

YSZ를 응용한 액체 납-비스무스 내의 산소분압 조절
- II. 소형 정적 셀 실험

Oxygen Pressure Control in Liquid Pb-Bi using YSZ
-II. Experiment with small stagnant cell

정승호, 황일순, 김병구
서울대학교
서울특별시 관악구 신림9동 산 56-1

요 약

지난 논문에서는 산소 분압 조절을 통해 액체 납-비스무스 내의 용존 산소량을 추정할 수 있는 열역학적 근거에 대해 알아보고, 임피던스 측정으로 YSZ의 성능 특성을 파악하고 간단한 산소 펌프 실험을 수행하였다. 본 논문에서는 본격적으로 YSZ membrane을 이용한 cover gas의 산소분압 조절을 통해 액체 Pb-Bi 내의 금속 시편의 산화막 형성을 살펴본 실험 결과를 설명하고 본 실험에서 드러난 문제점들과 이를 해결하고 궁극적인 목적을 달성하기 위한 단계적 접근법을 다루었다.

Abstract

In previous paper we discussed the thermodynamic theoretical basis of calculating the oxygen concentration in liquid lead-bismuth from oxygen partial pressure in gas phase, test the performance of YSZ membrane by measuring impedance, and performed some oxygen pumping experiment using YSZ membrane. In this paper, we will discuss the oxides formation of metal samples in liquid lead-bismuth through oxygen partial pressure control in cover gas using YSZ membrane, and stepwise approach to solve the controversial points at issues discovered by experiments.

1. 서 론

지난 논문에서 밝힌 것¹⁾과 같은 장치를 이용하여 YSZ를 이용한 산소적정 실험을 수행하였다. 산소적정 실험이란, cell 내의 산소 기체의 분압을 조절하여 액체 납-비스무스 내의 산소 농도를 조절하는 방식으로 특정 금속의 산화물을 형성시키거나 환원시키는 것을 의미하며 산-염기의 적정과 같이 특정 산화물이 산화 또는 환원되는 도중에는 YSZ 양단에 걸리는 pumping potential이 변하지 않는 구간이 생길 것으로 예상하기 때문이다. 그림 1에 나타난 바와 같이 pumping potential E가 변하지 않는 시간대는, 어떤 종류의 산화물이 환원되어 산소를 공급함으로써 더 이상 potential이 떨어지지 않는 경우이거나, 혹은 반대로 어떤 종류의 산화물이 형성됨으로 인해 산소를 계속 주입하여도 potential이 증가하지 않는 현상을 나타낸 것이다. 그림 2는 Elingham diagram을 토대로 주요 금속의 산화물에 대해 온도에 따른 산소의 평형분압을 계산한 그림이다.²⁾ Fe, Cr, Ni 등 구조재의 주성분으로 쓰이는 이들 금속이 순수한 상태로 cell 내에 있다고 가정하면, 그림 1을 구할 경우 우선 NiO 또는 Fe₂O₃가 가장 높은 산소분압에서 평형을 이루고 Fe₃O₄, Cr₂O₃ 순으로 평형 곡선이 나타날 것으로 예상할 수 있다.

그림 3은 실험에 사용된 cell의 개념도이다. 지난 논문에 발표된 구조와 같으며 HT-9 시편이 wire 끝에 용접된 시편으로 들어간 것이 다른 점이다. 그림 3의 cell을 이용하여 산소적정 실험 및 Pt wire와 HT-9 시편 사이의 임피던스를 측정된 결과 그림 4 및 그림 5와 같은 결론을 얻을 수 있었다. 그림 4는 전형적인 RC 병렬 회로에서 나타나는 반원형의 임피던스 특징이며 금속 산화막이 등가 RC 병렬회로로 구성되었다고 근사적으로 가정할 수 있음을 보여준다.^{3,4)} 이 때 산화막의 permittivity를 알면 평판형 축전지를 가정할 경우 산화막의 두께를 대략적인 값으로 구해낼 수가 있다. 몇 가지 가정을 통해 impedance spectroscopy 결과로부터 산화막 두께의 추정치를 구하고 이를 산소 펌핑을 통해 도달한 cover gas의 산소분압과 비교해 보면 그림 5와 같은 경향성을 찾을 수 있다.

