concentration in molten Zn-Al alloy: (-)W | Zn-Al, AlF₃ | CaF₂ | Bi, BiF₃ | W(+) at 460±5°C.

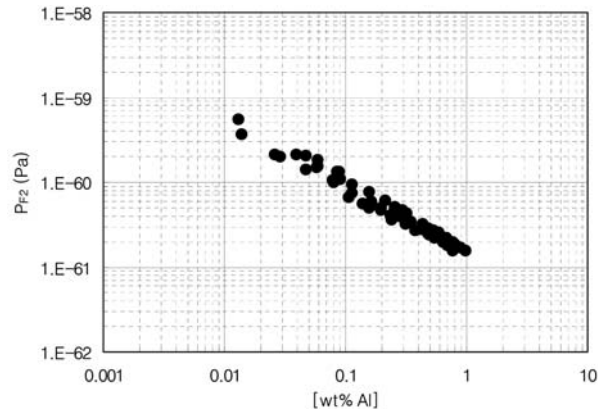


Fig. 13. Relationship between EMF and Al concentration in molten Zn-Al alloy: (-)W | Zn-Al, AlF₃ | CaF₂ | Bi, BiF₃ | W(+) at 460±5°C.

면 일정한 온도로 유지되어 있는 Zn-Al melt에 Al 센서를 침적한 후 일정시간이 경과하면 평형 기전력값이 나타나고 여기에 일정한 알루미늄 shot을 첨가, 교반하면 평형상태이던 기전력값이 급격히 증가하면서 빠르게 평형 기전력값에 도달하므로, 본 연구에서 제작한 센서의 응답성과 안정성이 매우 좋음을 알 수 있다. 일정한 알루미늄의 농도에 대해서 센서의 평형 기전력값의 편차는 ±1 mV로 매우 안정하게 유지되었다.

Fig. 12는 Bi+BiF₃를 기준전극으로 한 알루미늄 농도 센서에서 측정된 용융아연 도금욕중의 알루미늄 농도 변화에 따른 기전력값과의 관계에 대한 결과를 나타낸다. Fig. 12에서 보면 알루미늄 농도와 센서의 기전력값은 양호한 상관관계를 나타내고 있음을 알 수 있으며, 최소자승 회귀분석법을 이용하여 다음과 같은 관계식을 도출하였다. Zn-Al melt에서 알루미늄의 농도가 로그함수로 증가할수록 기전력값은 직선적으로 증가함을 알 수 있다.

$$E/mV = 57.515 \log[\text{wt}\% \text{Al}] + 1883.3 \quad R = 0.9717$$

$$0.013 \leq [\text{wt}\% \text{Al}] \leq 0.984$$

따라서 이 관계식을 이용하면, 본 연구의 알루미늄 센서로부터의 기전력을 측정함으로써 용융아연중 알루미늄의 농도를 산출할 수 있다.

Zn-Al melt에 일정한 양의 알루미늄의 농도를 계속 첨가하여 약 0.7 wt% 이상이 되면 알루미늄 농도의 증가에 따라 급격히 증가하던 기전력값의 변동폭이 점차로 작아지는 경향을 보였다. 또한 Zn-Al melt의 농도가 0.1 wt% 이하와 0.3 wt% 이상에서는 알루미늄 센서의 평형 기전력값의 편차는 ±5 mV를 보이지만 0.1~0.3 wt%에서는 약 ±15 mV의 평형 기전력값의 편차를 나타내었다.

4.4 용융아연중 불소포텐셜

본 연구에서의 Al 센서를 이용한 기전력 측정결과로부터 용융아연중 불소포텐셜을 계산할 수 있다. 본 연구에서 기준전극을 Bi+BiF₃의 평형을 이용한 경우, 기준전극의 불소포텐셜은 다음 평형식에 의하여 계산될 수 있다.¹⁷⁾



$$\Delta G^\circ(\text{BiF}_3)/\text{Jmol}^{-1} = -908,750 + 236.7 \text{ T/K}$$

$$= -RT \ln \frac{1}{P_{\text{F}_2(\text{II})}^2} \quad (5)$$

(4)식과 (5)식에 의해 P_{F₂(II)}을 구할 수 있으며, 측정극의 P_{F₂(I)}는 기전력 측정값 E를 이용하여 식 (3)으로부터 구할 수 있다. 계산한 용융 Zn-Al melt에서의 불소포텐셜을 Fig. 13에 나타낸다. 불소포텐셜과 알루미늄 농도의 로그함수값들은 직선적인 상관관계를 나타내었다. 본 연구에서의 알루미늄 농도범위에서 측정된 불소포텐셜은 10⁻⁶⁰~10⁻⁶¹ Pa 정도의 크기를 나타내고 있으며, Matsubara 등의 결과¹³⁾에서 보고된 10⁻⁵⁷~10⁻⁵⁸ Pa의 값과 유사하였다.

