

가스취입에 의한 용융 동 합금 중 납의 증발속도

김항수 · 정성엽 · 정우광[†] · 윤의한* · 손호상**

[†] 국민대학교 신소재공학부
*대창공업주식회사 기술연구소
**경북대학교 금속공학과

Evaporation Rate of Lead in Molten Copper Alloy by Gas Injection

Hang-Soo Kim, Sung-Youp Jung, Woo-Gwang Jung[†], Eui-Han Yoon* and Ho-Sang Sohn**

[†] School of Advanced Materials Eng., Kookmin Univ., Seoul, 136-702

*Dae-Chang Industrial Co., LTD., Technical Research Laboratories, Gyunggi

**Dept. of Metallurgical Eng., Kyungpook National University, Daegu, Kyungpook

(2001년 10월 18일 받음, 2002년 1월 7일 최종수정본 받음)

Abstract The lead has to be removed for the recycling of copper alloy. The lead cannot be removed from the copper alloy by oxidation. It can be removed by the evaporation because of its high vapor pressure. However, rare information is found on removal of lead from copper alloy. The purpose of present work is to provide a fundamental knowledges on the removal of lead from the copper alloy by evaporation. Gas injection was made in molten copper alloy, and the evaporation rate of lead was measured. The influence of Ar gas flow rate(2~4 L/min), initial contents of lead(2~4wt%Pb), temperature(1200~1400°C) was investigated based on the thermodynamic and the kinetics. The rate constant is increased with increasing flow rate of Ar and temperature. Though amount of lead removed is increased with higher initial lead concentration, the rate constant is not changed significantly. The activation energy is estimated from the temperature dependence of the rate constant. Also removal of lead from the copper by adding chloride was made for the comparison.

Key words: copper alloy, recycling, lead, evaporation, gas injection, rate constant

1. 서 론

최근 폐기물 또는 보전과 같은 환경문제에 대한 사회적 관심이 증대되고 있어, 소재 산업에서도 관련 법규가 제정되고 환경오염의 저감을 위한 기술개발이 활발히 추진되고 있다. 또한 선진국에서는 이미 환경을 고려하여 제품을 설계, 제작하도록 규제하고 있다.

최근 황동 및 청동 노폐 스크랩 발생량은 매년 증가하고 있으며, 스크랩의 재활용은 자원절감의 측면뿐만 아니라, 환경적인 측면에서도 매우 중요하다. 이러한 노폐 스크랩의 종류는 매우 다양하며, 스크랩의 재활용시 함유된 성분에 따라 분류하여 사용하는 것이 이상적이나, 스크랩을 성분에 따라 정확히 분류하기는 매우 어려우며 그 처리비용이 많이 소요된다.

일반적으로 황동 및 청동 스크랩 중에는 합금원소로서 납이 함유되어 있는데 동합금 중 납은 응고시에 공정반응 및 편정반응으로 생성되어 실질적으로 거의 순수한 상태로 구리 속에 작은 입자로서 수지상정 사이에 분포한다. 이러한 납 입자는 소재의 기계가공성을 매우 향상시킨다. 이러한 이유로 현재 황동 및 청동 제품 중에는 납이 소량 첨가되어

있으나, 납이 포함되어 있는 소재로 수도 밸브와 같은 제품을 만들 경우 수도물 중으로 납이 용출될 수 있다. 따라서 향후 납이 첨가된 황동 및 청동 제품의 사용이 규제될 것으로 예상되고 있고 이미 미국에서는 전자제품내의 배선에 사용되는 땀납까지 규제하여 이를 대체할 무연 소재가 개발되어 있다. 또한 납을 사용하지 않고 칼슘을 첨가하여 절삭성을 향상시키는 연구가 보고된바 있다.¹⁾

그러나 납과 같은 순환성 원소들은 낮은 정련 온도와 납 산화물의 생성이 용이하지 않기 때문에 일반적인 산화 정련에 의한 제거가 용이하지 않고 스크랩 중에 계속 축적되고 있다. 따라서 납이 첨가되지 않은 무연 황동 및 청동 소재의 제조시 납이 함유되어 있지 않은 스크랩을 사용하여야 하나, 스크랩의 정확한 분류가 되지 않으므로 스크랩의 사용이 제한되고 고가의 순수한 동을 사용하기 때문에 제조원가가 상승하게 된다. 만약 황동 및 청동 스크랩을 사용하면 환경 친화적인 무연 황동 및 청동의 제조원가를 현저히 낮출 수 있다.

그러나 동 합금 중 납을 제거하는 연구는 광범위하게 이루어지지 않고 있으며 몇몇 연구자들에 의해 감압하에서 납의 증발²⁾ 및 칼슘을 첨가하여 금속간 화합물의 형태로 납

[†] E-mail: wgjung@kookmin.ac.kr

을 제거하는 방법³⁾ 등이 보고되고 있다. 또한 슬래그 정련 방법에 대한 기초연구로서 용융동/슬래그간 납의 평형분배비^{4~6)}에 관한 연구가 보고되고 있으나 높은 실험온도로 인해 현장에서 적용하기에는 무리가 따른다.

