

<特別講演>

고체 전해질을 이용한 용융상태의 금속내에서의 산소농도 측정

변 수 일

한국과학원 재료공학과

High Temperature Electrochemical Method for the  
Determination of the Oxygen Concentration  
in Molten Metals

Su-Il Pyun

Korea Advanced Institute of Science,  
Department of Materials Science, Seoul, Korea

ABSTRACT

It was reported that a new electrochemical method using solid electrolyte, stabilized  $ZrO_2$ , was applied to the determination of the oxygen content in molten metals (Cu and Fe). This method proved to be convenient and timesaving, but expensive. The measured emf values were valid for the low oxygen concentration, at which Henry's law is obeyed and at the same time the stabilized  $ZrO_2$  shows a wholly oxygen ionic conductivity.

In this method the following points should be improved:

1. Complete separation of two electrode compartments by the electrolyte is required to prevent oxygen from diffusing through the gas phase.
2. As an electrolyte the stabilized  $ZrO_2$  should have high thermal shock resistance and the reduced electronic conductivity which is replaced by the oxygen ionic conductivity.

1. 서 론

제강이나 동제련의 탈산과정(deoxydation process)에서 용강, 또는 용융상태의 구리내에 녹아 있는 산소량을 신속하게 분석하여 탈산작업의 안정화를 기하는 일은 제강소나 동제련소에서 대단히 중요한 과제로 되어 있다.

종래의 분석방법에 의하면 실제 탈산작업에 필요한 자유 산소량\*만을 따로 측정할 수 없을 뿐 아니라, 측정치를 분석하는데 1일내지 1주일 이상 걸려서 현장 작업에의 응용이 사실상 곤란하였다.

본 보고서에서는 종래의 현미경, 또는 화학분석 방

법을 지양하여 전기화학적 방법에 의하여 빠른 시간내에 (10~20초 이내) 간편하게 산소량을 측정하는 방법을 소개하려 한다.

2. 전기화학적 측정 원리

700°C 이상의 고온에서 고체전해질, 예를 들면 안정된  $ZrO_2$ 의 산소이온전기전도도가 높고 또한 산소이온의 輸送率(transference number, Überführungszahl)이 거의 1이 되는 성질<sup>1)</sup>이 알려져 있다. 이런 성질을 이용하여 수용액 전해질에서와 똑같은 원리로 고온에서 안정된  $ZrO_2$ 를 전해질로 사용하여 금속산화물에서 산소의 상대적 화학포텐셜(relative chemical potential)을 측정하였다.<sup>2)3)</sup>

이와 같은 고체전해질을 포함하는 산소농도전지를 이용하여 용융상태의 금속, 특히 철<sup>4)</sup>, 구리<sup>5)6)</sup>에서 산

\* 용융상태의 금속에 들어 있는 산소는 자유산소와 금속산화물 상태로 있는 산소로 구분된다.

소의 상대적 화학포텐셜을 측정함으로써 금속에 녹아 있는 산소의 농도를 결정하였다.

순수한  $ZrO_2$ 는 상온에서 단사정계 (monoclinic system) 로 결정화되는데  $1150^\circ C^*$ 에서 정방정계 (tetragonal system)로 相變態가 일어난다.

이러한 상변태 과정에서 체적의 변화가 일어나기 때문에 순수한  $ZrO_2$ 는 열충격에 견디지 못하여 파괴되고 만다.

순수한  $ZrO_2$ 에 6 wt%이상의 CaO 또는 MgO를 첨가하여  $CaF_2$  구조를 갖는 등축정계 (cubic system)의 결정상으로 변화시키면 온도변화에 따라 상변태가 일어나지 않아 재료의 파괴가 억제되어 열적 효과에 대해서 안정하게 된다.

순수한 물에 소량의 식염을 첨가하면 전기전도도가 높아지는 현상과 비슷하게 금속산화물(CaO, MgO, 또는  $Y_2O_3$ )을 첨가하면 전기전도도가 높아진다.

