

용융알카리 토금속 불화물의 전기전도도 측정에 관한 연구

손 영 수 · 김 광 범
연세대학교 공과대학 금속공학과

Electrical Conductivity Measurement of Molten Alkaline-Earth Fluoride

Y. S. Sohn and K. B. Kim

Department of Metallurgical Eng. Yonsei University 134 Shinchon-dong Seodaemun-gu, Seoul 120-749

Electrical conductivities of molten, pure alkaline-earth fluorides were measured as part of an investigation of the physical properties of fluxes for use in electroslag welding of titanium. A conductance cell comprising twin capillaries of pyrolytic boron nitride, 5mm I.D. \times 100mm long, two movable tungsten electrodes and a molybdenum crucible, was designed and constructed in order to determine the electrical conductivity of very corrosive, highly conductive, molten fluorides at temperatures ranging from 1673K to 1873K. Molar electrical conductivities were calculated from the measured specific electrical conductivities of alkaline-earth fluorides and their molar volumes. Molar electrical conductivities of pure, molten fluorides decreased in order of $BaF_2 > SrF_2 > CaF_2 > MgF_2 > BeF_2$. The variation in the molar electrical conductivities of binary solutions of alkaline-earth fluorides was explained in relation to the charge density of metal cation, the coulombic attraction energy between metal cations and fluorine anions and their volume of melt.

Keywords : electrical conductivity, molten alkaline-earth fluoride, electrochemical impedance spectroscopy.

1. 서 론

티타늄은 고온에서 산소, 질소 그리고 수소와의 반응성이 높으므로 특히 후판 티타늄의 용접에는 티타늄 용탕을 용융상태의 용제(flux)로 덮어, 대기를 차폐한 상태에서 실시하는 electroslag 용접(electroslag welding)이 사용되고 있다. 철강재 용접시 사용되는 SiO_2 계 용제는 산소를 함유한 화학조성으로 인하여 티타늄과 그 합금의 용접에는 사용할 수 없는 반면 CaF_2 를 기본으로 한

알카리 토금속 불화물(alkaline-earth fluoride)계 용제는 낮은 전기전도도를 제외하고는 티타늄과 그 합금의 용접시 용제로서의 물리적, 화학적 요구조건을 갖추고 있다.

용융염(molten salt)인 용제의 전기전도도는 이론적인 면과 실제조업 면에서 중요한 의미를 가지고 있다. 이론적인 측면에서 전기전도도는 용융염의 물질전달 기구와 그 용융염의 구조를 규명하는데 필요한 정보를 제공해 주며, 용융염 전해와 electroslag 조업등의 전기야금공정에서

용융염은 자체가 Joule열을 발생시키는 전기저항체의 역할을 한다. 알카리 토금속 불화물인 순수한 CaF_2 를 용제로 사용한 electroslag 용접에 대한 열분석에 의하면, 대부분의 열은 전극봉(welding electrode)부근에서 발생되며 기지금속(base metal)부근의 용제에서는 금속의 용융에 필요한 열이 충분히 발생하지 못하는 것으로 보고되고 있다.¹⁾ 이 같은 현상은 기지금속의 용융을 불완전하게 하여 용접부위의 결합을 유발하게 된다. 열분석 결과에 의하면 주어진 전류에서 용융 용제의 전기저항 증가만이 용제내부의 균일한 열발생율도도하여, 기지금속의 용융을 촉진시킬수 있다.

용융 CaF_2 의 전기전도도는 다음의 두가지 방법에 의하여 향상 될 수 있다.

1) 용융 CaF_2 보다 전기전도도가 낮은 불화물의 첨가

2) 용융 CaF_2 에 제2의 불화물의 첨가에 의한 착이온(complex ion)의 형성

현재까지 알카리 토금속 불화물들의 전기전도도에 관한 문헌보고는 거의 없는 상태이다. 알카리 토금속 불화물 중에도 용융 CaF_2 의 전기전도도에 대해서는 여러 연구와 발표가 있으나, 보고된 전기전도도 사이에 차이가 심할 뿐 아니라 서로 상반된 결과를 보이는 경우도 있다.²⁻⁵⁾

본 연구는 CaF_2 를 기초로한 티타늄의 electroslag 용접용 용제의 전기적 특성 향상을 목적으로한 연구의 일환으로, 일차적으로 용융 알카리 토금속 불화물 BeF_2 , MgF_2 , CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 의 전기전도도를 측정, 분석하였다. BeF_2 의 경우에는 금속이온이 Be^{2+} 에서 Mg^{2+} , Ca^{2+} 로 변화함에 따라 결합의 상태가 공유결합에서 이온결합으로 변화하게 되므로, 이와 관련된 알카리 토금속 불화물계의 전기전도도 변화를 조사하기 위하여 이의 전기전도도를 측정하였다.