따라서 본 연구에서는 저가의 황동 및 청동 스크랩을 사용하여 무연 황동 및 청동 소재를 제조하기 위한 기초연구로서 가스취입에 의한 용융 동으로부터 납을 제거할 수 있는 가능성에 대하여 검토하고 제거속도에 영향을 미치는 인자들에 관한 고찰을 하고자 한다. 또한 스크랩 중에 함유되어 있는 아연은 유해한 원소는 아니나, 증기압이 높기 때문에 납의 제거시 동시에 증발될 것으로 예상되며, 아연의 증발에 대하여도 검토를 하였다.

2. 이론적 배경

금속 산화물들의 생성 깃스 자유에너지를 나타내는 Ellingham diagram을 보면 PbO의 생성 깃스 자유에너지는 음의 값을 갖지만 다른 금속 산화물의 생성 깃스 자유에너지에 비해 비교적 높은 값을 가지고 있다. 따라서 Pb는 산화가 가능하기는 하지만 비교적 산화가 잘 되지 않는 금속임을 알 수 있다. 또한 Cu₂O의 생성 깃스 자유에너지와 거의 유사하다. 이는 Cu와 Pb의 산화반응의 구동력이 비슷하다는 것을 의미하며 Cu 중 Pb를 산화에 의해 제거할 때 Cu의 손실이 많다는 것을 암시한다. 따라서 일반적인 산화 정련에 의해 Cu 중 Pb를 제거하는 것은 효율적이지 않음을 알 수 있다.

Fig. 1은 Cu 중 합금원소로 첨가되어 있는 몇몇 성분의 순수한 액상 상태의 증기압을 나타낸다. 그림에서 Sn을 제외한 대부분의 원소가 Cu보다 증기압이 매우 높다. 특히 Zn의 경우 매우 높음을 알 수 있다. 그러나 실제로 합금의 경우에는 활동도가 1이 아닌 값을 갖기 때문에 합금성분의 농도에 따라 증기압이 달라지므로 합금성분의 농도를 고려한 증기압을 고려할 필요가 있다. Cu-Pb 합금 중 Pb와 Cu의 증기압을 계산할 때, Pb의 활동도 계수 값은 Timucin⁶⁾에 의해 보고된 다음과 같은 식을 사용하였다.

$$\ln \gamma_{Pb} = -8.851 X_{Pb} + 2.532 \quad (0 \leq X_{Pb} \leq 0.1) \quad (1)$$

Cu의 농도는 1에 가깝기 때문에 Cu의 활동도는 Raoult의 거동을 하므로 활동도 계수를 1로 가정하였으며, Pb의

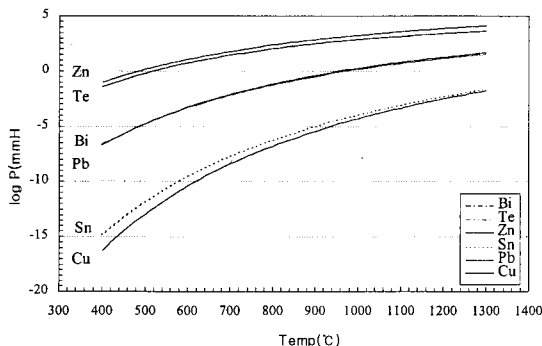


Fig. 1. Comparison of vapor pressure for pure liquid metal⁷⁾

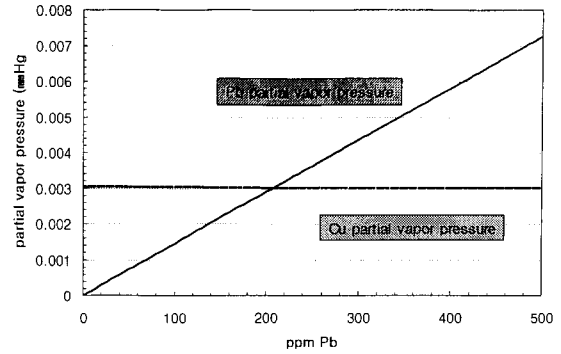


Fig. 2. Comparison of partial vapor pressure for Pb and Cu in molten Cu-Pb alloy

활동도는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$a_{Pb} = \frac{P_{Pb}}{P_{Pb}^0} = \gamma_{Pb} X_{Pb} \quad (2)$$

이상의 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 그래프를 보면 Pb의 농도가 약 200 ppm 이상이 되면 Cu의 증기압보다 높아지는 것을 알 수 있다. 이로부터 Cu 중 Pb는 증발에 의한 제거가 가능하며 임계값은 약 200 ppm으로 예상할 수 있다.

3. 실험 방법

Fig. 3에 본 실험에서 이용한 실험장치의 개략도를 나타내었다. 실험은 슈퍼칸탈 (Super Kanthal) 을 발열체로 사용한 전기저항로를 이용하였다. 온도는 반응관 외부에 설치되어 있는 B-type 열전대에 의해 PID 자동온도제어장치를 이용해 목적온도의 ±1°C의 범위에서 제어하였다. 또한 실험온도는 용융 동에 실측용의 열전대 (R-type)를 직접 침적하여 실험온도를 확인하였다.