2가 또는 3가의 금속이온이 4가의 Zr이온과 치환하여 고용체 (solid solution)를 이루면서 전기 중성화 원칙 (electrical neutrality condition)과 자리평형의 원칙 (site balance)에 의하여 산소이온 空格子點 (vacancy), 또는 格子間 陽이온 (cation interstitials)이 생길 것으로 생각할 수 있다.

그러나, 실제로 격자간 양이온보다 산소공격자점이 많이 생기기 때문에 후자\*\*가  $ZrO_2$ 의 고용체의 전기전도의 원인이 되는 격자결함 (lattice defect)인 것으로 알려져 있다.

이와 같이 열적 효과와 전기 전도 효과를 개선하기 위하여 순수한  $ZrO_2$ 에 2가, 또는 3가의 금속산화물

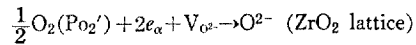
을 첨가하여 고용체를 만들어 "안정화시킴으로써" 고체전해질로서의 조건을 만족시킨다.

산소농도전지의 원리를 Fig. 1과 같이 표시할 수 있다.

여기에서  $\alpha, \beta$ 는 상 경계 (phase boundary)를,  $PO_2'$ 와  $PO_2''$ 는 서로 다른 산소분압을, Pt는 전자전도체를, ( $ZrO_2 + CaO$ )는 이온전도체, 즉 고체전해질을 나타낸다.

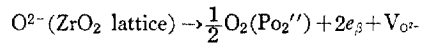
고온에서 이 전지를 단락 (short circuit)시키면 Pt선과 전해질을 통하여 산소분압이 높은 전극에서 낮은 전극으로 각각 전자와 산소이온이 수송된다.

$PO_2' > PO_2''$ 이던 왼쪽 상 경계  $\alpha$ 에서는 다음과 같은 산소의 음극 환원반응 (cathodic reduction)이 일어난다.

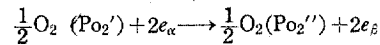


여기에서  $e_{\alpha}$ 는 상 경계  $\alpha$ 에서의 전자,  $V_{O^{\cdot-}}$ 는 산소이온 공격자점,  $O^{2-}$ 는 산소이온 정상격자를 표시한다.

오른쪽 상 경계  $\beta$ 에서는 다음과 같은 산소의 양극 산화반응 (anodic oxydation)이 일어난다.



양쪽 전극반응을 대수적으로 합하여 전체반응 (overall reaction)을 생각하면



의 전기화학적 반응이 된다.

이때 전지를 단락시키지 말고 내부 저항이  $10^{15}\Omega$ 이 되는 전위차계 (electrometer)를 이용하여 전류없이 양쪽 전극의 전위차를 측정할 수 있다.

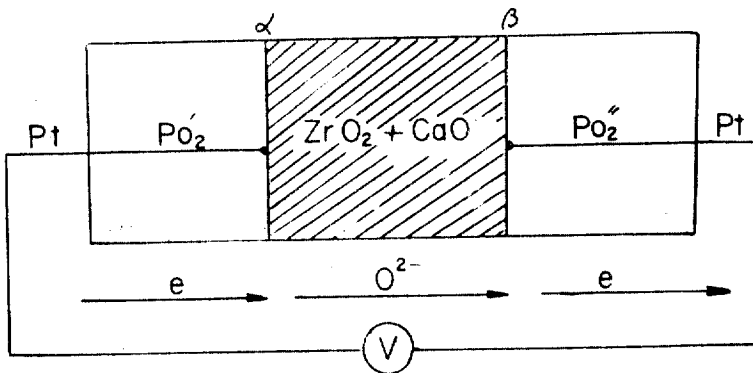


Fig. 1 Schematic Oxygen Concentration Cell with Solid Electrolyte [ $ZrO_2(+CaO)$ ]

\* 엄밀하게 말하여 순수한  $ZrO_2$ 의 상변태온도는 가열할 때  $\sim 1150^\circ C$ , 냉각할 때  $\sim 950^\circ C$ 이며 각각  $\sim 7\%$ 의 체적 감소 및 증가를 가져온다.