2. 실험방법

본 연구는 기존의 용융 알카리 토금속 불화물

의 전기전도도 측정시 수반되는 문제점을 해결하고자 새로운 전기전도도 측정용 cell을 제작하여 사용하였다. 본 연구에서 사용된 cell은 Fig. 1과 같이 capillary-type cell이며, 이는 두 개의 pyrolytic boron nitride(PBN) 튜브, 상하이동이 가능한 텅스텐(W) 전극, 그리고 몰리브덴(Mo) 도가니로 구성되었다. 알카리 토금속 불화물의 용융과 전기전도도 측정은 흑연 발열체를 사용하여 최고 온도가 1923K인 진공/분위기 겸용의 고온로에서 실시되었다. 전기전도도는 Solatron 1286 Electrochemical Interface와 1255 Frequency Response Analyzer를 이용하여 측정하였다. 실험장치와 impedance를 이용한 전기전도도의 측정방법에 대해서는 본 연구자의 기발표 논문에서 자세히 서술하였다.^{6,7)} 본 연구에 사용된 알카리 토금속 불화물(CERAC, U.S.A)의 성분은 Table 1과 같다.

3. 실험결과 및 분석

측정된 비전기전도도는 최소자승법에 의해서 다음 식 (1)과 같은 Arrhenius형태의 식으로 표시하였다. 계수 a, b 및 $\ln k$ 에 대한 편차, 상관관계, 온도구간, 측정된 데이터의 수를 Table 2에 표시하였다.

$$\ln k = a - b/T \quad (1)$$

여기서 k in ohm cm^{-1} ,

T in K

Fig. 2는 본 연구에서 측정된 BeF_2 의 전기전도도와 문헌에 보고된 결과를 표시한 것으로 용융상태 BeF_2 는 다른 알카리 토금속 불화물 보다 무척 작은 전기전도도를 나타내며, 두 온도 영역에서 서로 상이한 온도 의존성을 나타낸다. 1373K 이상의 온도에서 비전기전도도에 대한 활성화 에너지는 144.77kJ/mol이며 1373K 이하

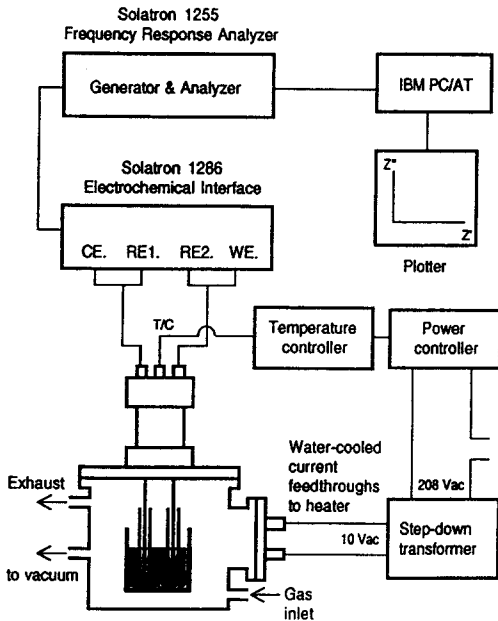


Fig. 1. Schematic of electrochemical impedance measurement apparatus for molten alkaline-earth fluorides.

Table 1. Purity for alkaline-earth fluorides (unit : %)

BeF ₂	MgF ₂	CaF ₂	SrF ₂	BaF ₂
99.5% purity	99.9% purity	99.95% purity	99.9% purity	99.9% purity
Al<0.001	Al<0.01	Al<0.005	Al<0.00	Al<0.03
Ca<0.01	Ca<0.001	Ag<0.001	Ca<0.01	Ca<0.05
Cu<0.001	Fe<0.001	Co<0.0001	Cr<0.001	Cr<0.001
Mg<0.01	Ti<0.01	Mg<0.01	Fe<0.005	Cu<0.001
Na<0.2		Si<0.007	Mg<0.005	Fe<0.001
			Si<0.01	Mg<0.001

