

CaF₂ 기전력법에 의한 용융아연 중 알루미늄 농도의 측정

박진성 · 김항수 · 정우광[†] · I. Katayama* · 김종상

국민대학교 공과대학 금속재료공학부

*오사카대학 대학원 공학연구과 Material 응용공학 전공

**포항종합제철 기술연구소 광양연구그룹

(2000년 6월 17일 접수 : 2000년 7월 26일 채택)

Measurement of Al Concentration in Liquid Zinc by E.M.F Method with CaF₂

Jin Sung Park, Hang Soo Kim, Woo-Gwang Jung[†], I. Katayama* and Jong Sang Kim**

School of Metallurgical and Materials Engineering, Kookmin University, Seoul 136-702, Korea

*Graduate School of Osaka University, Fac. Engineering,

Dept. Materials Science and Processing, Suita, Osaka, 5650871, Japan

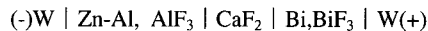
**POSCO Technical Research Laboratories, Kwangyang Rolling Products Research Group,

Kwangyang-Shi, Cheonnam, 545-090, Korea

(Received 17 June, 2000 : Accepted 26 July, 2000)

초 록

용융아연 도금 강판 제조시 용융아연 도금 bath중의 알루미늄의 농도를 조절하는 것은 매우 중요하다. 본 연구의 목적은 용융아연 도금욕 중 알루미늄 농도를 신속하게 측정할 수 있는 센서 개발을 위한 기초 data를 제공하는 것이다. CaF₂ 고체전해질과 3가지 종류의 참조극을 사용하여 460°C~500°C의 순수한 용융아연 bath에서 불소포텐셜을 측정하였다. 용융 아연중 알루미늄의 농도를 측정하기 위하여 다음과 같은 불소 이온 농도전지 센서를 구성하였다.



알루미늄의 농도가 0.984 wt%이하인 Zn-Al bath의 온도를 460 ± 10°C로 유지하고 상기의 알루미늄 농도 센서를 이용하여 기전력을 측정하였다. 측정된 기전력 값으로부터 최소 자승 회귀분석법을 이용하여, 다음과 같은 알루미늄 농도와 기전력과의 관계식을 얻었다.

$$E/mV = 56.795 \log [\%Al] + 1881.7 \quad R = 0.9704$$

$$0.026 \text{ wt}\% \leq [\%Al] \leq 0.984 \text{ wt}\%$$

Abstract : The control of dissolved aluminum concentration in the hot dip zinc galvanizing bath is greatly important in producing galvanized steel sheets. The purpose of present study is to provide basic data for measurement of the aluminum concentration in site in hot dip zinc bath at the temperature of 460°C~500°C using CaF₂ solid electrolyte sensor with three kinds of reference electrode. Good workability and stability of the sensor were confirmed with the Bi + BiF₃ reference electrode from the emf measurement. In order to measure the aluminum concentration in Zn-Al bath, the galvanic cell of fluorine ion was constructed with CaF₂ solid electrolyte as follows;



The emf measurement was made at the temperature of 460 ± 10°C in the Zn-Al bath. The following relationship between aluminum concentration and emf was obtained by the least square regression analysis;

$$E/mV = 56.795 \log [\%Al] + 1881.7 \quad R = 0.9704$$

$$0.026 \text{ wt}\% \leq [\%Al] \leq 0.984 \text{ wt}\%$$

Key words : Hot dip zinc galvanizing, Aluminum concentration, Solid electrolyte, CaF₂, Fluorine potential, Reference electrode, Emf

1. 서 론

용융아연 도금 강판은 표면처리 강판의 전체 생산량에서 높

은 점유율을 가지며, 자동차, 가전, 건축자재의 분야에서 널리 이용되고 있는 중요한 소재이며 최근에 그 생산량이 점차 증가하고 있다. 용융아연 도금 강판은 도금 후 열처리에 의해 철과 아연의 합금화 처리를 실시하는 합금화 용융아연 도금 강판과 열처리를 하지 않는 용융아연 도금 강판의 2가지로 대별할 수

[†]E-mail : wgjung@kookmin.ac.kr

있다. 합금화 용융강판의 경우 주요 수요자 중의 하나인 자동차 회사로부터 도금피막과 기저금속과의 밀착성, 가공성 및 도장성에 대한 요구가 점점 엄격해지고 있는 추세이다. 합금화 용융아연 도금 강판의 제조시 도금욕 중의 알루미늄 농도가 Fe와 Zn의 합금화 거동에 큰 영향을 미치어 제품의 품질을 좌우하기 때문에 도금욕 중 알루미늄 농도의 신속한 측정과 제어가 중요하다.^{1,3)} 일반적인 용융아연 도금욕 중 알루미늄 농도 분석방법은 형광발광 X-ray 분석법(fluorescence X-ray method)으로서 시료 채취에서부터 분석 시간까지 시간이 많이 소요되며, 용해 알루미늄 농도를 직접 측정할 수 없다. 따라서 용융아연 중 용해 알루미늄의 농도를 현장에서 직접 측정할 수 있는 신속한 측정법이 요구되어지고 있다.⁴⁾

현재 용융아연 중 알루미늄의 농도를 측정하기 위한 센서로서 상용화되어 있는 것은 composite형으로 이것은 용융염과 β - Al_2O_3 고체전해질을 사용한 것이다.^{5,6)} 그러나 이 composite형 알루미늄 센서는 흡습성이 강한 용융염을 사용하여 취급이 까다롭고, 고가의 β - Al_2O_3 를 사용하며, 용융염이 측정 중에 계속 소모되어 수명이 길지 못한 단점이 있다.