\*\* 엄밀하게 말하면 일정한 온도에서 산소분압이 어느 한계 이하로 낮아지면 산소이온 전도가 전자전도로 바뀌어지기 때문에 이 영역에서는 고체전해질로 사용할 수 없다. (이하 3. 기전력 측정 방법 및 결과와 고찰항을 참조할 것)

즉 이것은  $ZrO_2$ 가 산소이온수송율  $t_{O_2}$ 가 거의 1이 되는 전해질이다 생각하여 전기화학적으로 평형상태가 되는 조건에 해당한다.

따라서

$$\sum \nu_i \eta_i = 0$$

가 만족되어야 한다.

여기에서  $\nu_i$ 는 전기화학적 평형에 참가하는 물질  $i$ 의 화학양수(stoichiometric number),  $\eta_i$ 는  $i$ 의 전기화학포텐셜을 나타낸다.

$$-2F\phi_\beta + RT \ln Po_2''^{1/2} + 2F\phi_\alpha - RT \ln Po_2'^{1/2} = 0$$

$$E = (\phi_\beta - \phi_\alpha) = \frac{RT}{4F} \ln \frac{Po_2''}{Po_2'}$$

여기에서  $E = \phi_\beta - \phi_\alpha$ 는 양쪽 전극에서의 전위차 [V],  $R$ 은 기체상수(=8.315 Watt sec mole<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>),  $T$ 는 Kelvin 온도 [K],  $F$ 는 Faraday상수(=96490 Ampere eq<sup>-1</sup>),  $Po_2'$ 와  $Po_2''$ 는 각각 양쪽 전극에 나타나는 산소분압을 표시한다.

산소분압  $Po_2'$ 를 미리 알고 있는 전극(표준전극)과 측정하려는 산소분압  $Po_2''$ 의 전극 사이에 산소분압차에 의하여 발생하는 기전력  $E$ 를 측정함으로써  $Po_2''$ 를 결정할 수 있다.

표준전극으로서

(I) Ni-NiO, Fe-FeO, Cu-Cu<sub>2</sub>O, Ga-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 전극 및

(II) 공기, Mo-MoO<sub>2</sub>, Cr-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 전극을 사용할 수 있다.

그런데, 표준전극에서는 분극(polarization)현상이 일어나지는 않된다. 왜냐하면 표준전극에서의 산소분압이 그 전극을 이루고 있는 금속과 금속산화물의 양에 관계없이 일정해야 하기 때문이다.

산소농담전지에 전류를 걸어 산소의 수송을 일으키면 표준전극에서 전위의 변위(potential shift), 즉 과전압이 일어난다. (I)群的 표준전극에서는 Ni-NiO 전극에서 순서대로 Ga-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 전극으로 내려올수록 분극현상이 낮아진다.

Ni-NiO 혼합체에서는 1 μAcm<sup>-2</sup>의 전류밀도가 약 1 mV의 과전압을 일으키고 Ga-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 전극에서는 1 mV의 과전압을 일으키려면 약 500 μAcm<sup>-2</sup>의 전류밀도가 필요하다<sup>7)</sup>고 보고되고 있다.

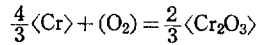
따라서 (I) 群的 전극은 표준전극으로 적합하지 못하다.

(II) 群的 Mo-MoO<sub>2</sub>, Cr-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 전극의 분극현상에 대하여 아직까지 알려지지 않았으나, 공기를 포함하여 (II)群的 전극이 1600°C의 고온에서 (I)群的 다른 전극에 비하여 유리하다고 생각된다.

본 보고서에서는 표준전극을 Cr-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 사용하여

용융상태의 구리와 철속에 들어있는 산소량을 측정하는 방법을 설명하고자 한다.

표준전극에서의 평형 산소분압  $Po_2'$ 는 다음 평형식에 의하여 구할 수 있다.



이에 관련된 자유에너지는 다음과 같다.<sup>8)</sup>

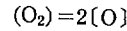
$$\Delta G_1^\circ = -773679 + 148.63T \quad [J/mole]$$

$$K_1 = \frac{1}{Po_2'}$$

$$\Delta G_1^\circ = -RT \ln K_1 = RT \ln Po_2'$$

여기에서  $\Delta G_1^\circ$ 는 Cr-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에서 산소의 상대적 화학포텐셜,  $K_1$ 은 평형상수를 나타낸다.