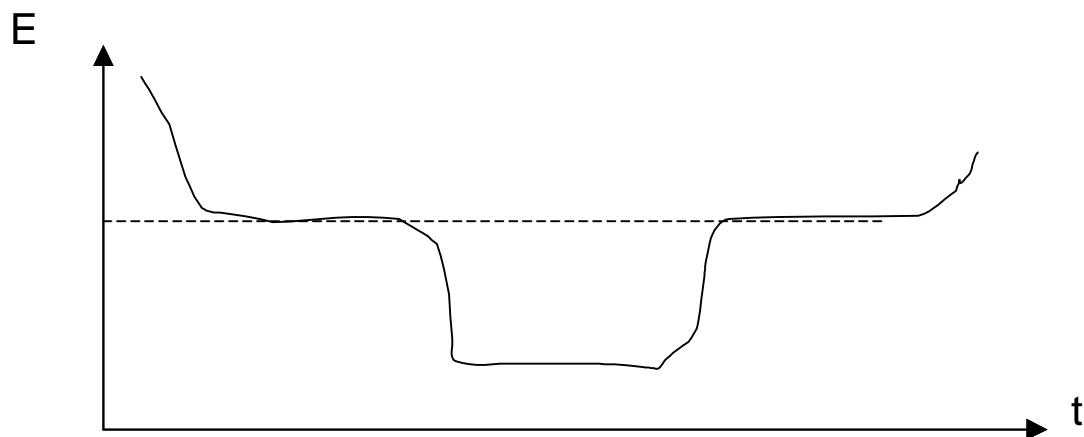


그림 1 산소 적정 실험에서 YSZ 양단에 걸리는 전압의 변화 추이 예측도

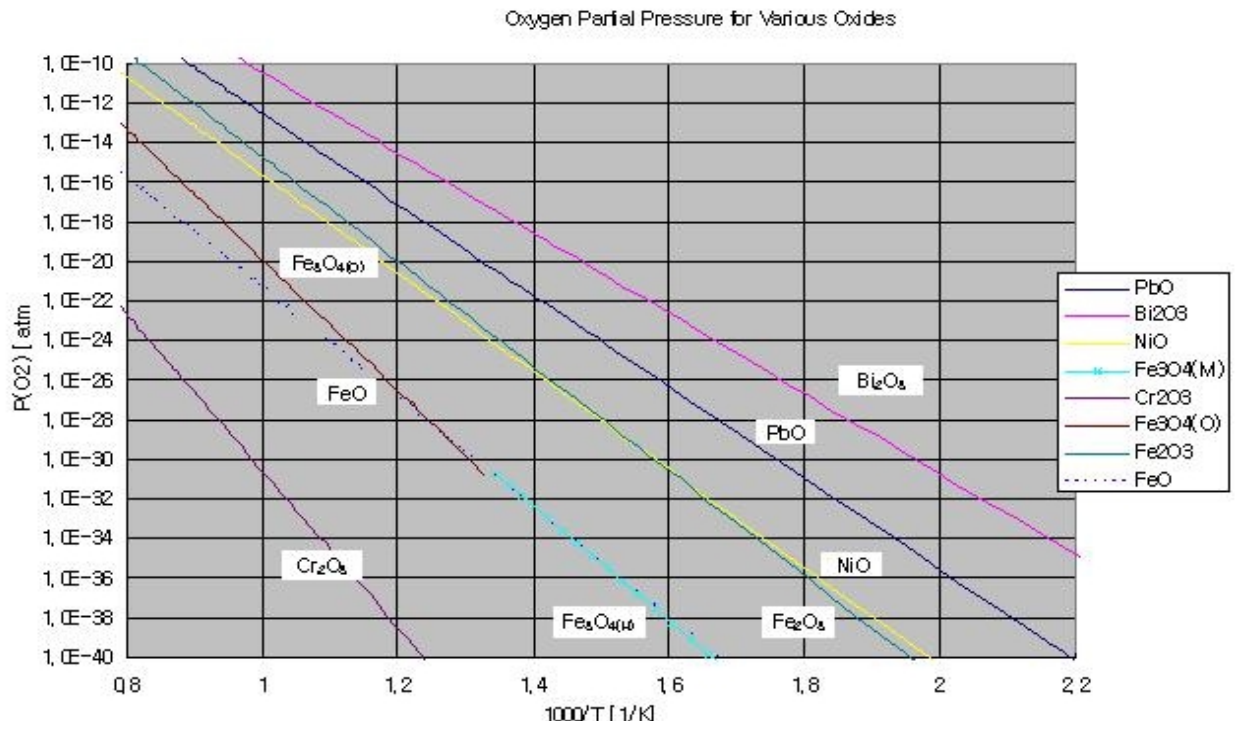


그림 2 Ellingham diagram을 산소분압에 대해 변환한 그래프

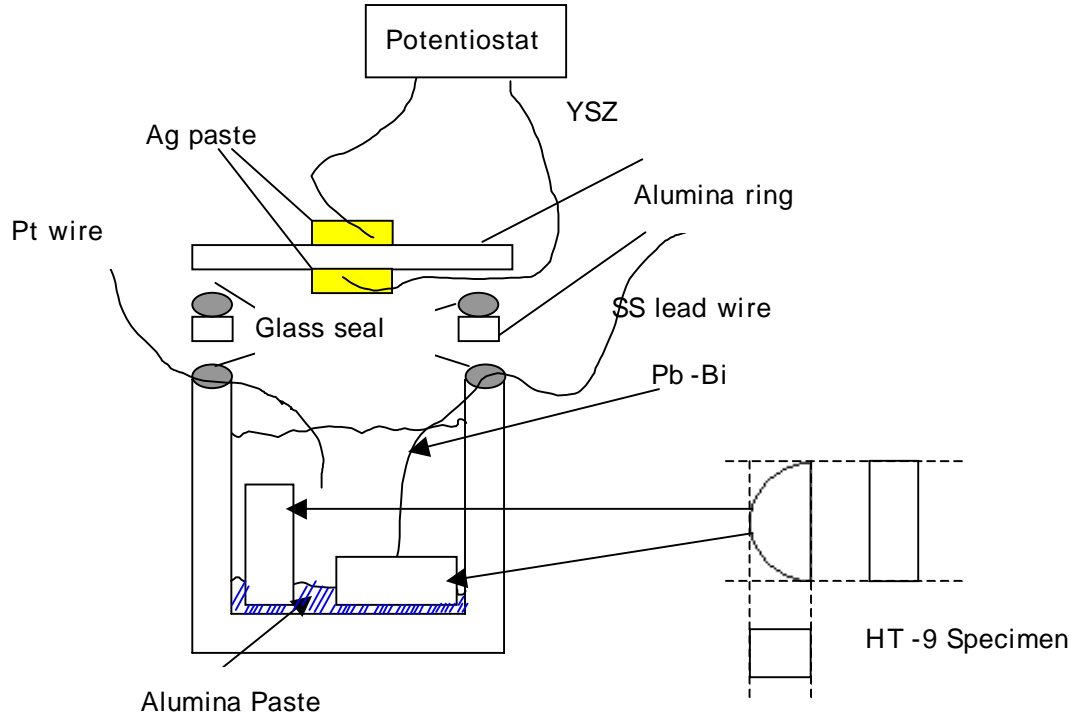
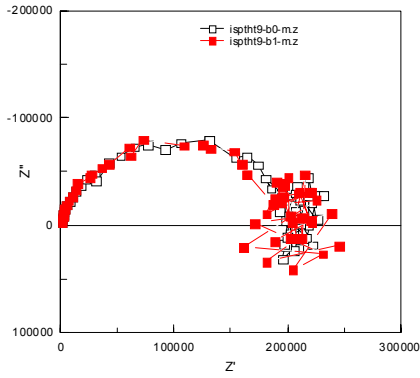


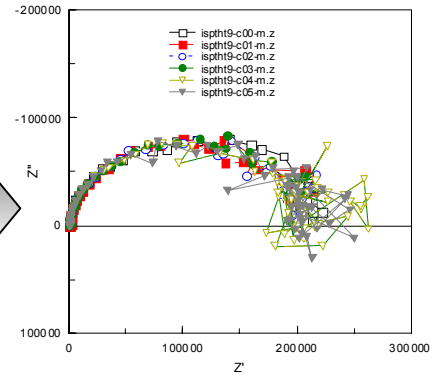
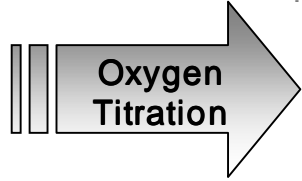
그림 3 산소적정 및 HT-9 impedance 측정 실험에 사용된 셀

•OPP in cover gas: 7.39×10^{-8} atm



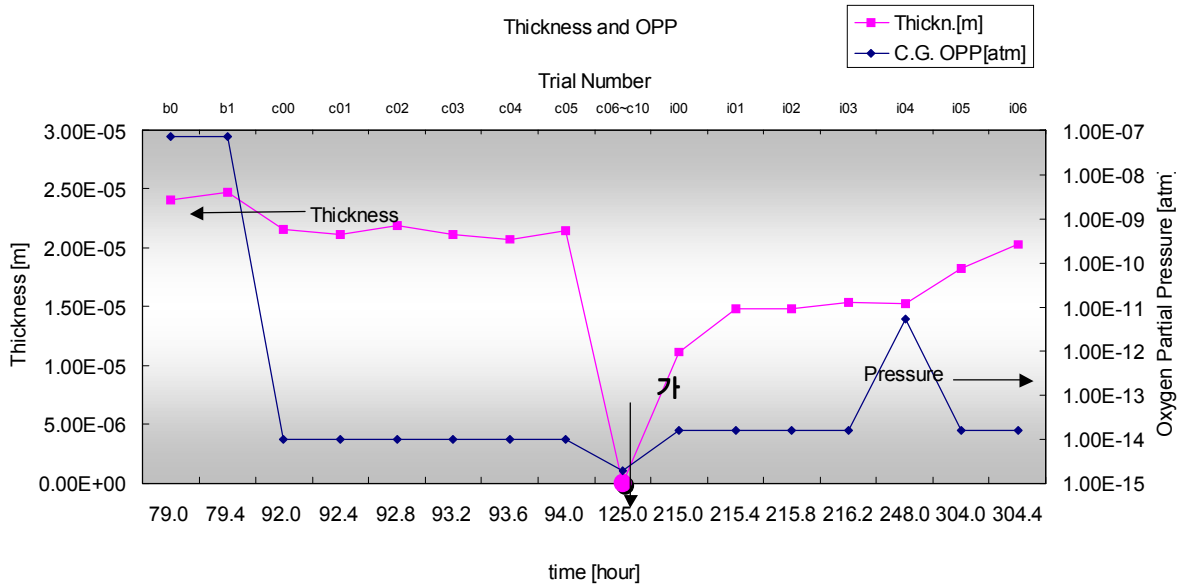
- Pt-HT9 @ 660 °C
- 2 measurements
- No. b0, b1

•OPP in cover gas : 1.03×10^{-14} atm



- Pt-HT9 @ 660 °C
- 6 measurements
- No. c00, c01, c0, c03, c04, c05

그림 4 Pt wire와 HT-9 시편 사이에서 측정된 impedance



•Oxide thickness(calculated from impedance) shows OPP -dependent tendency and also time - dependent behavior.