본 연구에서는 기존의 composite형 알루미늄 센서의 수명이 길지 못한 단점을 극복하기 위하여 고체전해질을 이용하였다. 고체전해질로서는 불소이온 전도체인 형석(CaF_2) 단결정을 사용하였다. 먼저 CaF_2 단결정의 용융아연 도금욕 온도에서 고체전해질로서의 작동성을 검토하기 위하여 참조극으로서 $Bi+BiF_3$, $Zn+ZnF_2$, $In+InF_3$ 를 사용하여 용융아연 중 불소포텐셜 측정용 센서를 제작하여 기전력을 측정하고 참조극의 종류에 따른 센서의 안정성 및 작동성을 검토하였다. 다음으로 안정성이 높은 참조극을 선정, 불소이온 농담전지를 구성하여 용융아연 도금욕 중의 알루미늄의 농도 변화에 대한 기전력을 측정하고, 그 응답성을 검토하였다. 그리고 용융아연 중 알루미늄 농도와 기전력과의 상관성을 도출하였다.

2. 실험

2.1. 용융아연 중 불소포텐셜 측정 센서의 구조

그림 1은 용융아연 중 불소포텐셜을 측정하기 위해 본 연구에서 고안한 센서의 구조를 나타낸다. 센서의 외관은 석영관(Quartz tube)으로 하였고, 고체전해질은 CaF_2 (형석) 단결정(외경 10 mm, 길이 20 mm)을 치과용 드릴로 도가니형태(내경 7 mm, 깊이 18 mm)로 가공하여 사용하였다.^{7,9)} 가공된 CaF_2 (형석) 도가니 안에 금속과 불화물의 혼합비를 중량비로 약 13:1정도가 되도록 한 다음 이를 혼합하여 충전하였다.

본 연구에 사용된 참조극 물질은 표 1에 나타내었고 99.99% 이상의 순도를 가진 금속과 불화물을 사용하였다. 참조극과 측정극의 lead선은 텅스텐 Wire(직경 0.5 mm, 순도 99.9%)를 사용하였으며, 텅스텐은 600°C 이하의 용융 금속과 반응성이 없는 매우 안정한 재료로 알려져 있다.^{10,11)}

금속과 불화물이 혼합 충전되어 있는 CaF_2 (형석) 고체전해질

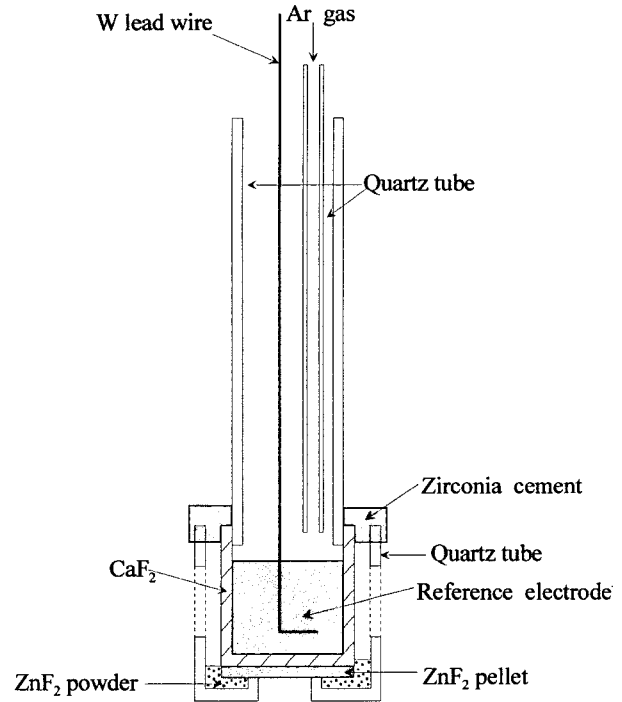


Fig. 1. Schematic diagram of fluorine potential sensor.

상부와 석영관(외경 8 mm, 내경 6 mm)을 지르코니아 시멘트(Zirconia Cement)로 접합한 후 충분히 건조하였다. CaF_2 외부의 측정극용 ZnF_2 는 Press를 이용하여 약 5000 psi의 압력을 가하여 Pellet 형태로 성형하였다. 성형된 Zn Pellet(약 0.25g)을 CaF_2 (형석) 고체전해질 하부에 밀착시키기 위해 외부 석영관(외경 15 mm, 길이 12 mm)을 가공하여 지르코니아 시멘트로 고정하였고 외부 석영관과 CaF_2 고체전해질 사이에 소량의 ZnF_2 분말을 충전하였다. 가공된 외부 석영관에 용융된 아연이 CaF_2 고체전해질과 Pellet에 잘 유입될 수 있도록 외측 양쪽에 직경 약 10 mm의 Hole과 하부에 약 8 mm의 Hole을 가공하여 만들었다.

2.2. 용융아연 중 알루미늄 농도 측정 센서의 구조

알루미늄의 농도 측정 센서의 모든 구조와 외관은 그림 1의 불소포텐셜 측정용 센서와 동일하며 참조극으로는 $Bi+BiF_3$ 를 중량비로 약 13:1로 혼합하였고, 가공한 CaF_2 고체전해질 도가니 안에 충전하였다. CaF_2 고체전해질 하부에는 ZnF_2 Pellet 대신에 AlF_3 (약 0.23g) Pellet을 제작하여 가공된 외부 석영관 안에 넣고 지르코니아 시멘트(Zirconia Cement)로 접합 고정하였으며 외부 석영관과 CaF_2 고체전해질 사이에는 소량의 AlF_3 분말을 충전하였다. 사진 1의 (a)는 CaF_2 내에 금속과 불화물 혼합분말을 채워 상부에 석영관을 접합한 사진이며, (b)는 외부 석영관을 부착하여 완성한 알루미늄 농도 센서를 나타낸다.

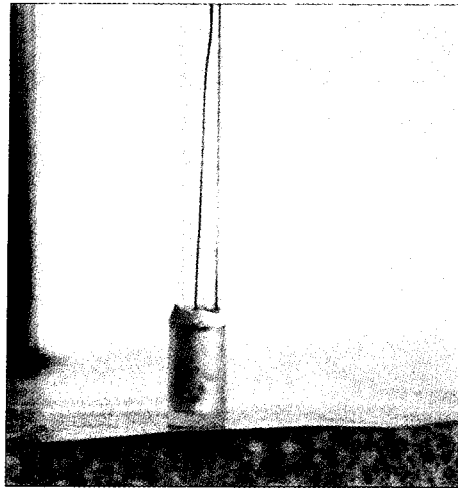
2.3. 실험 순서

그림 2는 용융아연 중 불소포텐셜을 측정하기 위해 사용한 실험장치에 대한 모식도를 나타내었다. 용융아연 중 알루미늄의 농도를 측정할 때에는 그림 2의 Zn melt 대신 알루미늄을 첨가한 Zn-Al melt를 사용하였고, Pellet 역시 ZnF_2 Pellet 대신에 AlF_3 Pellet을 Press로 성형, 제작하여 사용하였다.