에서는 193.72kJ/mol으로 다른 알카리 토금속 불화물 보다 큰 값을 나타낸다. 본 연구에서 측정된 BeF₂의 비전기전도도는 Mackenzie의³⁾ 측정치보다 3-4배 큰 값이나 활성화 에너지는 1173K 이상의 온도에서 Mackenzie의 측정치인 167.36 kJ/mol과 근사한 값을 보인다. Desyatnik이 측정한 비전기전도도는 본 연구의 결과 보다 3배 정도 크며, 활성화 에너지는 1173K 이하에서 106.69kJ/mol이다.⁴⁾

CaF₂의 전기전도도는 토금속 불화물 중에서 가장 많이 측정되었으며, 문헌상에 보고된 결과 중 일부와 본 연구의 결과를 Fig. 3에 표시하였다. 본 연구 결과와 Voronin²⁾의 결과는 매우 잘 일치하고 있으며, 일례로 1798K에서 그 차이가 1.38%에 불과하다. 본 연구에서 측정된 활성화 에너지는 13.85kJ/mol이며, Voronin의 결과는 13.10kJ/mol이다. 본 연구의 결과는 Mitchell과 Cameron,^{1,9)} Ogino,^{5,10)} Sveshkov¹¹⁾의 결과와 잘 일치하며, 본 연구를 포함한 위 연구자의 측정 결과는 10%의 범위 안에 모두 위치하고 있다. 본 연구에서는 PBN tube를 사용한 capillary-type conductivity cell을 사용하였으나 Voronin²⁾은 hot pressed boron nitride(HBN)로 제조된 capillary tube를 사용하였다. 본 연구와 Voronin의 측정치는 crucible type conductivity cell을 사용하여 측정한 경우^{5,8,9,10)}보다 큰 전기전도도를 나타낸다. Sveshkov는 boron nitride를 사용한 capillary-type tube conductivity cell을 사용하였지만, 측정 결과는 crucible-type conductivity cell에서 얻어진 결과에 접근한다. 용융상태 CaF₂내에 존재하는 oxide, carbide 그리고 다른 halide는 용융상태 CaF₂의 비전기전도도를 저하시키므로 기존의 보고치보다 높은 본 연구의 CaF₂의 비전기전도도는 용액 중의 불순물에 기인한다고 볼 수 없다.

본 연구에서 측정된 MgF₂의 비전기전도도와 문헌상의 보고 값이 Fig. 4에 표시되어 있다. 본 연구의 결과는 Ogino¹⁰⁾와 Voronin²⁾의 연구 결과와 잘 일치하고 있으며, 일례로 1773K에서 차이가 4.2%에 불과하다. 본 연구에서 측정된 비전기전도도의 활성화 에너지는 14.98kJ/mol이며 Voronin의 경우는 14.52kJ/mol, Ogino의 경우는 18.95kJ/mol이다.

SrF₂, BaF₂에 대해서는 본 연구와 Voronin²⁾에 의한 결과가 Fig. 5와 Fig. 6에 표시되어 있다. SrF₂의 경우에는 본 연구와 Voronin의 측정 결과 사이에 일치를 보이고 있다. 예를 들어서

Table 2. Specific electrical conductivity of alkaline-earth fluorides, $\ln k = a - b/T$

	coefficients of the equation		standard error of estimate of $\ln k$	coefficient of correlation	temperature (°C)	n
	a	b				
BeF ₂	14.0748	23341.5038	0.0268	0.9994	925-1076	53
BeF ₂	9.9516	17806.4235	0.0281	0.9949	1076-1173	28
MgF ₂	2.6746	1824.9260	0.0039	0.9967	1322-1577	47
CaF ₂	2.8225	1692.3188	0.0011	0.9988	1468-1587	42
SrF ₂	2.7111	1674.0744	0.0011	0.9965	1531-1604	25
BaF ₂	2.4728	1725.7681	0.0017	0.9953	1452-1550	28

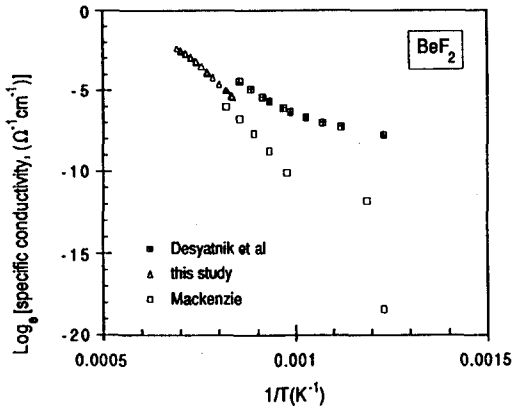


Fig. 2. Specific electrical conductivity of molten BeF₂.