그림 5 산소분압의 변화에 따른 산화막 추정치의 경향성

그림 5의 결과는 산소 분압의 증가와 감소에 따라 산화막의 두께도 그 변화를 따라가는 추이를 보여주는 것 같다. 그러나 실제 실험이 끝난 후 cell을 분해해 본 결과 그림 6과 같이 상당량의 산화물이 cell을 덮고 있었으며 대부분의 내부 영역이 흑색의 산화물로 덮여 있었다. 결국 액체 납-비스무스와 금속 HT-9 사이의 산화막의 임피던스를 측정했다고 생각한 것은 사실과 다른 것으로 보이며 경향성을 제외한 수치의 추정치는 매우 많은 문제점을 가지고 있는 것으로 생각되었다.

기존에 여러 차례 실험되었던 소형 알루미늄 도가니들을 분해하여 내부 상태를 비교·확인한 결과 산소분압조절을 위한 YSZ 산소 펌핑 실험이 비교적 잘 수행된 실험과 그렇지 못한 실험에서 그림 7과 같이 확연히 Pb 혹은 Bi 산화물의 형성 및 분포가 차이가 남을 알 수 있었다. 산소분압을 PbO의 생성분압 이상으로 유지하며 장기간 실험한 셀에서는 넓은 영역에 걸쳐 납 산화물로 보이는 붉고 노란 화합물이 퍼져 있고 Pb-Bi가 고화된 금속영역은 밝게 빛나는 부분에 매우 국한되어 있다. 그러나 그림 7의 '2'에 보이는 바와 같이 PbO 생성 분압 이하 혹은 그 근방에서 지속적인 실험을 수행한 셀은 비교적 반짝이는 금속 영역이 적황색의 산화물 영역에 비해 넓은 것으로 보아 다량의 Pb-Bi가 산화되지 않고 금속 상태로 고화되었음을 알 수 있다.

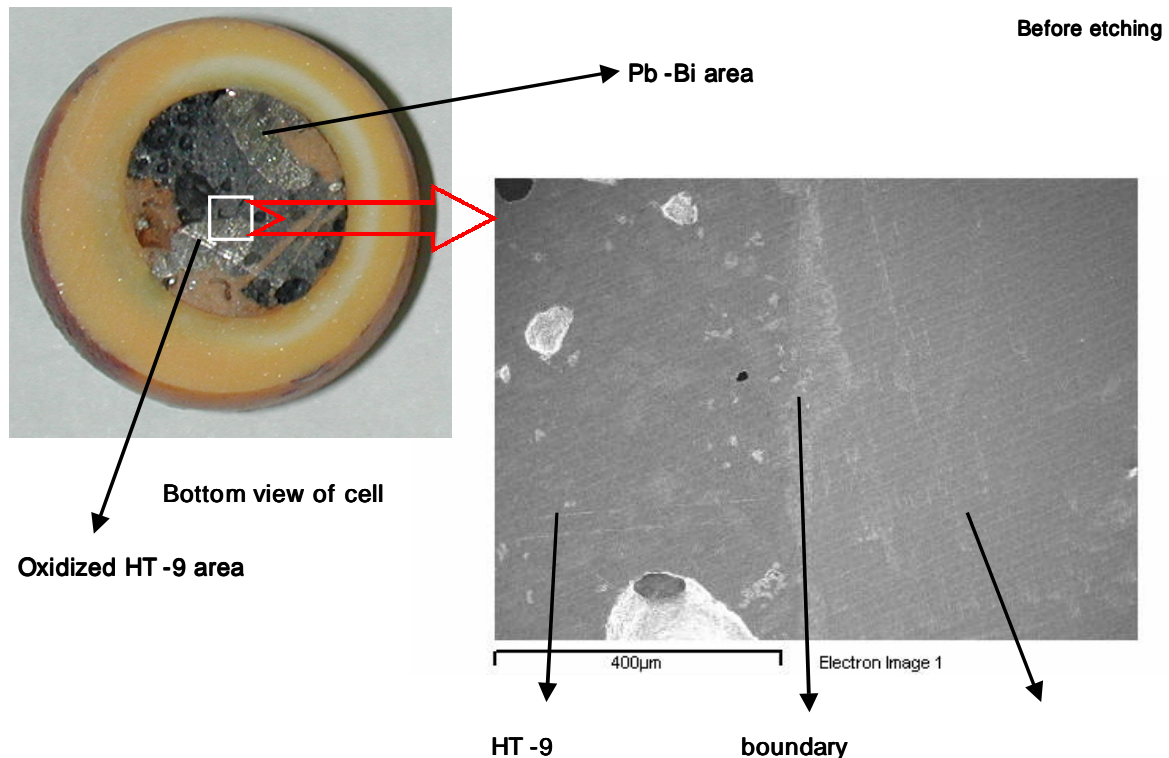


그림 6 실험을 끝마친 후 cell의 분해도

이러한 결과를 토대로, 산소분압 조절을 통해 액체 금속 내의 용존산소량을 조절하고 금속 시편의 표면에 산화막 형성을 관찰하는 궁극적인 목적을 달성하기 위해 해결해야 할 과제들과 그에 대한 단계적 접근법을 도출하였다.

본 실험에서 드러난 문제점은,

- 1) 그림 6 및 7에 나타난 바와 같이 분위기로 이용되는 기체 내의 산소 불순물 농도가 예상보다 매우 높아 cell 내의 산소 펌핑이 원활하지 않다.
 - 2) wire 대 wire 형태의 구성에서 impedance를 측정할 경우 값의 획득이 어렵고 산화막 두께의 도출 과정에서 평판형의 구성에 비해 무리한 가정이 도입될 소지가 크다.
 - 3) 액체 납-비스무스 내에서 합금의 산화 특성을 바로 실험하기에는 개별 순수 금속의 액체 금속 환경에서의 산화 현상에 대한 정보가 부족하다.
 - 4) YSZ의 성능 한계에 의해 고온에서 장시간 동안 펌프로써 동작하기에 무리가 있는 것으로 보인다. 장시간 펌프로써 동작한 후, 저항특성이 나빠지는 현상이 자주 발생한다.
- 이상의 문제점을 해결하기 위한 전략은,

- 1) impedance spectroscopy 결과를 얻기 전에, 우선 YSZ를 이용한 산소분압 조절 기술을 개발한다.
- 2) 합금에 앞서 순수 금속-철, 니켈, 크롬 등-에 대한 산화 특성을 실험하여 먼저 파악해 둔다.
- 3) 기체-금속(액체금속 혹은 고체 금속) 환경에서의 산소분압 실험을 통해 액체금속-고체금속 환경에서의 산화막 형성 실험에 대한 기초자료로 활용한다.