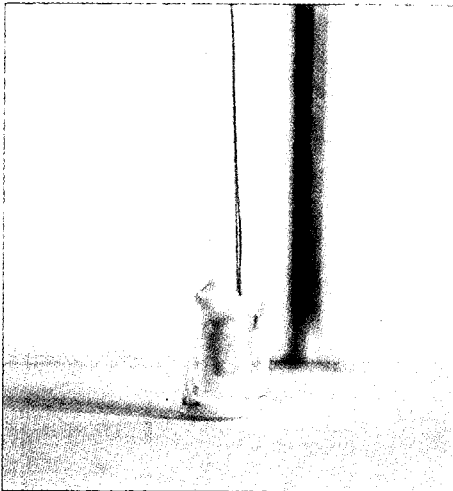
Kanthal 용해로 내의 흑연도가니(외경 110 mm, 내경 90 mm, 높이 180 mm)에서 순수한 아연 ingot 약 6.7 kg을 Ar

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

Material	Purity/wt%	Particle size/mesh
Bi	99.9%	4~30 mesh
Zn	99.9%	ingot
In	99.99%	ingot
BiF_3	99.9%	-325 mesh
ZnF_2	99.9%	-325 mesh
InF_3	99.9%	-325 mesh



(a) CaF₂ and upper quartz tube.



(b) Completed sensor.

Photo 1. Al concentration sensor for Zn galvanizing bath.

분위기에서 용융시킨 후 99.99%의 순수한 알루미늄 shot을 넣고 충분히 교반시켜 Zn-Al bath를 만들었다.로의 온도는 PID 자동온도 조절기를 이용하여 목표온도로 ±5°C 오차범위 내로 조절하였다.

실험 중에는 흑연도가니와 Zn-Al bath (또는 순수한 Zn bath)의 산화를 방지하기 위해서 99.99%의 고순도 Ar 가스를 계속 흘리어 산화를 최대한 억제하였다. 또한 CaF₂ 내의 기준극의 산화를 방지하기 위하여 센서내부에도 외경 4 mm의 석영관을 통하여 순수한 Ar 가스를 계속 흘렸다. 그림 1과 2의 기전력 측정용 센서와 전지를 구성하기 위한 텅스텐 전극(측정극)을 용융 Zn-Al (또는 순수한 Zn) bath에 충분한 깊이로 침지시키고 센서로부터 발생하는 기전력을 측정하였다.

센서를 용융된 Zn-Al (또는 순수한 Zn) bath에 침지할 때에는 센서를 용해로 Lid 내에 넣은 후 Zn-Al melt 상부에서 약 15분 정도 예열을 한 후 센서를 Zn-Al (또는 순수한 Zn) bath에 서서히 침지시켜 급격한 열충격에 의해서 센서가 파손되지 않도록 하였다. Zn-Al bath(또는 순수한 Zn)에 센서를 침지한 후, 센서를 상, 하, 좌, 우로 천천히 흔들어 용융된 Zn-Al(또는 순수한 Zn) melt가 가공된 외부 석영관 안으로 잘 유입될 수 있도록 하였다. Zn-Al(또는 순수한 Zn) bath의 온도는 K-Type 열전대로 연속적으로 측정하고 기록하였다.

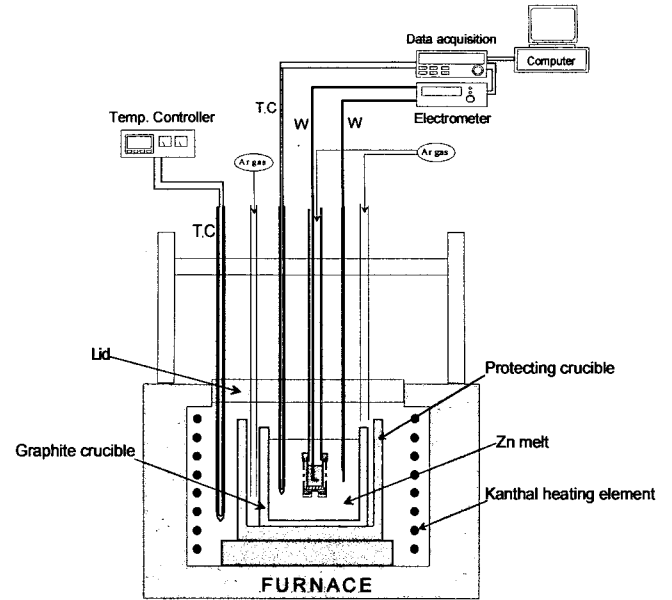


Fig. 2. Experimental apparatus for fluorine potential sensor.

2.4. 센서의 기전력 측정과 알루미늄 농도분석

용융 Zn-Al(또는 순수한 Zn) bath에 센서를 침지한 후 약 30분 정도 경과한 다음 센서내 CaF₂ 도가니 안의 금속과 불화물을 lead wire로 충분히 교반시킨후 기전력을 측정하였다. 기전력(electromotive force) 측정은 electrometer(HE-104, Hokuto Denko Co., 내부 Impedance 100GΩ)을 사용하여 측정하였고, 측정된 기전력은 HP Data Logger (HP 34970A, Hewlett Packard)를 사용하여 10초 간격으로 Zn-Al (또는 순수한 Zn) melt의 온도 측정값과 함께 기록하였다.

센서의 기전력이 평형값에 도달한 후 석영관 (외경 8 mm, 내경 6 mm)에 흡입주사기를 연결하여 아연 중 알루미늄 분석에 필요한 적정량 양의 시료를 채취하였다.