용융상태의 금속중에서의 산소[O]는 기체상태의 산소(O<sub>2</sub>)와 다음과 같이 평형을 이루고 있으므로 금속중에서의 산소농도는 평형상수  $K_2$ 와 산소분압  $Po_2''$ 가 알려지면 계산될 수 있다.



$$K_2 = \frac{a_0^2}{Po_2''}$$

$$a_0 = f_0 \% (O)$$

여기에서  $a_0$ =산소의 활동도

$f_0$ =산소의 활동도 계수

$\% (O)$ =용융상태 금속에서의 산소농도

Henry 법칙이 적용될 정도로 산소농도가 아주 적다고 가정하면  $f_0=1$ 이 되어 활동도  $a_0$  대신에 산소농도  $\% (O)$ 를 그대로 사용할 수 있다.

따라서

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{(\% (O))^2}{Po_2'' \cdot K_2}$$

일정한 온도에서  $Po_2''$ 는 고정되어 있고, 또한  $K_2$ 는 상수이므로 기전력  $E$ 를  $\log (\% (O))$ 에 대하여 그래프를 그리면 직선이 되며 그의 기울기는,

$$\frac{1.984}{2} \times 10^{-4} \times T$$

이고  $E$ 의 증축과의 교점은,

$$\frac{-1.984}{2} \times 10^{-4} \times T \log (Po_2' \cdot K_2)$$

가 된다.

이렇게 하여 이 온도에서  $K_2$ 의 값이 결정된다.

이때 보조직선  $E$  vs.  $\log (\% (O))$ 을 이용하여 기전력  $E$ 를 측정함으로써 임의의 산소농도를 결정할 수 있다.

또한 보조직선을 사용하지 않고 직접 산소농도를 결정할 수도 있다. 이 경우  $K_2$  값이 다른 평형 측정 방법에 의하여 이미 알려져 있어야 한다.

본 보고서에서는 보조직선을 구하여 산소농도를 결정하는 방법을 제시하려고 한다.