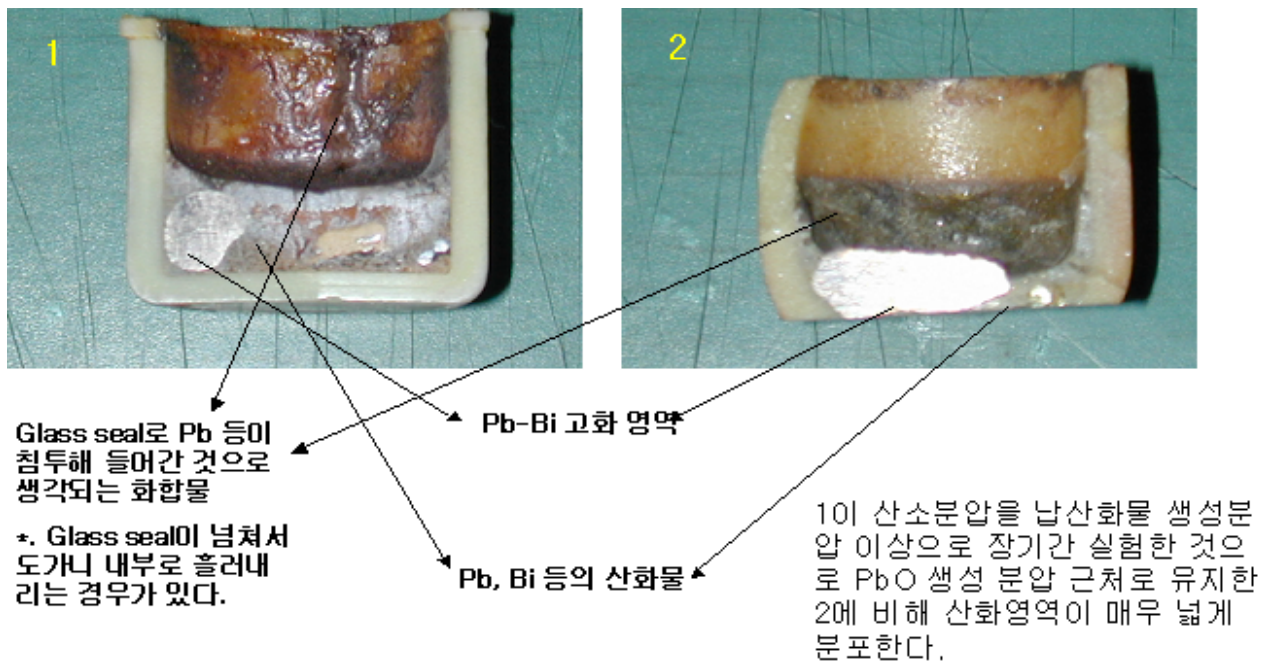


그림 7 산소분압 조절이 잘 이뤄진 셀과 그렇지 못한 셀 간의 차이를 보여주는 셀 분해도

4) 분위기 기체 내의 정확한 산소분압을 확인하는 방안, glass seal이 정상적으로 동작하는지를 확인하는 방안, 그림 1과 같은 이상적인 적정 곡선을 얻는 것이 타당한가의 여부 등 해석의 난해함을 줄이기 위해 기본 사항들을 점검할 수 있는 방안을 마련한다. 이상으로부터 다음과 같은 일련의 실험들을 수행하였다.

2. 액체 납-비스무스와 Fe wire 사이의 YSZ 응용 실험

먼저, 그림 6, 7 등에 나타난 바와 같이 Ar ballance의 외부 기체 내 산소 불순물이 과량으로 포함되는 것을 해결하기 위해 그림 8과 같은 cell을 구성하였다. 이전 실험의 cell들은 산화막의 성장을 impedance spectroscopy로 관측하기 위해 금속 시편들에도 lead wire를 붙여 계측기에 연결하였으나 산소분압 조절 기술만을 확립하기 위해 그와 같은 wire를 제거하여 구조를 단순화하였다는 점이 다르다. 이것은 금속 시편들을 연결한 lead wire 간의 절연을 목적으로 삽입한 alumina ring이 빠지는 등 YSZ와 소형 crucible 사이의 구조가 단순해짐으로써 seal을 좀더 확실히 할 수 있는 이점이 있다.

그림 9는 실험에 들어가기 전 cell을 구성해 나가는 과정에 찍은 사진들이다. (a)는 glass seal을 도포한 알루미늄 소형 도가니에 Fe wire 0.494 gram을 꼬아 넣고 ceramic paste로 바닥에 고정시킨 모습이다. 이것은 Pb-Bi의 부력에 의해 금속 시편이 위로 떠오르는 것을 막기 위해서이다. (b)는 (a)와 같은 상황에서 5.44 gram의 Pb-Bi shot을 쌓아 넣은 모습이다. 이 위에 Ag paste를 sintering한 YSZ membrane을 덮으면 cell 구성이 끝난다.

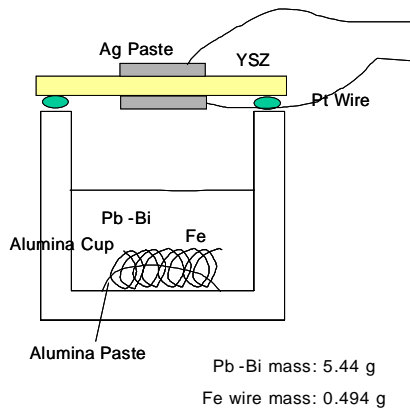


그림 8 Pb-Bi 환경에서의 실험 cell 구성도

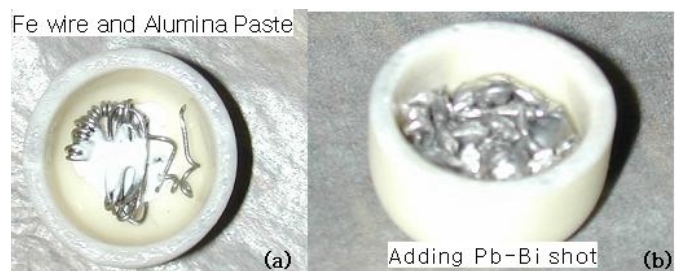


그림 9 실험 전 Cell 구성 사진

(a) cell 바닥에 Fe wire를 ceramic paste로 붙인 모습
(b) (a)를 작업한 후 Pb-Bi shot을 집어 넣은 모습

본 실험에서 궁극적으로 보고자 하는 바는 납 또는 비스무스 산화물은 생성하지 않으면서 구조재 표면에 보호산화피막을 형성시키는 산소 분압을 유지하는 것이다. 그림 2에 나타난 바와 같이 구조재의 주요 성분인 Fe의 산화 분압은 모든 온도 영역에 걸쳐 냉각재

인 납 및 비스무스의 산화 분압보다 낮다. 그러므로 산소 분압을 이 사이에서 유지하여 상기의 목적을 달성할 수 있다는 것이 일반적으로 알려진 사실이다.

Pb-Bi 환경에서의 산소분압 조절 실험은 우선 수소를 투입하여 환원 환경을 유지하는 상태에서 YSZ의 impedance spectroscopy(IS)를 수행하여 저항 특성을 파악하는 것으로 시작한다. 온도를 700 °C로 승온하여 장시간 유지하여 glass sealing이 완성되는 것을 open circuit potential(OCP)을 지속적으로 측정하여 판단하며 이후 OCP가 안정적인 값을 나타내면 galvanostatic 혹은 potentiostatic한 방법으로 산소를 cell 안으로 집어 넣거나 (pumping in) 밖으로 빼내는(pumping out) titration 실험을 수행한다.