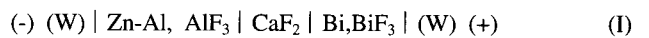
Zn-Al 시료를 채취한 후에는 알루미늄의 농도를 변화시키기 위하여 용융아연 melt에 Al shot을 첨가하여 충분히 교반 후 기전력을 측정하였다.

채취한 시료는 I.C.P 분광분석법(Inductively Coupled Plasma spectrometry)으로 아연 중 알루미늄의 농도를 분석하였다.¹¹⁾

3. 결과 및 고찰

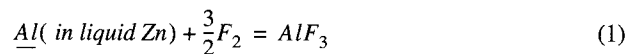
3.1. 알루미늄 농도 측정 원리

알루미늄 농도 센서는 CaF₂ 고체전해질을 이용하여 다음과 같은 불소 농담전지로 구성된다.



여기서 Bi, BiF₃는 참조극으로서 Bi와 BiF₃의 평형에 의하여 불소포텐셜이 고정된다.

한편 용융아연 도금욕 중 알루미늄과 AlF₃는 다음과 같은 평형을 이룬다.



AlF₃의 표준 생성 깃스자유에너지(ΔG°)¹²⁾는 다음과 같이 나타내어진다.

$$\Delta G_{AlF_3}^o = -RT \ln \frac{a_{AlF_3}}{a_{Al} \cdot P_{F_2}^{\frac{3}{2}}} \quad (2)$$

$a_{AlF_3} = 1$ 이며, (2)를 P_{F_2} 에 대해서 정리하여 기전력의 식, 의 $P_{F_2}(I)$ 에 대입하면 다음과 같은 관계를 얻을 수 있다.

$$E = \frac{RT}{3F} \ln a_{Al} - \frac{\Delta G_{AlF_3}^o}{3F} + \frac{RT}{2F} \ln P_{F_2}(II) \quad (3)$$

용융아연 중 알루미늄의 농도가 작으므로 Henry의 법칙이 성립한다고 가정하면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$E = \frac{2.303RT}{3F} \log[\%Al] + const. \quad (4)$$

그러므로 센서의 기전력 측정값으로부터 용융아연 도금욕 중 알루미늄의 농도를 구할 수 있다.

3.2. 참조극에 따른 센서의 작동성

3가지 종류의 참조극을 사용하여 순수한 용융 Zn bath의 온도를 일정하게 유지한 상태에서 불소포텐셜 측정용 센서를 제작, 불소 농담전지를 구성하여 센서에서 발생하는 기전력을 측정, 센서의 작동성과 안정성을 검토하였다. 표 2는 본 연구에서 사용된 참조극의 표준생성 깃스자유에너지(ΔG^o)를 나타내었다.¹²⁾

3.2.1. (-)W | Zn, ZnF₂ | CaF₂ | Zn, ZnF₂ | W(+)

순수한 Zn ingot(용점 420°C) 약 1.502g과 불화물인 ZnF₂ 분말 0.11g을 CaF₂ 고체전해질 안에 혼합하여 충전한 후 센서를 제작하였고, 순수한 용융 아연 bath의 온도를 500°C가 되도록 유지한 다음 센서를 침적하여 발생하는 기전력을 측정하였다. 그림 3과 4는 참조극 내의 금속과 불화물의 비율 약 13:1의 비율로 혼합하여 측정된 평형 기전력을 나타낸다. 그림 3에서 보면 센서를 순수한 Zn bath에 침적한 후 4시간 정도까지

Table 2. $\Delta G^{o(12)}$ for equilibria of metal and fluoride used in the present study.

Range(T/K)	Equilibrium equation	$\Delta G^o/J \cdot mol^{-1}$
298 ~ 1090	$Zn + F_2 = ZnF_2$	$-762,890 + 166.0 T/K$
298 ~ 922	$Bi + (3/2)F_2 = BiF_3$	$-908,750 + 236.7 T/K$
298 ~ 1445	$In + (3/2)F_2 = InF_3$	$-1,183,260 + 237.5 T/K$

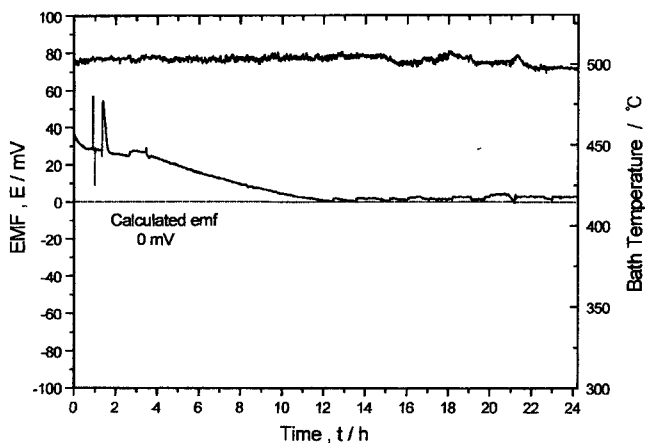


Fig. 3. Example of EMF curve of sensor : (-)W | Zn, ZnF₂ | CaF₂ | Zn, ZnF₂ | W(+)

큰 기전력의 변동을 일으키며 변화하고 있음을 알 수 있다. 그 이후에는 점차적으로 기전력이 안정되어짐을 알 수 있으며 센서 침적 후 약 11시간 정도 경과한 후에 평형 기전력에 도달하였고 평형상태에서 기전력의 편차는 ± 7 mV이내였으며, 계산 기전력값 0 mV와 비교적 잘 일치하였다. 그림 4에서 보면 센서를 순수한 Zn bath에 침적한 후 초기에 큰 폭의 변동이 있으나 시간이 경과함에 따라 점차적으로 기전력이 안정되어지며, 센서 침적 후 약 6시간 정도 경과한 후 계산 기전력값인 0 mV 부근에서 평형을 이루고 있다. Zn bath의 온도를 450°C~470°C로 유지한 상태에서 기전력을 측정할 경우에 기전력이 잘 안정되지 않았는데 이는 CaF₂ 고체전해질 내에 있는 금속 아연이 잘 용해되지 않았기 때문으로 확인되었다. 이러한 원인은 CaF₂ 내의 Zn 입자가 ZnF₂ 분말과 혼합되어 있어 열 전달이 용이하게 이루어지지 않은 것으로 사료된다. 또한 참조극 내의 순금속과 불화물의 중량비가 약 13:1의 비율이 아닌 9:1과 8:1의 비율로 혼합하여 실험한 결과 측정된 평형 기전력은 이론적으로 계산된 기전력값과 큰 차이를 나타내고, 평형 기전력 유지시간 역시 매우 짧았다.