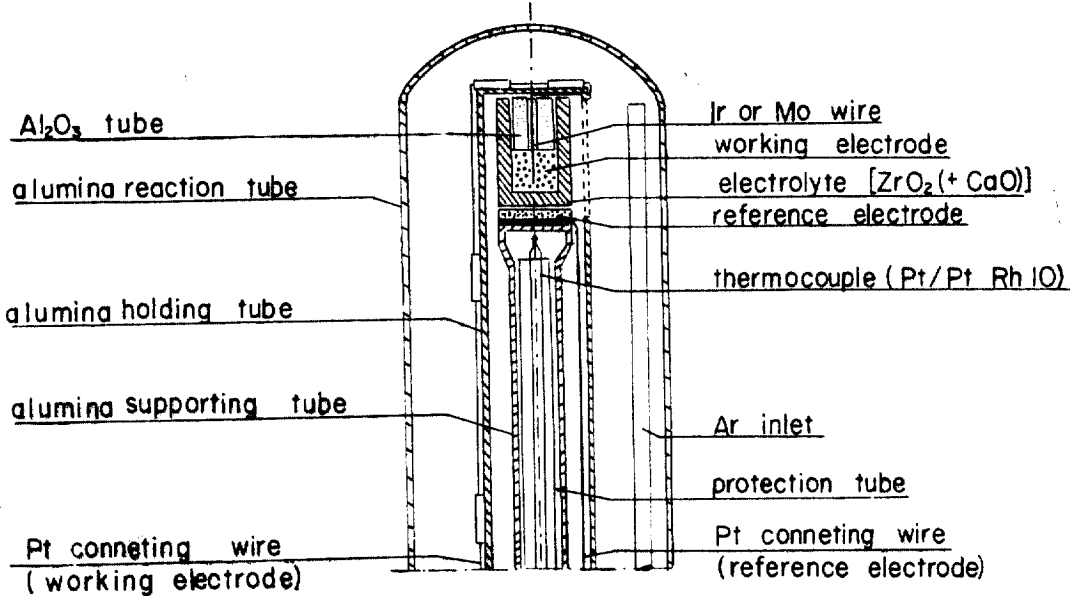


Fig. 2 Cell Assembly for EMF Measurements

### 3. 기전력 측정 방법 및 결과와 고찰

산소농담전지의 원리에 의하여 실제로 전지를 Fig. 2와 같이 설계하였다.<sup>9)</sup>

전해질은 12.5 mole% CaO로 안정된 ZrO<sub>2</sub> 도가니로서 내경이 8mm, 높이가 15mm, 두께가 1mm이고, 표준전극은 10 mm ϕ, 두께가 3 mm인 정제모양이며 측정전극은 용융상태의 구리였다.

전해질과 전극은 보지관과 지주관 사이에 스프링 장치를 이용하여 기계적으로 잘 눌러져서 전기적 접촉이 잘 되도록 하였다. 전극 연결선은 0.5 mm ϕ의 Pt선을 사용하였으며 용융구리에는 그와 반응되지 않는 Mo선을 사용하였다.

반응관은 Ni판으로 둘러싸여 전지를 전기적으로 차폐하도록 하였으며 또한 노를 제작하는데, 초칸텔선(super Kanthal wire)을 이중으로 감아(bifilar winding) 전기 차폐에 완전을 기하도록 하였다.

노의 온도는 80 mm의 길이 이내에서 시간적, 공간적으로 ±0.5K로 일정하게 유지하였다.

전지의 분위기는 Ar가스(99.9997% Ar)로 4.5 l/h의 유속으로 흘러주도록 하였다.

내부저항이 10<sup>15</sup>Ω인 Vibron Electrometer Model 33 B-2를 사용하여 기전력을 측정하였다.

기전력을 측정할 다음 측정전극의 구리를 생각시켜 "Trägergasverfahren"의 방법<sup>4)5)</sup>에 의하여 산소농도를 분석하였다.

구리의 경우 온도, T를 1150°C로, 철강의 경우

1600°C로 각각 일정하게 하고 산소농도가 서로 다른 시료를 바꾸어 가면서 거기에 해당하는 기전력을 측정하였다.

지금까지의 연구 결과<sup>4)5)</sup>를 종합하여 구리와 철에 대하여 각각 1150°C, 1600°C에서의 보조직선 E vs. log(%[O])을 Fig. 3에 표시하였으며 다음 방정식으로 나타낼 수 있다:

구리의 경우 T=1150°C

$$E = 1.137 + 0.141 \log(\%[O]) \text{ (Volt)}$$

$$K_2 = 3.4 \times 10^4$$

철의 경우 T=1600°C

$$E = 0.665 + 0.1858 \log(\%[O]) \text{ (Volt)}$$

$$K_2 = 4.5 \times 10^6$$

이 보조직선을 이용하여 어떤 용융금속의 기전력을 측정함으로써 그 속에 녹아있는 산소량을 결정할 수 있고 또한 통제할 수 있다.

예를 들면 1150°C에서 용융구리속에 산소농도가 0.01 wt % 필요하다면 탈산제를 주입시켜 기전력이 0.85V까지 탈산하면 된다.

이 보조직선을 사용하는데 다음과 같은 점에 유의하여야 한다:

① 측정하려는 시료가 되도록이면 산소이외의 다른 불순물이 들어있지 않은 순수한 금속이어야 하며 시료 중의 불순물은 녹아있는 산소의 활동도에 영향을 미치지 않을 정도로 미량 들어있어야 한다. 동시에 산소농도가 Henry 법칙이 적용되는 범위, 즉 Cu-Cu<sub>2</sub>O, Fe-FeO의 평형 산소 포화농도보다 낮은 범위에서만 사용