그림 10은 YSZ 양단의 전극에 걸린 전압의 변화로 살펴본 실험 전반부의 이력이다. 실험 중간 과정에서 온도 조절 프로그램 상의 문제로 원치 않은 온도까지 내려간 지점이 있었으므로 이를 기준으로 전반부와 후반부로 나누었다. 전반부 실험의 특징은 그림 10에 나타난 바와 같이 OCP 및 pumping 과정 중의 전위차 값이 매우 심한 fluctuation을 겪었다는 점이다. 전위차의 심한 흔들림은 40만 초(약 111 시간)가 지난 시점에서 갑자기 없어졌으며 이후에는 안정된 값을 보였으며 더 이상의 요동은 없었다. 정확한 원인은 알 수 없지만 이는 glass sealing에서의 문제로 작은 기포를 통해 바깥 쪽의 산소가 cell 안으로 주기적으로 침투했기 때문으로 생각된다.

potential 값이 안정을 찾은 후 총 5회에 걸쳐 0.25 C의 전하량에 해당하는 산소를 cell 바깥으로 뽑아내었다.

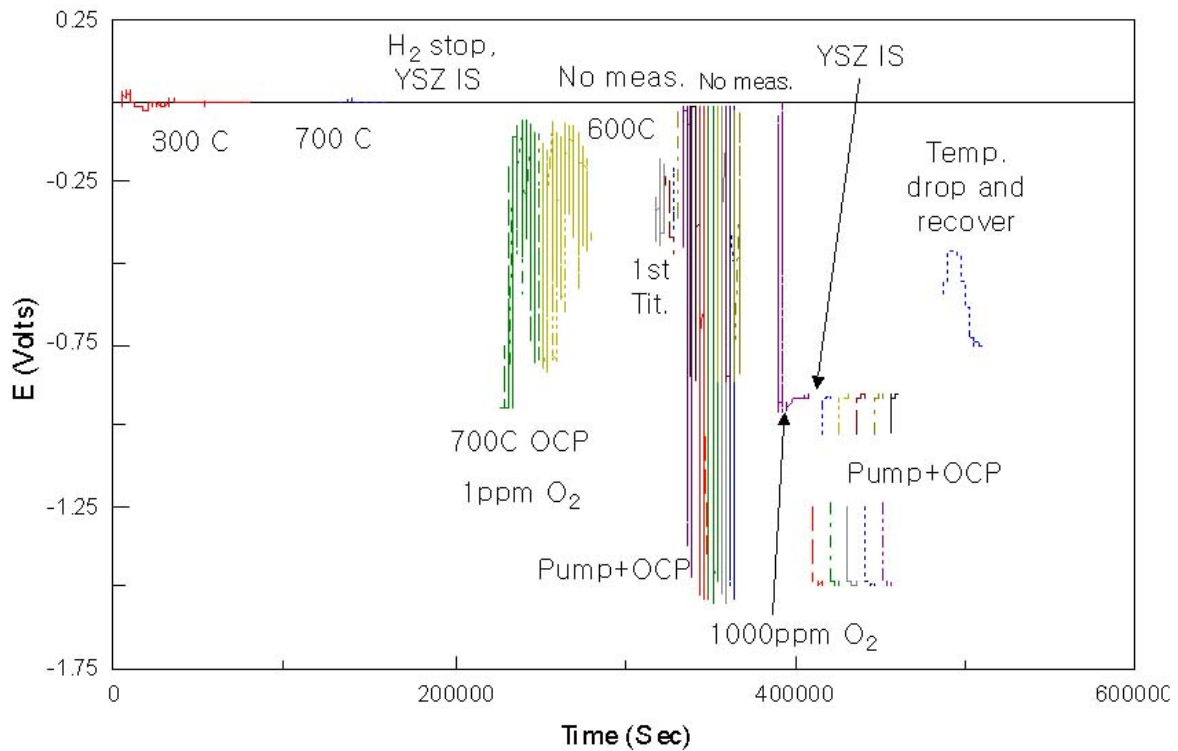


그림 10 Pb-Bi 환경에서의 산소분압 조절 실험-YSZ 양단의 전위차로 본 실험 전반부의 이력

그러나 그림에 나타난 바와 같이 특별히 OCP의 변화가 나타나지는 않았으며 이것은 약 -0.8 V에 이르는 전위차 값이 바로 Fe의 산화물이 생성되는 분압에 해당함을 보여주는 것으로 추측된다.

약 50만초 부근에서 온도 조절 프로그램 상의 원인으로 원하지 않는 온도로까지 온도가 하강한 모습이 그림 10에 나타나 있다. 이 뒤에 수행된 실험의 전체 이력이 후반부를 이루고 있으며 그 전체의 모습이 역시 그림 10과 마찬가지로 YSZ 양단의 전위차에 대해 시간에 따라 보인 것이 그림 11이다.

후반부의 실험에서 나타난 특징은 pumping in, 혹은 pumping out으로 titration의 방향을 바꾸는 데에는 OCP가 민감하게 반응하지만 이후 같은 방향으로 pumping을 지속할 경우에는 그와 같은 변화가 발생하지 않는다는 점이다. 이와 더불어 cell 안의 산소를 밖으로 뽑아내는 titration 실험에서 당초의 예상과는 달리, plateau를 한번 거쳐 계속 떨어지던 potential 곡선이 천천히 다시 plateau가 나타난 부근의 값으로 회복되는 현상이 두 번 관측되었다. 이후, 계속 pumping out titration 실험을 계속하였으나 OCP는 더 이상 실험 전반부에 나타난 것과 같은 -0.8 V 부근의 값으로 회복할 수 없었으며 YSZ의 특성이 나빠져 더 이상 효과적으로 전류를 흘릴 수 없다고 판단하여 온도를 다시 올린 지 32만 초 후에 가열로를 끄고 실험을 중단하였다.