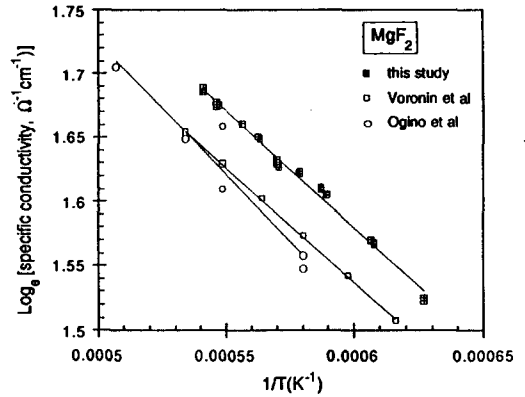


Fig. 4. Specific electrical conductivity of molten MgF₂.

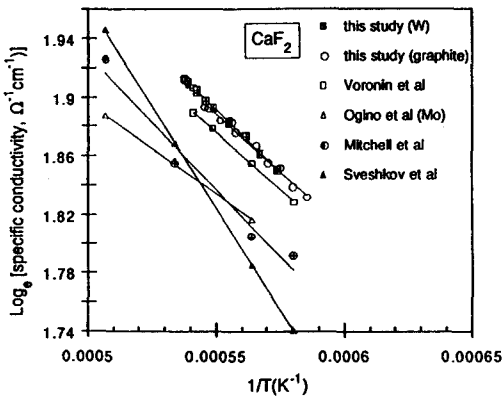


Fig. 3. Specific electrical conductivity of molten CaF₂.

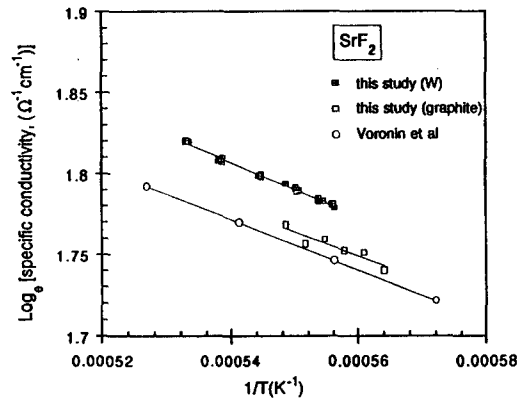


Fig. 5. Specific electrical conductivity of molten SrF₂.

1798K에서 차이가 3.3%이며, 본 연구에서 측정한 활성화 에너지는 13.68kJ/mol이며, Voronin의 결과는 12.89kJ/mol이다.

Fig. 7은 BeF₂를 제외한 CaF₂, BaF₂, SrF₂ 그리고 MgF₂의 비전기전도도를 표시한 것으로, BeF₂의 전기전도도는 그중 가장 낮은 값을 나

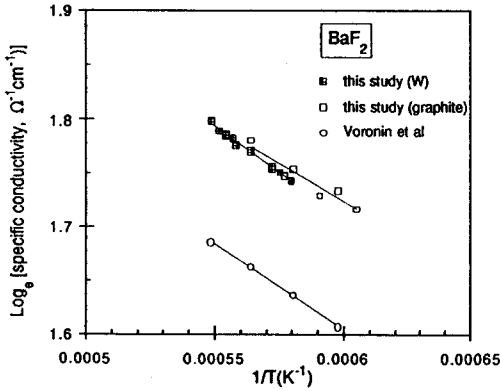


Fig. 6. Specific electrical conductivity of molten BaF₂.

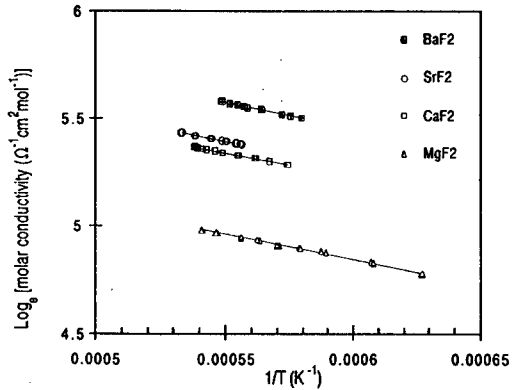


Fig. 8. Molar electrical conductivity of molten MgF₂, CaF₂, SrF₂ and BaF₂.