3.2.2. (-)W | Zn, ZnF₂ | CaF₂ | In, InF₃ | W(+)

순수한 In lump(용점 157°C) 약 1.6g과 불화물인 InF₃ 분말 0.11g을 CaF₂ 고체전해질 안에 충전한 후 센서를 제작하여 기전력을 측정하였다. 순수한 용융 아연 bath의 온도를 460°C가 되도록 유지한 다음 센서를 순수한 Zn bath에 침적하여 기전력을 측정하였다. 그림 5는 본 불소농담전지 센서의 기전력 곡선

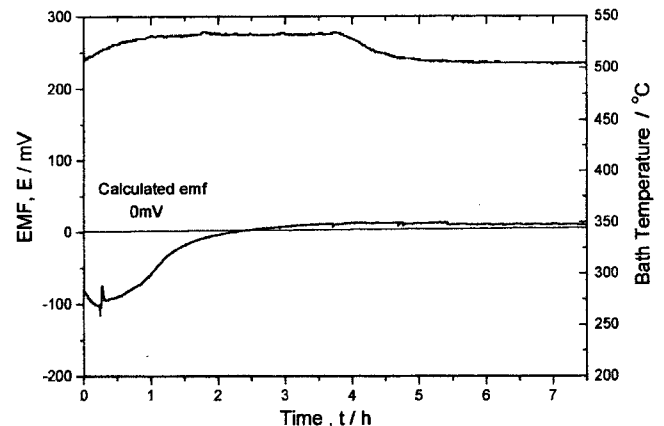


Fig. 4. Example of EMF curve of sensor : (-)W | Zn, ZnF₂ | CaF₂ | Zn, ZnF₂ | W(+).

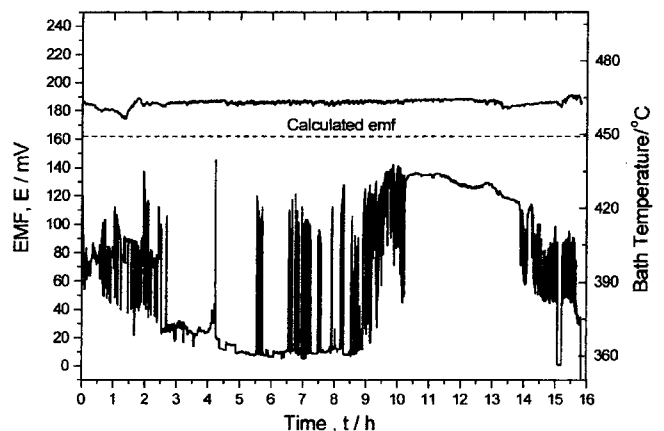


Fig. 5. Example of EMF curve of sensor : (-)W | Zn, ZnF₂ | CaF₂ | In, InF₃ | W(+).

을 나타낸다. 그림 5에서 보면 센서를 침적한 후 기전력이 상당히 심한 변동을 보였으며 시간이 경과하여도 기전력이 안정되지 않고 계속 매우 큰 폭의 기전력 변화를 일으키면서 평형 기전력은 나타나지 않았다. 또한 이론적으로 계산된 기전력값과 매우 큰 차이를 보인다. 따라서 In+InF₃는 용융아연 도금욕 중의 알루미늄 농도 측정 센서의 참조극으로 적용하기에 적합하지 못한 것으로 사료된다.

3.2.3. (-)W | Zn, ZnF₂ | CaF₂ | Bi, BiF₃ | W(+)

순수한 Bi shot(용점 272°C) 약 3.2g과 불화물인 BiF₃ 분말 약 0.28g을 CaF₂ 고체 전해질 안에 혼합하여 충전한 후 센서를 제작하여 기전력을 측정하였다. 순수한 용융 아연 bath의 온도를 500°C가 되도록 유지한 다음 센서를 침적하여 기전력을 측정하였다

그림 6은 본 불소농도전지 센서의 평형 기전력 곡선을 나타내었다. 그림 6에서 센서를 bath에 침적한 후 초기 기전력은 다른 참조극 (Zn+ZnF₂, In+InF₃)과 달리 큰 변동이 없이 시간이 경과함에 따라 서서히 평형 기전력에 도달함을 보인다. 또한 센서를 bath에 침적한 후 약 6시간 정도 지나면 측정되는 기전력이 이론적 기전력값과 ±3 mV 이내에서 잘 일치됨을 보이며 평형 상태에서의 기전력의 변동폭 또한 매우 작아 센서로서의 작동성과 안정성이 양호함을 알 수 있다. 측정 기전력이 평형에 도달하는 시간이 참조극으로 Zn+ZnF₂를 사용한 경우 보다 짧으며, 기전력 변화폭도 매우 작아 알루미늄 농도 센서의 참조극으로 사용하기에 적합함을 알 수 있다.