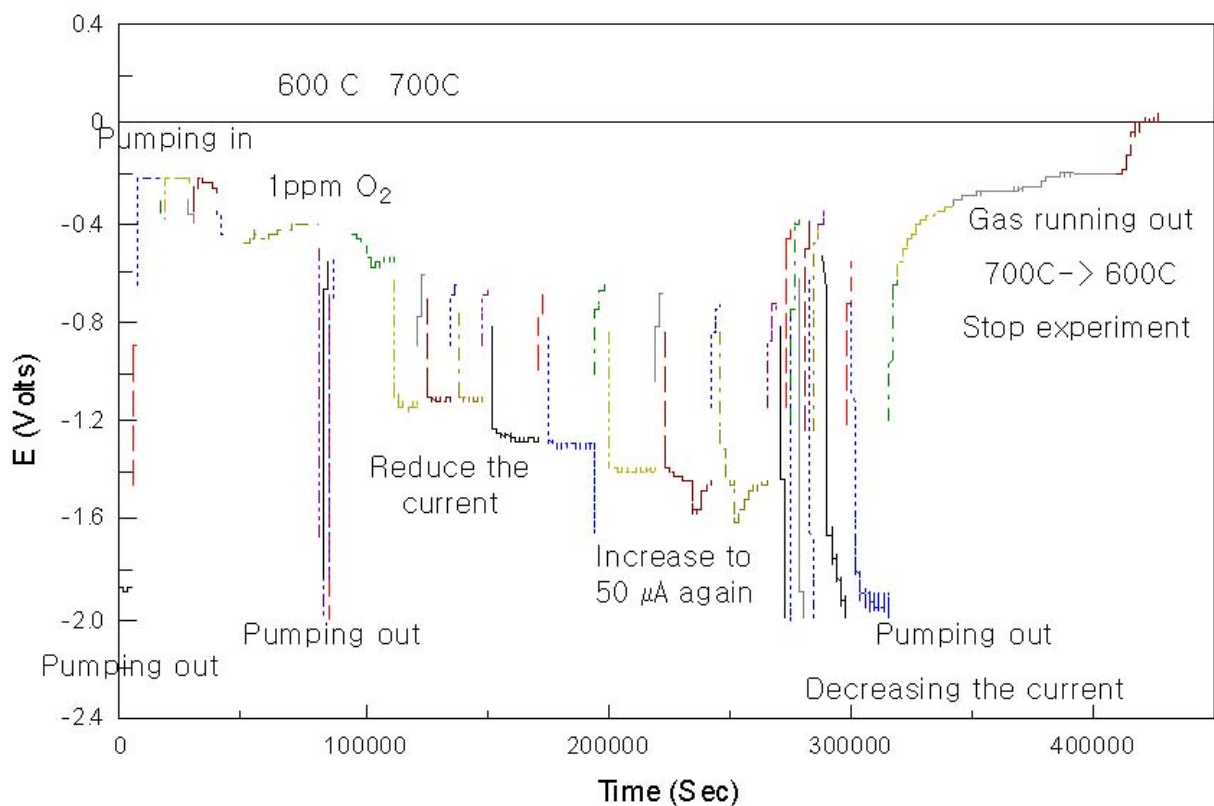


그림 11 Pb-Bi 환경에서의 산소분압 조절 실험-YSZ 양단의 전위차로 본 실험 후반부의 이력

그림 12는 실험을 마무리한 후 cell을 분해한 결과를 보여주고 있다. 이전에 실험했던 cell에서 나타났던 황색과 적색의 산화물은 보이지 않았으며 (c)에 나타난 바와 같이 cell의 내부도 깨끗한 금속 상태를 유지하고 있었다. 초기에 환원 환경 상태에서 시작한 것이 전체적으로 cell 상태를 건전하게 유지하는 데에 큰 도움이 되었음을 알 수 있다. (b)가 보여주듯이 YSZ와 Ag paste 간의 sintering 상태가 좋지 않았던 것으로 보이나 이것이 YSZ 저항 특성에 나쁜 영향을 준 직접적인 원인인지는 확실치 않다.

Fe wire의 양이 많았던 탓에 가운데 부분에는 wire를 꼬아 놓은 사이로 Pb-Bi가 침투하지 못하여 wetted area가 매우 크게 줄어들고 말았다. Fe와 LBE 사이의 계면이 적어 본래 의도했던 것과 같이 완벽하게 Fe를 Pb-Bi 환경 하에 두고서 실험하지는 못했음을 알 수 있다.

그림 10과 11에 나타나 있듯이 도중에 주변 기체의 환경을 여러 번 바꾸어 보면서 실험을 하였다. 1 ppm의 산소 불순물을 포함한 Ar 기체와 1000 ppm의 산소를 포함한 Ar 기체를 주입하여 비교한 것으로서 1000배의 산소농도 차이가 남에도 불구하고 두 기체를 바꾸어서 생기는 YSZ 양단의 전압차는 매우 미미하였다. 이는 곧 실제로는 산소 불순물이 전체 시스템에 예상보다 많이 침투하고 있다는 증거라고 판단되며 시스템 전체의 기체 주입 배관 등의 누설 상태를 점검하여 향상시켰다.

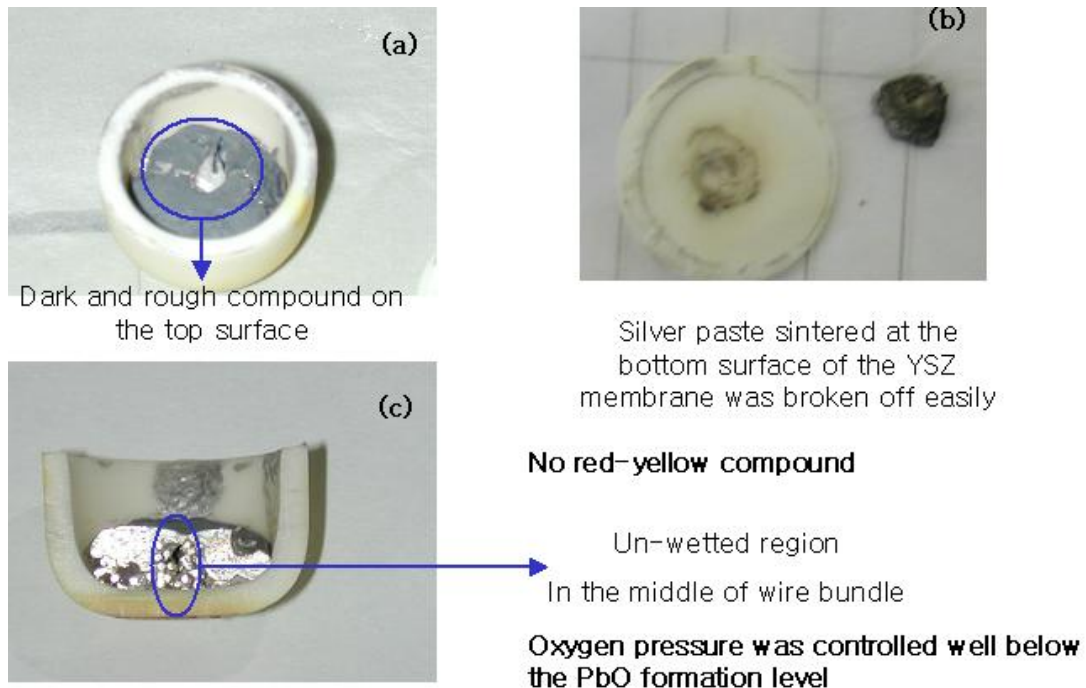


그림 12 Pb-Bi 환경에서 실험한 후의 cell 분해도

- (a) YSZ membrane을 제거하고 cell 안을 들여다 본 그림.
- (b) YSZ 양쪽에 소결한 Ag paste는 매우 쉽게 떨어져 나갔다.
- (c) 단면을 절개하여 본 결과 내부에는 전혀 산화된 흔적이 없었다.

3. 기체-금속 환경에서의 Fe₃O₄의 환원실험

먼저 Fe 시편을 700 °C의 고온에서 산화시켜 Fe₃O₄의 산화막을 얻었다. 이렇게 만든 시편을 cell 내에 집어넣고 YSZ membrane으로 위를 덮어 cell을 완성하였다. 총 18 mg의 산화된 시편을 넣어 cell 바깥으로 산소를 펌핑해 뽑아내는 titration 실험을 수행하였으나 그림 13에 나타난 바와 같이 총 17.7 C의 전하를 흘리는 동안 OCP는 전혀 변화를 보이지 않았다. 2 군데에서 titration 곡선과 유사한 모양의 potential drop이 있었으나 pumping 후의 OCP는 역시 변화가 없었다.