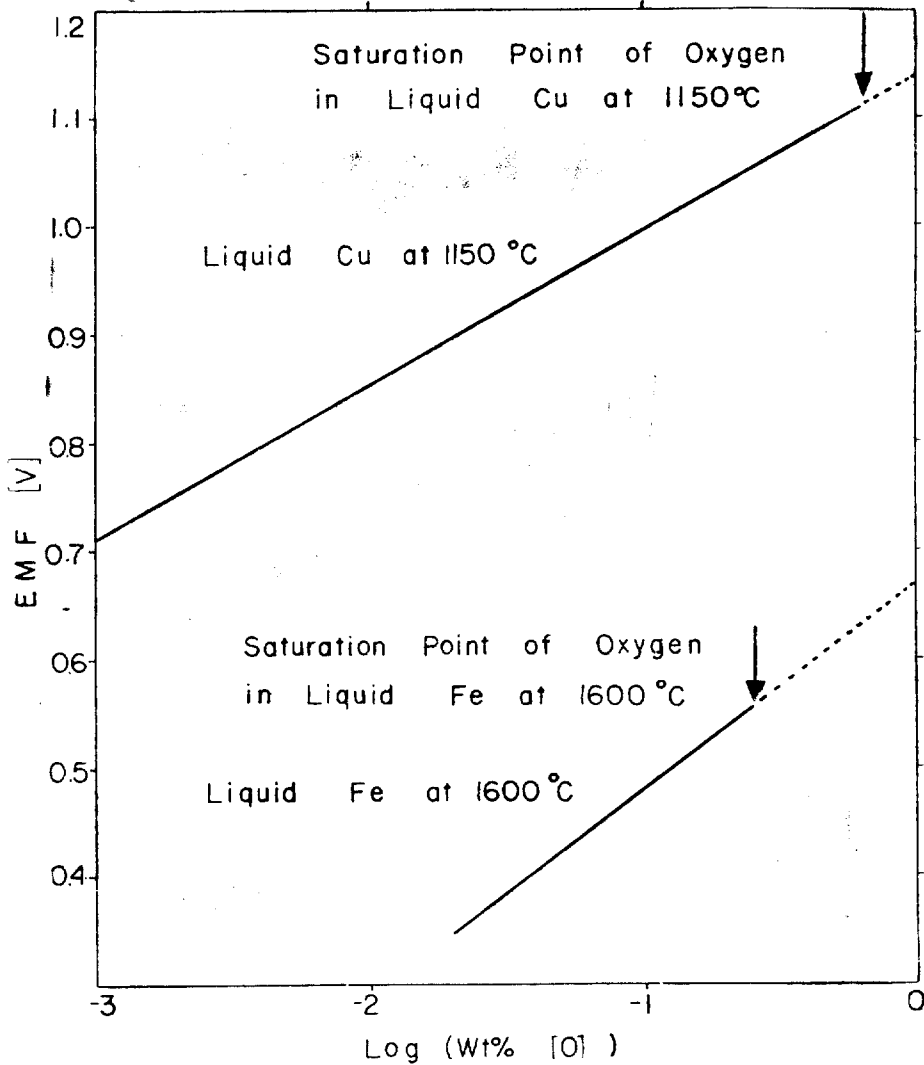


Fig. 3 Galvanic Electromotive Force for Cell Pt/Cr-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>(+CaO)/Metal-O(l)/Mo as a Function of Oxygen Content of Liquid Iron at 1600°C, Liquid Copper at 1150°C respectively

된다.

따라서 구리의 경우 1150°C에서 0.8wt% [O] 이하에서, 철의 경우 1600°C에서 0.25wt% [O] 이하에서 적용된다.

② 산소의 농도가 아주 희박하게 되면 그에 대한 평형 산소분압이 낮아지므로 ZrO<sub>2</sub>가 전자전도체로 작용할 가능성이 생기게 된다. 만일 이렇게 된다면 측정된 기전력이 실제 산소분압 즉 산소농도와 일치하지 않는다.

온도가 1000°C일 때 P<sub>O<sub>2</sub></sub>=1에서 10<sup>-22</sup>atm까지는 안정된 ZrO<sub>2</sub>가 전자전도를 나타내지 않는다고 보고되고

있다.<sup>10)</sup>

온도가 증가함에 따라 안정된 ZrO<sub>2</sub>의 산소이온 전도가 허용되는 산소분압의 범위가 좁아지게 된다.