표 3은 참조극 종류에 따른 센서의 작동성과 안정성을 요약하여 나타낸다. 표 3에서 보면 참조극으로 Zn+ZnF₂를 사용하여 기전력을 측정한 결과 센서의 작동성은 좋으나 평형 기전력에 도달한 후 평형 상태의 기전력 변동폭이 ±7 mV로 불규칙함을 보인다. 참조극으로 In+InF₃를 사용한 경우 센서에서 측정되는 기전력은 매우 불안정하며 변동폭이 상당히 커 알루미늄 농도 측정용 센서로는 매우 적합하지 못하다. 그러나 참조극으로 Bi+BiF₃를 사용한 경우에 초기 기전력은 다른 참조극

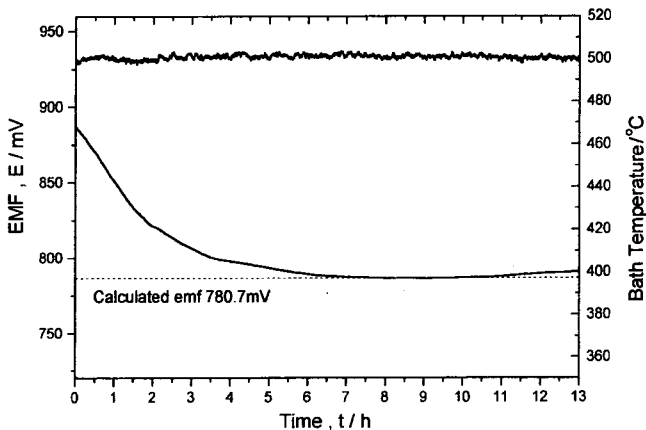


Fig. 6. Example of EMF curve of sensor : (-)W | Zn, ZnF₂ | CaF₂ | Bi, BiF₃ | W(+).

Table 3. Summary of sensor workability and stability to measure fluorine potential in pure Zinc bath.

Reference electrode	Workability	Stability
Zn+ZnF ₂	△	△
In+InF ₃	×	×
Bi+BiF ₃	○	○

○ : GOOD △ : NORMAL × : BAD

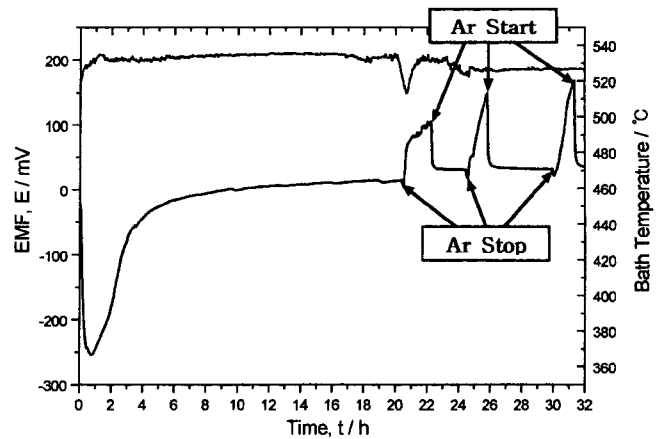


Fig. 7. Effect of the stop and start of Ar gas supply on the EMF of reference electrode : (-)W | Zn, ZnF₂ | CaF₂ | Zn, ZnF₂ | W(+).

(Zn+ZnF₂, In+InF₃)과 달리 큰 변동이 없이 시간이 경과함에 따라 서서히 평형 기전력에 도달함을 보인다. 또한 평형 기전력에 도달하는 시간이 센서를 침적한 후 6시간 정도로 다른 참조극 (Zn+ZnF₂ 사용시 평형 기전력 도달시간 11시간)보다 빠르며 센서에서 측정되는 평형 기전력의 변동폭은 ±3 mV로 작동성과 응답성이 매우 우수하다. 따라서 Bi+BiF₃가 본 연구에서 검토한 3가지 참조극 중에서 가장 적합한 것으로 사료된다.

3.3. 평형 기전력에 미치는 참조극내의 Ar 가스의 영향

본 연구에서는 기전력 측정 중 센서 내부의 용융금속의 산화를 방지하기 위한 목적으로 Ar 가스를 사용하였다. 평형 기전력에 도달된 상태에서 Ar 가스의 영향에 따른 평형 기전력의 변화를 알아보기 위하여 참조극으로 Zn+ZnF₂를 사용하여 센서 내에 인입되는 Ar 가스를 평형상태에서 중단과 공급을 반복하였을 때의 기전력 변화를 그림 7에 나타내었다.

그림 7에서 보면 기전력이 평형상태에 도달한 후 센서로 인입되는 Ar 가스를 중단시키면 기전력이 급격하게 증가함을 나타낸다. 또한 Ar 가스를 다시 센서 내로 인입하면 상승된 기전력이 신속하게 초기 기전력 부근으로 회복되어 평형을 이루고 있음을 알 수 있다. 이러한 Ar 가스의 공급중단에 따른 기전력의 변화에 대한 원인은 아직 확실하게 규명되어있지 않다. 그러나 CaF₂는 수분과 반응하면 다음과 같은 반응에 의하여 CaO가 생성되는 것으로 알려져 있다.



또한 산소와 반응할 경우 다음과 같은 반응이 예상된다.



Ar 가스 공급이 중단되었을 경우 이러한 반응이 실제로 진행되는지 여부는 현재로서는 확인할 수 없으나, 어떠한 형태로든 불소포텐셜에 영향을 미쳐 기전력을 변화시키는 것으로 추정된다.

3.4. 기전력의 온도 의존성

참조극으로서 Bi와 BiF₃를 사용하였을 때, 순수한 용융 Zn bath의 온도에 따른 기전력 곡선의 변화를 그림 8에 나타내었으며, 그림 9는 온도에 따른 평형 기전력의 변화를 정리하여 나타내었다. 그림 8에서 보면 Zn bath의 온도를 500°C에서

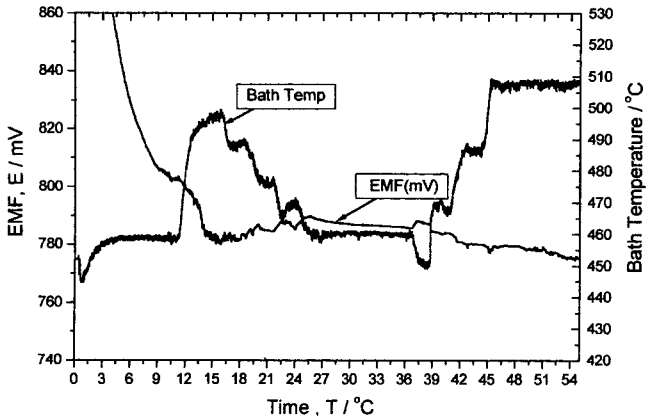


Fig. 8. Variation of the EMF from Al sensor in Zn bath with Temperature : (-)W | Zn, ZnF₂ | CaF₂ | Bi, BiF₃ | W(+).