18 mg의 시편 중 산화된 Fe₃O₄ 파편의 무게는 약 10 mg이었다. 그 중 약 2.76 mg의 산소원자가 포함되어 있다고 가정할 수 있다. 이렇게 볼 경우, 이 산소원자는 2가로 이온화됨을 고려할 때 최대 33.3 C의 전하량에 해당한다. 17.7 C을 흘리고도 초기 상태에서 벗어나지 못하고 0 mV에 머무르는 것은 cell 내부의 산소의 양이 YSZ로 변화를 주기에 너무 많거나 glass seal 등에 문제가 있는 것으로 생각되었다.

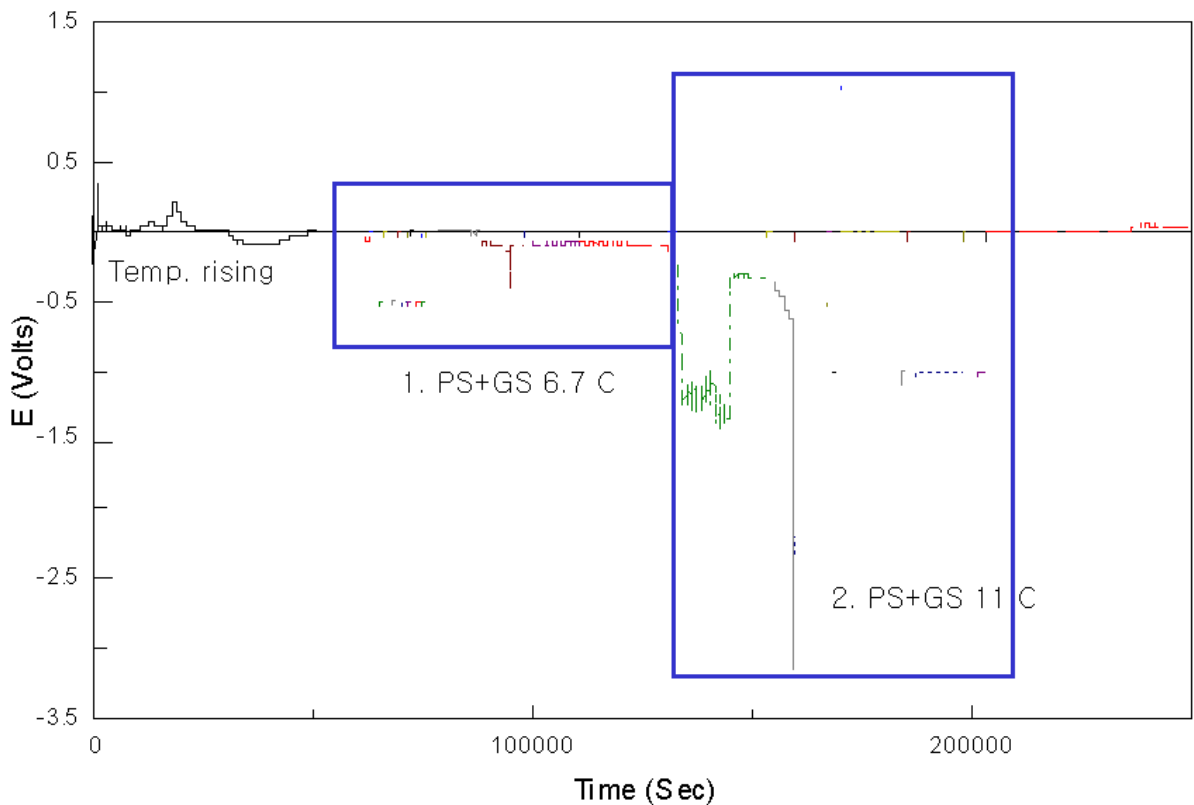


그림 13 시간에 따른 실험 이력을 YSZ 양단의 전위차로 기록한 그림. 총 17.7 C의 전하를 흘렸다.

기체 환경 하에서 시도된 첫 번째 실험의 문제점을 파악하기 위해 충분히 비슷한 양의 산화막을 포함한 같은 조건의 Fe wire 시편을 제작하여 실험을 수행하였다. 먼저 기존에 사용하였던 cell에 glass sealing을 추가로 도포하여 sealing을 확실히 만족시킨 후 같은 승온 조건에서 변화하는 OCP를 살펴보고 다시 비슷한 시편을 이번에는 sealing을 하지 않은 조건에서 같은 승온 조건에 두고 변화하는 OCP를 살펴보았다.

그 결과 그림 14와 같은 OCP 곡선을 얻을 수 있었다. 두 곡선은 glass가 softening 되기 시작하는 온도인 700 °C에 이르는 30,000 초 부근에서 그 차이가 확연히 드러나기 시작한다. 남아 있던 Fe wire가 산화되고 glass가 충분히 softening 되면서 sealing이 이뤄지고 있음을 바로 검은 곡선의 추이에서 알 수 있다. 이는 추가로 도포한 glass가 충분히 sealing의 기능을 수행하고 있음을 나타낸다. 반대로 붉은 색의 곡선은 같은 조건임에도 불구하고 30,000 초 부근에서 급격한 OCP 감소가 나타나지 않았다. sealing이 되지 않을 경우 산화막 생성이 진행되어도 바깥 쪽의 산소가 유입되어 거의 변화가 없었다는 증거이다. 급격히 산화 반응이 진행되는 시간대(sealing이 이뤄진 OCP 곡선에서 급격히 하강하는 부분)에서는 미량의 OCP 감소가 관측되었으나 어느 정도 반응이 진행된 시간대(sealing이 이뤄진 OCP 곡선에서 평평한 부분이 나타나는 지점)에서는 다시 0 mV 부근으로 되돌아감을 알 수 있다.