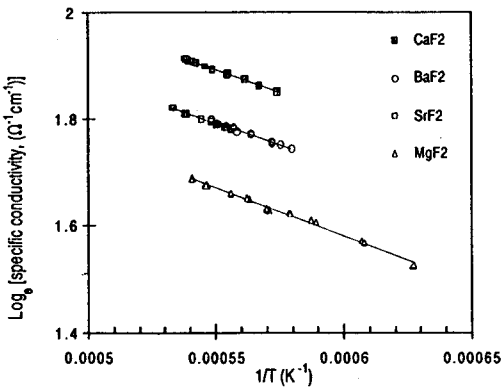


Fig. 7. Specific electrical conductivity of molten MgF₂, CaF₂, SrF₂ and BaF₂.

타내어 Fig. 7에는 표시되지 못하였다. CaF₂가 가장 큰 값의 전기전도도를 나타내며, SrF₂와 BaF₂는 서로 유사한 전기전도도를 나타낸다. MgF₂의 전기전도도는 CaF₂, BaF₂, SrF₂와 비교시 비교적 낮은 값의 비전기전도도 값을 나타내므로 CaF₂의 전기전도도를 낮출 수 있는 첨가제로서의 사용이 기대된다.

비전기전도도는 일정하게 주어진 부피의 용융염에 대한 전류 전달 능력을 나타내므로, 이는 용융염의 밀도(density)와 용융염을 구성하는 이온들의 이동도(mobility)에 의해서 영향을 받는다. 다음의 식 (2)로 표시되는 몰 전기전도도

(Λ_m , molar conductivity)는 동일한 수량의 화학종에 대한 전기전도도를 나타내므로, 비전기전도도의 비교 시와는 상이한 결과를 보이게 된다.

$$\Lambda_m = kV_m \tag{2}$$

여기서, V_m : 몰 부피

Fig. 8은 BeF₂를 제외한 알카리 토금속 불화물의 Λ_m 값으로, 이의 계산에 사용된 V_m 값은 Hara와 Ogino,¹²⁾ 그리고 Janz¹³⁾의 데이터를 사용하였다. BaF₂가 가장 큰 값의 몰 전기전도도를 나타내며, BeF₂는 비전기전도도의 경우에서와 같이 가장 작은 값의 몰 전기전도도를 나타낸다.

상기 알카리 토금속 불화물의 몰 전기전도도는 각각 불화물의 분자량 순서에 따라 나열된다. Fig. 9는 금속 이온의 전하밀도(charge density, ρ_g)변화에 따른 몰 전기전도도의 변화를 나타낸 것으로, Λ_m 과 $\ln \rho_g$ 사이에는 식 (3)과 같이 일차함수적인 상관 관계가 관찰된다.

$$\Lambda_m = 787.9 - 55.77 \ln \rho_g \tag{3}$$

모든 금속 이온의 전하밀도 계산에는 고체 금

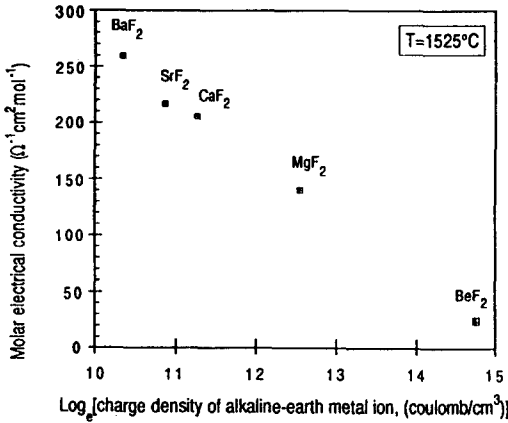


Fig. 9. Molar conductivity vs. Log₁₀ (charge density of metal cation).