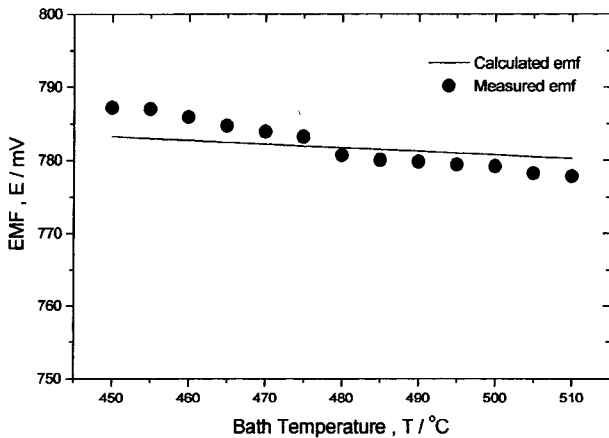


Fig. 9. Temperature dependence of the EMF from Al Sensor in Zn bath : (-)W | Zn, ZnF₂ | CaF₂ | Bi, BiF₃ | W(+).

460°C로 변화시킴에 따라 평형 기전력이 서서히 증가함을 보이며, 이와 반대로 Zn bath의 온도가 510°C까지 순차적으로 상승함에 따라 측정되는 평형 기전력이 감소하고 있음을 알 수 있다.

그림 9에서 보면 측정된 기전력은 용융 Zn bath의 온도에 따라 변화하는 것을 알 수 있으며, 본 실험에서 측정한 기전력과 각 온도에서 이론적으로 계산된 기전력이 잘 일치함을 알 수 있다.

3.5. 용융아연 중 알루미늄 농도 측정

3.5.1. 알루미늄의 농도변화에 대한 센서의 응답성

용융아연 중 알루미늄 농도 센서는 전술한 3.2의 실험결과에 의해서 참조극으로 Bi+BiF₃를 사용하여 제작하였다. 일정한 양의 알루미늄이 용해된 Zn-Al bath에 센서를 침적한 후 발생하는 기전력이 평형에 도달된 뒤 2.4의 방법에 의해 알루미늄 분석용 시료를 채취한 후, 다시 Zn-Al bath에 일정량의 순수한 알루미늄 shot을 첨가하고 Zn-Al bath을 신속히 교반하여 알루미늄 농도 변화에 대한 기전력의 변화를 측정하였다. 측정시 Zn-Al bath의 온도는 460±10°C가 되도록 유지하였다. 그림 10은 용융 아연 중 알루미늄 농도 변화에 따른 센서의 기전력의 변화를 나타내었다.

그림 10에서 보면 일정한 온도로 유지되어 있는 Zn-Al bath에 Al 센서를 침적한 후 일정시간이 경과하면 평형 기전력이 나타나고 여기에 일정한 알루미늄 shot을 첨가, 교반하면 평형

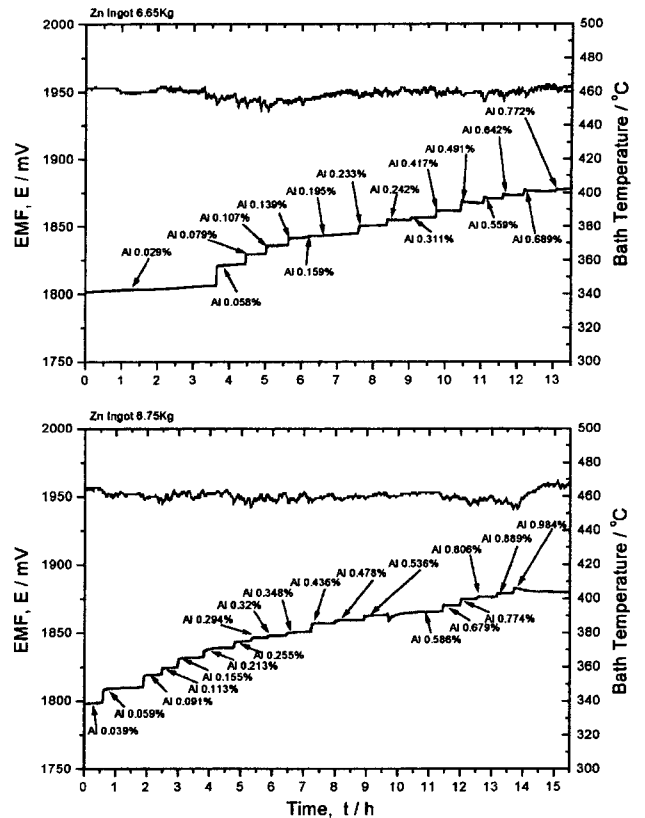


Fig. 10. Variation of Al sensor EMF with Al concentration in Zn bath : (-)W | Zn-Al, AlF₃ | CaF₂ | Bi, BiF₃ | W(+)
at 460±10°C.

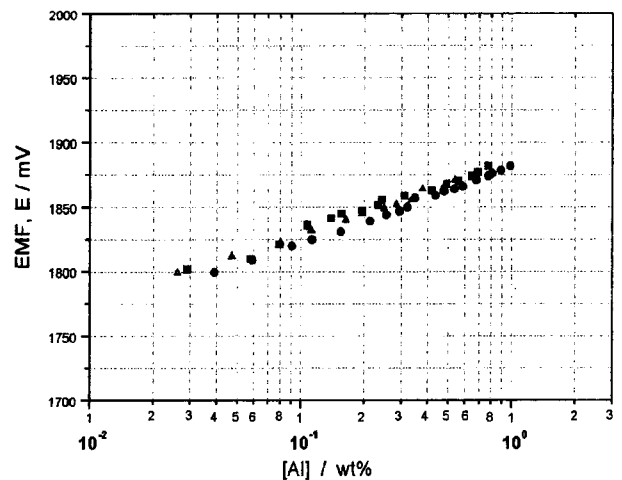


Fig. 12. Correlation between EMF from Al sensor and Al concentration in Zinc bath.