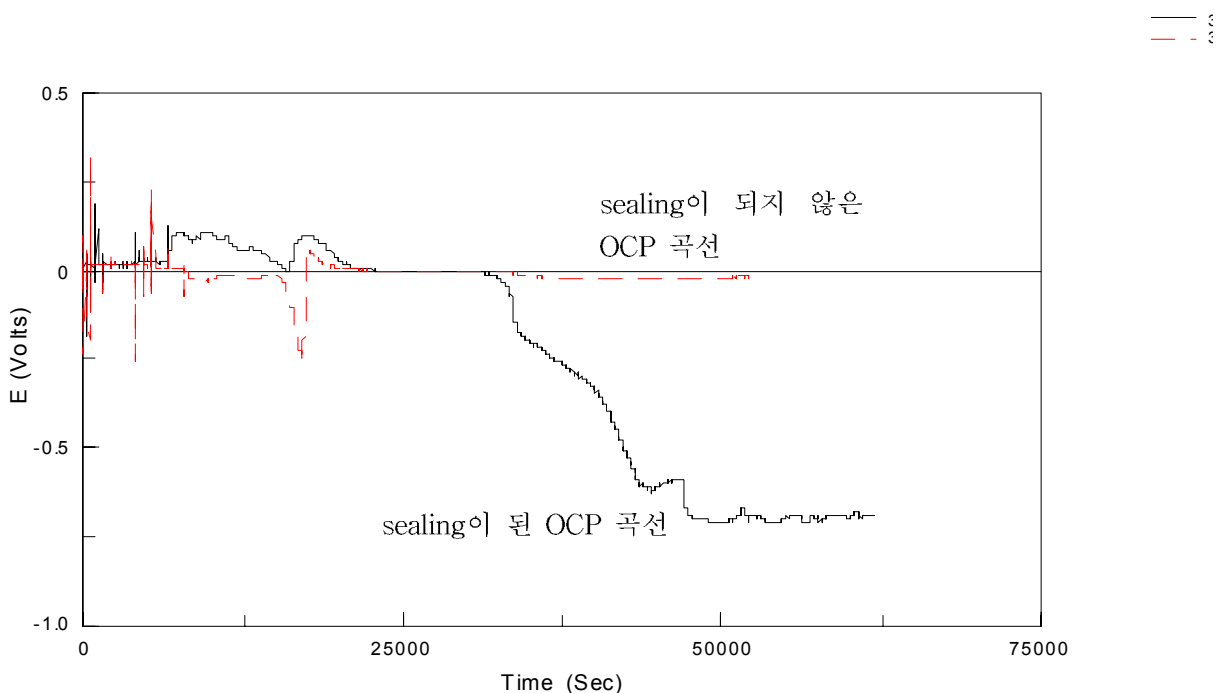


그림 14 sealing이 이뤄진 상태와 그렇지 않은 상태에서 glass softening 온도에 이르는 과정의 차이

상기 실험들에서 발견된 또 하나의 문제점은 YSZ membrane의 저항 특성이 좋지 않아 0.1 mA 이하의 소량의 전류량으로 pumping 하는 데에도 1 V가 넘는 큰 전압이 필요하다는 것이었다. 현재 알려져 있는 바로는 2 V 내외의 큰 전압이 인가될 경우 YSZ가 전극으로서 적절히 동작하지 못하고 절연과괴가 일어난다고 한다. Fe와 같은 금속을 산화시킬 경우 산화물의 산소 평형 분압이 매우 낮은 편에 속하기 때문에 YSZ에 걸리는 전압 역시 매우 커서 이러한 점을 주의해야 한다.

수 차례의 실험 결과 YSZ에 걸리는 전압의 크기가 클수록 같은 전류를 흘리기 위한 전위차는 더욱 커진다는 것을 확인할 수 있었다. 이는 YSZ의 알려진 특징이기도 하며 이를 보완하기 위해 수소를 이용한 환원 분위기를 조성하여 전위차를 줄여 보았으나 마찬가지였다.

4. 2 개의 cell을 이용한 실험

앞서 설명한 바와 같이 기체 환경에서의 Fe 산화 실험 결과를 보면 glass softening이 일어나는 700 °C 부근에서 특정 산화물의 생성에 의해 OCP 값이 급격히 떨어지는 것을 볼 수 있다. 시간이 지나면 이 값은 점차 안정화되어 일정한 값을 유지하므로 만일 어떤 산화물이 생성되는지만 명확히 알 수 있다면 평형 산소분압으로부터 역으로 바깥의 산소 분압을 계산해 낼 수 있다. 이를 응용하여 두 개의 cell을 이용하면 하나는 바깥의 산소 분압을 측정하는 기준 cell로 쓰고 다른 하나는 그 기준 cell로부터 얻은 값으로 산소 분압 조절실험의 엄밀성을 확보할 수 있게 된다.

기존의 실험 장치에 두 개의 cell을 장착하는 계획의 목적은 여기에 있다. 이를 위해 예비 실험으로서 두 개의 셀을 준비하여 산화막을 가진 Fe wire의 산소분압 조절 실험에서 했던 것과 같은 실험을 수행하였다. 다만 시편은 모두 99.99%의 Fe만을 이용했으며 하나는 glass sealing 도포를 2번한 것, 하나는 sealing을 하지 않은 것으로 준비하여 그림 14의 결과를 재확인하였다. 이후 sealing이 된 cell은 titration 실험을 계속 수행하였다.

표 1 2개의 cell을 이용한 예비 실험의 titration 수행 결과 요약표

Titration Index	Titration Coulomb (-: pumping out, +: pumping in)	OCP before pumping	OCP after pumping	Temperature
Potential, -0.900 V	-0.27 C	-0.791 V	-0.841 V	700 °C
Potential, -0.900 V	-0.21 C	-0.841 V	-0.831 V	700 °C
Potential, 2회	-1.91 C	-0.831 V	-0.877 V	700 °C
Galvano, 3회	1.03 C	-0.877 V	-0.868 V	700 °C
Galvano, 15 µA	0.51 C	-0.868 V	-0.849 V	700 °C
Galvano, 50 µA	0.835 C	-0.849 V	-0.826 V	700 °C
Potential, -1.00 V	-0.065 C	-0.875 V	-0.901 V	600 °C
Galvano, 10 µA	2.14 C	-0.901 V	-0.570 V	600 °C

전체 titration 수행 결과를 표 1에 요약하였다. 표에 나타나듯이 특정 전위차에서 pumping action을 전후하여 변화가 없는 영역은 나타나지 않았으며 전하량과 voltage 변화 사이의 관계도 일정한 법칙을 찾기가 힘들다. Fe의 경우 산화물의 종류가 세 가지나 되고 바깥 쪽 산소분압의 변화가 어떠한지를 알 수 없다는 요소 또한 실험 결과를 정확히 예측하는 데에 방해요소이다.

예비 실험 결과, 의미 있는 적정곡선을 찾기 위해서는 10만 초 단위의 시간으로 pumping을 수행하고 OCP를 측정해야 하는 것으로 보인다. 그보다 짧은 단위의 시간에서는 potential이 평형에 도달했는가를 판단하기 힘들고 titration 곡선 상의 변화도 적은 것으로 나타났다. 실험 결과 나타난 titration 곡선은 이론적으로 예측한 그림 1과 같이 깔끔한 순서로 나타나지 않고 모호한 곡률을 가진 결과들이 대부분이거나 심지어 증가와 감소의 경향이 바뀌는 지점도 있었다.

5. 결론

외부 기체의 산소 불순물 조절에 실패할 경우, 다량의 산소가 포함되어 있다면 액체 납-비스무스의 산화물이 glass seal을 침투하여 외부로 빠져나가는 사례가 반복되었다. 기체 주입부의 leak 방지를 강화하고 수소를 투입하는 등의 방법으로 산소 불순물의 문제는 처리될 수 있었다. 또한 산소 불순물의 정확한 분압 값을 알아야 하므로 이를 보조할 수 있는 cell 고안이 요구되어 두 개의 cell을 이용하는 방식을 채택하였다.

산소적정 실험에서 나타난 바로는 이것이 산-염기 적정실험과 같이 이상적인 형태가 아닌 다른 형태를 가질 가능성이 있다. 적정 도중 potential의 곡률이 오목과 볼록이 변할 정도로 크게 바뀌는 지점이 나타났다는 사실이 이를 보여주고 있다. 이를 규명하기 위해 산화-환원 반응 속도 및 산소 적정량과 산소 분압 변화 사이의 관계 등을 우선적으로 밝힐 필요가 있다.

6. 참고문헌

- 1) 정승호, 황일순, 박병기, "YSZ를 응용한 액체 납-비스무스 내의 산소분압 조절-I. 이론적 기반", 2002 추계 원자력학회 학술발표회. 용평, 2002.
- 2) David R. Gaskell, Introduction to the thermodynamics of materials, third edition, Taylor&Francis.
- 3) Solatron 1287 Electrochemical Interface User Guide.
- 4) Electrochemical impedance software operating manual, "Zplot for windows", Scribner Associates, Inc.