기전력을 측정할 때 표준전극과 측정전극(Fig. 3의 보조직선에 표시된 산소농도의 진 영역)에 나타나는 산소분압이 ZrO<sub>2</sub>의 산소이온 전도의 범위내에 들어있는지 확인하기 위하여 표준전극 및 측정전극에서 최대와 최소 산소농도에 대한 산소분압을 각각 계산하였다(Table 1).

Table 1에서 1150°C인 경우 가장 낮은 산소분압이 표준전극에서 ~2.3×10<sup>-21</sup>atm으로 나타나지만 ZrO<sub>2</sub>의

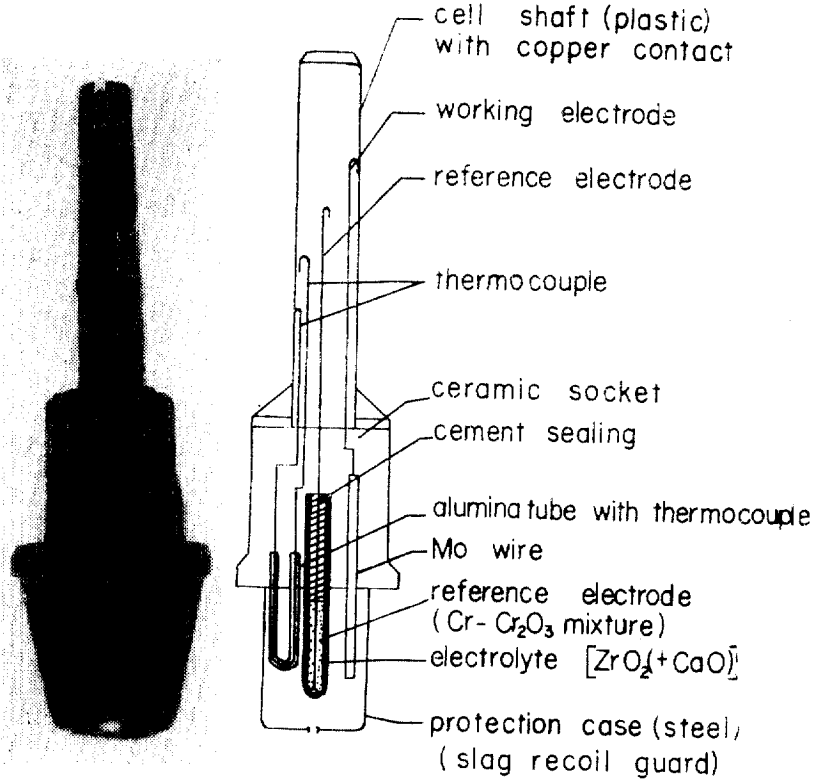


Fig. 4 Oxygen Sensor Assembly

전자전도는 무시해도 무방하리라 생각된다. 따라서 기 전력 측정치가 대체로 합리적이라 볼 수 있다.

Fischer *etal*<sup>4)</sup>에 의하면 1600°C에서 안정된 ZrO<sub>2</sub>의 산소이온 전도가 나타날 가장 낮은 산소분압이 10<sup>-12</sup>atm 이라고 보고하고 있다. 이 값에 따르면 전자전도를 일으킬 위험이 있겠지만, Turkdogan *etal*<sup>11)</sup>에 의하면 3×10<sup>-13</sup>atm 보다 낮은 산소분압에서 전자전도가 생긴다고 보고하고 있다.

표준전극 Cr-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 나타나는 산소분압이 대략 전자전도와 이온전도의 경계치에 놓여있다고 생각되기에 대신에 보다 높은 산소분압을 나타내는 공기, 또는 순수한 산소분위기로 제한하고 싶다.

전해질의 전자전도에 대하여 이렇게 서로 잇달리는 산소분압의 값은 ZrO<sub>2</sub>에 들어있는 불순물의 서로 다른 조성비와 기공에 기인한다고 생각된다.

#### 4. 산소 탐지기(oxygen sensor)로서의 제강 현상에서의 응용

1960년대 부터 산소농도측정의 응용에 대하여 실험실에서 많이 연구되어 왔다. 연구 결과 여러 종류의 산소탐지기가 개발되었으며 근래에 현장에 응용되기 시작하였다. 그중에 잘 알려진 산소탐지기<sup>12)</sup>를 Fig. 4에 소개하였다.