속의 이온 반경(ionic radius)이 사용되었으며, BeF₂의 경우 λ_m의 계산에 1798K로 외삽된 비 전기전도도 값이 사용되었다. 상기 실험식으로부터 나타나는 몰 전기전도도의 계산 값과 측정 값 사이의 차이는 CaF₂의 경우 0.3%이며 차이가 가장 크게 관찰되는 SrF₂의 경우에도 4.0%에 불과하다. 알칼리 토금속 불화물의 몰 전기전도도 값이 금속 이온의 반경이 커질수록, 즉 전하밀도가 작아질수록 증가한다는 사실은, 상기 화합물의 용융상태의 전기전도도가 금속 이온이 아닌 불순 음이온에 의해 크게 좌우됨을 나타낸다.

무한 희박 용액에서 이온 i의 당량 전기전도도는 식 (4)와 같이 표시된다.¹⁴⁾

$$\lambda_i^{\circ} = \frac{1}{6} \frac{Ze_0F}{h} L^2 \exp\left(\frac{-\Delta G_0^*}{RT}\right) \quad (4)$$

Z: 이온의 산화상태

e₀: 전자의 전하량

F: Faraday 상수

h: Plank 상수

L: 점프거리

ΔG₀^{*}: 이온 이동에 대한 활성화 partial molar free energy

R: 기체상수

T: 온도(K)

상기 식은 무한 희박 수용액에 적용되는 식이나 용융염에 적용 시에는 이온의 전기전도도와 각 상수들 사이의 상관관계 및 전기전도도에 큰 영향을 미치는 상수의 판별에 사용될 수 있다고 생각된다. 알칼리 토금속 불화물의 경우에서와 같이 한 종류의 음이온이 전기전도도에 큰 영향을 미치는 경우, 몰 전기전도도는 식 (5)와 같이 표시될 수 있다.

$$\lambda_m = \frac{1}{6} \left(\frac{Z_{\text{eff}} e_0 F}{h} \right) L_{\text{eff}}^2 \exp\left(\frac{\Delta S^*}{R}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H^*}{RT}\right) \quad (5)$$

Z_{eff}: 주전하 이동 이온의 유효 산화 상태

L_{eff}: 유효 점프거리

ΔS^{*}, ΔH^{*}: 이온 이동에 대한 entropy와 enthalpy 변화량

상기 식은 다음의 형태로 표현 될 수 있다.

$$\lambda_m = \text{constant} \times L_{\text{eff}}^2 \exp\left(\frac{-\Delta H^*}{RT}\right) \quad (6)$$

유효점프 거리는 몰 부피 V_m의 1/3승에 비례하고, 활성화 enthalpy는 용융염에서 근접한 이온 사이의 결합 에너지, 즉 Coulombic attraction energy(E_c)로 나타낼 수 있으므로, 상기 식은 식 (7)로 표시된다.

$$\lambda_m = \text{constant} \times V_m^{2/3} \exp\left(\frac{k_c E_c}{k_B T}\right) \quad (7)$$

k_c: 비례상수

E_c: 불순 음이온과 알칼리 토금속 양이온 사이의 Coulombic attraction energy

k_B: Boltzmann 상수

$$E_c = \frac{Z_+ Z_- e_0^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r d} \quad (8)$$

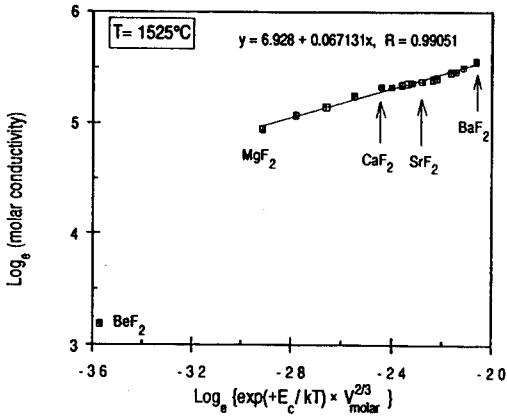


Fig. 10. Plot of Log_e (Molar conductivity) vs. $\text{Log}_e \left\{ \exp \left(\frac{E_c}{kT} \right) \times V_{\text{molar}}^{\frac{2}{3}} \right\}$.

ϵ_0, ϵ_r : 진공상태의 permittivity와 용융염의 relative permittivity

d : 양이온, 음이온 사이의 거리

상기 식의 계산에 용융염의 relative permittivity로는 3이 사용되었으며, 알카리 토금속 양이온과 불소 음이온의 반경 합이 d 값으로 사용되었다.