상태이던 기전력이 급격히 증가하면서 빠르게 평형 기전력에 도달하므로, 본 연구에서 제작한 센서의 응답성과 안정성이 매우 좋을 수 있다. 일정한 알루미늄의 농도에 대해서 센서의 평형 기전력 편차는 ±1 mV로 매우 안정하게 유지되었다.

3.5.2. 알루미늄 농도와 기전력의 상관관계

그림 11은 Bi+BiF₃를 참조극으로 한 알루미늄 농도 센서에서 측정된 용융아연 중 알루미늄 농도 변화에 따른 기전력의 관계를 나타내었다. 그림 11에서 보면 알루미늄 농도와 센서의 기전력은 양호한 상관관계를 나타내고 있음을 알 수 있으며, 최소시중 회귀분석법을 이용하여 다음과 같은 관계식을 도출하였

다. Zn-Al bath에서 알루미늄의 농도가 증가할수록 기전력은 직선적으로 증가함을 알 수 있다.

$$E/mV = 56.795 \log [\%Al] + 1881.7, R = 0.9704$$

$$0.026 \text{wt}\% \leq [\%Al] \leq 0.984 \text{wt}\%$$

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

Zn-Al bath에 일정한 양의 알루미늄의 농도를 계속 첨가하여 약 0.7 wt% 이상이 되면 알루미늄 농도의 증가에 따라 급격히 증가하던 기전력의 변동폭이 점차로 작아지는 경향을 보인다. 또한 Zn-Al bath의 농도가 0.1 wt% 이하와 0.3 wt% 이상에서는 알루미늄 센서의 평형 기전력의 편차는 $\pm 5 \text{ mV}$ 를 보이지만 0.1 wt%~0.3 wt%에서는 약 $\pm 15 \text{ mV}$ 의 평형 기전력의 편차를 나타내었다.

4. 결 론

용융아연 도금욕 중의 알루미늄의 농도를 직접 측정하기 위한 기초 data로서 CaF_2 고체전해질을 이용한 기전력법을 적용하였다. 순수한 용융아연 bath에서 불소포텐셜을 측정하여 참조극 종류에 따른 CaF_2 고체전해질 센서의 작동성 및 안정성을 검토하였으며, 이를 토대로 용융 아연 중 알루미늄의 농도 측정용 센서를 제작, 불소 농담 전지를 구성하여 용융아연 중 알루미늄 농도에 따른 기전력을 측정, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. CaF_2 고체전해질 센서의 작동성과 안정성을 검토하기 위하여 순수한 용융아연 bath에서 Bi, Zn, In과 그 불화물로 구성되는 3종류의 참조극 중 Bi+ BiF_3 를 사용한 경우 가장 안정한 기전력을 나타내었으며, 센서의 작동성과 안정성이 양호하여 용융아연 중 알루미늄 농도 측정용 센서의 참조극으로 적합하다.

2. 기전력이 평형상태에 도달한 후 센서로 인입되는 Ar 가스를 중단시키면 기전력이 급격하게 증가함을 나타낸다. 또한 Ar 가스를 다시 센서 내로 인입하면 상승된 기전력이 신속하게 초기 기전력 부근으로 회복되어 평형을 이루고 있음을 알 수 있다.

3. Bi와 BiF_3 를 참조극으로 한 불소포텐셜 측정 센서를 이용한 용융아연 중 불소포텐셜을 측정하였을 때 용융아연 bath의 온도 변화에 따른 평형 기전력의 변화가 이론적 계산값과 잘

일치하였다.

4. Bi와 BiF_3 를 참조극으로 한 알루미늄 농도 센서를 이용하여 기전력을 측정된 결과 Zn-Al bath의 알루미늄의 농도변화에 따라 기전력이 급격히 증가하며 빠르게 평형 기전력에 도달하므로 알루미늄 농도 센서로서의 응답성이 매우 우수하다.

5. Zn-Al bath 중의 알루미늄의 농도가 증가함에 따라 기전력은 직선적으로 증가하는 경향을 나타내었으며, 알루미늄 농도변화와 기전력의 관계를 최소자승회귀분석법을 사용하여 아래와 같은 관계식을 도출하였다.

$$E/mV = 56.795 \log [\%Al] + 1881.7 \quad R = 0.9704$$

$$0.026 \text{wt}\% \leq [\%Al] \leq 0.984 \text{wt}\%$$

감사의 글

본 연구는 포항종합제철 주식회사의 1999년도 대학 연구비 지원에 의해 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. H. Yamaguchi and T. Hisamatu, *Tetsu-to-Hagané.*, **59**, 131 (1973).
2. T. Ikeda, H. Okada, Y. Suemune and K. Kawaguchi, *CAMP-ISIJ.*, **4**, 663 (1991).
3. T. Nakamori, T. Toki and K. Abe, *CAMP-ISIJ.*, **3**, 1567 (1990).
4. K. Goto, *Tetsu-to-Hagané.*, **62**, 1265 (1976).
5. S. Yamaguchi, N. Fukatsu, H. Kimura, J. Ueda, Y. Iguchi and T. Ohashi, *CAMP-ISIJ.*, **4**, 669 (1991).
6. H. Kimura, J. Ueda, M. Kawamura, S. Yamaguchi and N. Fukatsu, *Materia Japan*, **34**, 492 (1995).
7. I. Katayama, S. Matsushima and Z. Kozuka, *Mat. Trans. JIM.*, **32**, 943 (1991).
8. I. Katayama, S. Matsushima and Z. Kozuka, *Mat. Trans. JIM.*, **36**, 1225 (1991).
9. I. Katayama, S. Matsushima and Z. Kozuka, *Mat. Trans. JIM.*, **31**, 789 (1990).
10. I. Katayama, A. Iseda, N. Kemori and Z. Kozuka, *Mat. Trans. JIM.*, **23**, 556 (1982).
11. I. Katayama, and T. Iida, *ISIJ International.*, **35**, 512 (1995).
12. I. Barin, *Thermochemical Data of pure substance*, VCH Verlags Gesel m.b.H., Weinheim (1989).