Fig. 2에 표시된 전지와는 달리 양쪽전극 부분이 ZrO<sub>2</sub>관으로 완전히 분리되어 있어서 산소가 기체상을 통하여 확산되는 것을 방지하여 주고 있다.

ZrO<sub>2</sub>에 기공이 많이 내포되어 있으면 산소가 기체상을 통하여 확산되리라고 생각할 수 있다.

산소탐지기를 용강에 넣을 때 광재(slag)에 들어있는

Table 1. Equilibrium Oxygen Partial Pressure of Reference Electrode Cr-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Cu-O-, Fe-O-Melts with Minimum and Maximum Oxygen Content at 1150°C, 1600°C Respectively

Temp. (°C)	Oxygen Content (wt%)	Oxygen Pressure (atm)
1150	Cr-Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.32×10 <sup>-21</sup>
1150	Cu-0.001(O)	2.94×10 <sup>-11</sup>
1150	Cu-0.8(O)	1.88×10 <sup>-5</sup>
1600	Cr-Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.54×10 <sup>-14</sup>
1600	Fe-0.02(O)	8.89×10 <sup>-11</sup>
1600	Fe-0.25(O)	1.39×10 <sup>-8</sup>

산소량의 측정을 막기 위해 앞부분에 강철로 된 보호 케이스를 부착시켰다. 물론 용강속에서 보호케이스는 녹게 된다.

한번 사용하면  $ZrO_2$ 가 깨어지고 말기 때문에 이 산소탐지기는 한번 사용하고 버리게 된다.

제강소에서는 연속적인 산소분석이 요구되므로 열충격에 강한  $ZrO_2$ 를 개발하는 문제가 앞으로 연구되어야 할 것이며 동시에  $ZrO_2$ 의 전자전도를 없애주므로써 전해질로서의 완전한 구실을 할 수 있도록 하는 것도 중요한 과제라고 생각한다.

### 5. 결 론

용융금속의 산소분석에 있어서 종래의 지루하고 시간이 걸리는 현미경적, 화학적 방법을 지양하여 전기 화학적 방법을 도입해서 간편하고 빠르게 실제로 탈산에 필요한 자유산소량을 분석하였다.

이 방법의 문제점으로서

① 서로 다른 분위기가 되도록 두개의 전극을 완전히 분리하여야 한다.

② 고체전해질의 자질로서,

a. 열충격에 강하여야 한다.

b. 전자전도를 없애주고 낮은 산소분압에서도 산소이온 전도가 나타날 수 있도록 하여야 한다.

제강 현장에서 연속 산소분석을 위한 산소 탐지기의 개발은 앞으로 흥미있는 과제라고 생각된다.

### 참 고 문 헌

- 1) Fischer, W.A. and Hoffmann, A.: Arch. Eisenhüttenwes., **28**(1957) 739/43
- 2) Kiukkola, K. and Wagner, C.: J. Electrochem. Soc., **104**(1957) 379/87
- 3) Steele, B.C.H. and Alcock, C.B.: Trans. Metall. Soc. AIME, **233**(1965) 1359/67
- 4) Fischer, W.A. and Ackermann, W.: Arch. Eisenhüttenwes., **36**(1965) 643/48
- 5) Pluschkell, W. and Engell, H.J.: Z. Metallkde., **56**(1965) 450/52
- 6) Osterwald, J.: Z. Physik. Chem. N.F., **49**(1966) 138/46
- 7) Pluschkell, W.: Arch. Eisenhüttenwes., **46**(1975) 11/18
- 8) Pyun, S. and Müller, F.: High Temp.-High Press., **9**(1977) 111/20
- 9) Pyun, S. and Müller, F.: Forschungsbericht über "Thermochemische Untersuchung" TH Aachen 1975 p. 12
- 10) Schmalzried, H.: Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. Phy. Chem., **66**(1962) 572/76
- 11) Turkdogan, E.T. and Fruehan, R.J.: Canad Metallurg. Quart., **11**(1972) 371/84
- 12) Pluschkell, W. and Pückoff, U.: Hoesch Ber., **7**(1972) 163/68