Fig. 10은 1798K에서 측정된 알카리 토금속 불화물의 물 전기전도도 값을 대상으로 한 $\ln \Lambda_m$ vs. $\ln V_m^{\frac{2}{3}} \left\{ \exp \left(\frac{E_c}{k_B T} \right) \right\}$ 의 그래프로, BeF_2 를 제외한 모든 경우 우수한 상관관계를 나타내고 있다.

$$\ln V_m = 7.064 + 0.07398 \ln \left\{ V_m^{\frac{2}{3}} \exp \left(\frac{E_c}{k_B T} \right) \right\} \quad (9)$$

BeF_2 의 경우는 용융상태에서 다른 알카리 토금속 불화물과는 상이한 구조를 나타내므로 상기 식에 의한 물 전기전도도의 분석시 다른 알카리 토금속 불화물의 연장선상에서 해석할 수 없다고 생각된다. 이러한 사실은 BeF_2 의 경우 다른 용융상태 알카리 토금속 불화물과의 비교 시 전기전도도에 대한 활성화 에너지가 무척 큰

사실로부터 예측할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 Electrochemical Impedance Spectroscopy를 사용하여 용융상태 알카리 토금속 불화물 $\text{BeF}_2, \text{MgF}_2, \text{CaF}_2, \text{SrF}_2$ 그리고 BaF_2 의 전기전도도를 측정하였다. 본 연구에서 제작, 사용한 전기전도도 측정용 cell은 1873K의 고온에서 매우 침식성(corrosivity)이 심한 용융염의 전기전도도 측정에 적용되어서 재현성이 우수한 데이터를 생산하였다. BeF_2 의 경우가 가장 낮은 비전기전도도를 나타냈으며, CaF_2 의 경우 가장 높은 값의 비전기전도도를 나타내었다. 그러나 물전기전도도의 경우에는 BeF_2 가 가장 높은 값을 나타내었다. 모든 알카리 토금속 불화물에 대한 물전기전도도(Λ_m)는 금속 양이온의 전하밀도에 따라 규칙적으로 변화하였다. BeF_2 를 제외한 알카리 토금속 불화물의 경우, $\ln \Lambda_m$ 값은 $\ln \left\{ V_m^{\frac{2}{3}} \exp \left(\frac{E_c}{k_B T} \right) \right\}$ 에 대해 일차함수적으로 변화하였다.

후 기

본 연구는 한국과학재단 '92핵심 전문연구과제(신진연구, 관리번호: 923-0600-003-1) 지원사업으로 수행되었으며, 이에 깊이 감사드립니다.

References

1. A. Block-Bolten and T. W. Eager, M.I.T. Welding Lab. Jan., 1982.
2. B. M. Voronin, V. D. Prisyazhnyi, K. K. Khizhnyak, and Ya. Yu. Kompan, Ukrainskii Khimicheskii Zhurnal, Vol. 46, No.3, (1980) 229-233.
3. J. D. Mackenzie, J. Chem. Phys., Vol. 32, No. 4, (1960) 1150-1152.

4. V. N. Desyatnik and A. P. Koverda, Zhurnal Fizicheskoi Khimii, 53, (1978) 235-239.
5. S. Hara, H. Hashimoto, and K. Ogino, Tetsu-to-Hagane, Vol. 63, (1978) 225-231.
6. K. B. Kim and D. R. Sadoway, J. Electrochem. Soc., Vol. 139, No. 4, (1992) 1027-1033.
7. K. B. Kim and D. R. Sadoway, J. Electrochem. Soc., Vol. 139, No. 8, (1992) 2128-2133.
8. A. Mitchell and J. Cameron, Metallurgical Transactions, Vol. 2, Dec., (1971) 3361-3366.
9. G. Bacon, A. Mitchell, and R. M. Nishizaki, Metallurgical Transactions, Vol. 3, (1972) 631-635.
10. S. Hara, H. Hashimoto, and K. Ogino, Tetsu-to-Hagane, Vol. 63, (1978) 235-239.
11. Yu. V. Sveshkov, V. A. Kalmykov, M. V. Kamenetskii, and V. Kh. Nasredinov, Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie materialy, Vol. 13, No. 13, (1977) 1045-1047.
12. S. Hara, H. Shibaiki, K. Ogino, ISIJ International, Vol. 30, No. 4, (1990) 298-304.
13. G. J. Janz, J. Physical and Chemical Reference Data, Vol. 9, No. 4, 791-829.
14. S. B. Brummer and G. J. Hills, Trans. Faraday Soc., 57, 1816(1961).