5. 결 론

용융아연 도금욕 중의 알루미늄의 농도를 실시간으로 측정하기 위한 CaF₂ 고체전해질을 이용한 기전력법을 적용 센서의 개발에 대한 기초적 검토로서 일정한 온도의 용융아연 melt에서 불소포텐셜을 측정하여 기준전극 종류에 따른 CaF₂ 고체전해질 센서의 작동성 및 안정성을 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 순수한 용융아연 melt에서 Bi, Zn, Sn, Cd, Pb 금

속, Al-Sn 합금과 그 불화물로 구성되는 기준전극으로 제작한 CaF_2 고체 전해질 센서의 작동성과 안정성을 검토하였다. 그 중 Bi+BiF₃을 사용한 경우 가장 안정한 기전력값을 나타내었으며, 센서의 작동성과 안정성이 양호하여 용융아연 도금욕중의 알루미늄 농도 측정용 센서의 기준전극으로 적합하였다.

2. Bi와 BiF₃를 기준전극으로 한 알루미늄 농도센서를 제작하여 기전력을 측정 한 결과 Zn-Al melt의 알루미늄의 농도변화에 따른 기전력값이 급격히 증가하며 빠르게 평형 기전력값에 도달하여 알루미늄 농도 센서로서의 응답성이 상당히 우수한 것으로 평가되었다.

3. Zn-Al melt중의 알루미늄의 농도가 로그함수로 증가함에 따라 CaF_2 농도센서의 기전력값은 직선적으로 증가하는 경향을 나타내었으며, 최소자승 회귀분석법을 사용하여 알루미늄 농도변화와 기전력값의 상관관계식을 아래와 같이 도출하였다.

$$E/mV = 57.515 \log[\text{wt}\% \text{Al}] + 1883.3 \quad R=0.9717$$

$$0.013 \leq [\text{wt}\% \text{Al}] \leq 0.984$$

4. 본 연구에서 개발한 용융아연 도금욕중의 알루미늄 농도센서의 기전력값으로부터 용융아연중의 불소포텐셜을 도출하였으며, 알루미늄 농도의 로그함수 증가에 대하여 감소하는 경향을 나타내었다. 또한 본 연구의 알루미늄 농도범위에서 불소포텐셜은 $10^{-60} \sim 10^{-61}$ Pa의 크기를 나타내었다.

참 고 문 헌

- H. Yamaguchi and T. Hisamatu, *Tetsu-to-Hagane*, **59**, 131 (1973).
- T. Ikeda, H. Okada, Y. Suemune and K. Kawaguchi, *CAMP-ISIJ*, **4**, 663 (1991).
- T. Nakamori, T. Toki and K. Abe, *CAMP-ISIJ*, **3**, 1567 (1990).
- K. Kiukkola and C. Wagner, *J. Electrochem. Soc.*, **104**(6), 397 (1957).
- B. C. H. Steele and C. B. Alcock, *Trans. Met. Soc. AIME*, **233**, 1359 (1965).
- C. B. Alcock and Baozhen Li, *Solid State Ionic*, **39**, 245 (1990).
- K. Goto; *Tetsu-to-Hagane*, **62**, 1265 (1976).
- S. Yamaguchi, N. Fukatsu, H. Kimura, J. Ueda, Y. Iguchi and T. Ohashi, *CAMP-ISIJ*, **4**, 669 (1991).
- H. Kimura, J. Ueda, M. Kawamura, S. Yamaguchi and N. Fukatsu, *Materia Japan*, **34**, 492 (1995).
- H. Schmalzried, *Z. Phys. Chem. N.F.*, **38**, 870 (1963).
- I. Katayama, S. Matsushima and Z. Kozuka, *Mat. Trans., JIM*, **31**(9), 789 (1990).
- I. Katayama, S. Matsushima and Z. Kozuka, *Mat. Trans., JIM*, **32**(10), 943 (1991).
- S. Matsubara, T. Tsutae, K. Nakamoto, I. Katayama, and T. Iida, *Mat. Trans., JIM*, **36**(10), 1225 (1995).
- I. Katayama, A. Iseda, N. Kemori and Z. Kozuka, *Mat. Trans. JIM*, **23**, 556 (1982).
- I. Katayama and T. Iida, *ISIJ International*, **35**(5), 512 (1995).
- T. B. Massalski, H. Okamoto, P. R. Subramanian and L. Kacprzak, *Binary Alloy Phase Diagram*, 2nd Ed., ASM International, Materials Park, OH, 215 (1990).
- I. Barin, *Thermochemical Data of Pure Substance*, VCH Verlags Gesel m.b.H., Weinheim (1989).

- H. Yamaguchi and T. Hisamatu, *Tetsu-to-Hagane*, **59**, 131