도가니는 외경 60mm, 내경 50mm, 길이 600mm의 알루미늄 도가니 (99.8% Al₂O₃)를 사용하였고 도가니 상부는 생성된 증기상이 잘 방출될 수 있도록 대기 중에 개방하였다. 가스는 고순도 Ar (99.99%) 가스를 silica-gel,

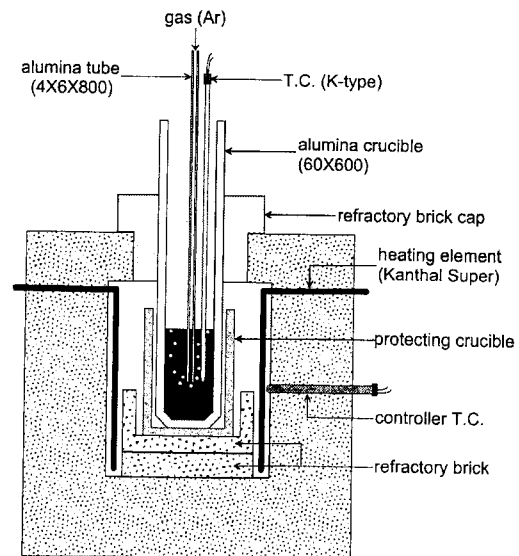


Fig. 3. Schematic diagram of experimental apparatus

drierite (CaSO₄)를 이용하여 수분을 제거하여 사용하였으며 외경 6mm, 내경 4mm, 길이 800mm 알루미늄관 (99.8% Al₂O₃)을 용융 동에 침적하여 취입하였다.

실험 순서는 탈인, 탈산 처리된 99.99% Cu rod를 절단하여 표면 산화물을 제거한 뒤 1 kg을 용해하고 99.9% Pb ingot를 절단하여 목적한 양만큼 첨가하였다. Pb-Cu 계는 합금이 잘 형성되지 않는 계로 알려져 있으므로 편석을 방지하기 위하여 전술한 Ar 가스를 약 10분 동안 강하게 bubbling 하였다. 그 후 초기 시료를 채취하고 일정 유량으로 Ar를 취입하였다. 시료는 일정 시간경과 후 외경 8mm 석영관으로 흡인 채취한 후 수냉 (water quenching) 하였다. 채취한 시료는 표면 산화물을 제거하여 아세톤으로 초음파 세척한 뒤 약 5분 동안 대기 중에 건조시킨 후 작은 조각 (piece) 형태로 절단하여 분석시료로 사용하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 반응기구

용융금속 중 성분의 증발에 의한 제거반응의 반응기구는 크게 물질이동 (mass-transportation) 과 계면반응 (interfacial reaction)으로 나뉜다. 여기서 물질이동은 기상 중 물질이동과 액상, 즉 용융금속 중 물질이동으로 다시 나뉜다. 본 실험에서 Pb의 증발 제거반응의 반응기구는 다음과 같이 4단계의 소반응으로 나타낼 수 있다.

Step 1 : 액상 Cu 중 액상 Pb가 bulk로의 확산에 의한 물질이동

Step 2 : 액상 Pb가 기상으로 증발하는 계면반응

Step 3 : bubble 중 Pb의 확산에 의한 물질이동

Step 4 : 용융 동 표면으로부터 도가니 상부까지 생성된 Pb 증기상의 물질이동

또한 용융 동으로부터 Pb의 증발제거 반응의 반응식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.



(3) 식으로부터 반응차수가 1차임을 추정할 수 있다. 1차 반응의 반응속도 식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{d[Pb]}{dt} = -k[Pb] \quad (4)$$

(4) 식의 미분방정식의 해는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\ln \frac{[Pb]}{[Pb]_0} = -kt \quad (5)$$

$$[Pb] = [Pb]_0 e^{-kt} \quad (6)$$

4.2. 유량의 영향

Fig. 4에 온도 1200°C, 초기 조성 Cu-2wt%Pb 합금, 아르곤 유량 2, 3, 4L/min의 조건에서 납의 제거속도에 미치는 유량의 영향을 나타내었다. 그림을 보면 유량이 증가함에 따라 납의 제거속도 즉 그래프의 기울기는 증가하는

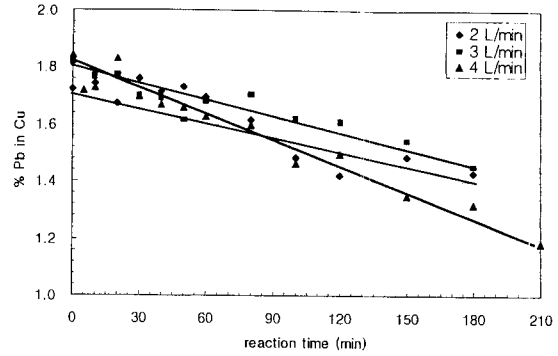


Fig. 4. Influence of Ar flow rate on removal rate of Pb

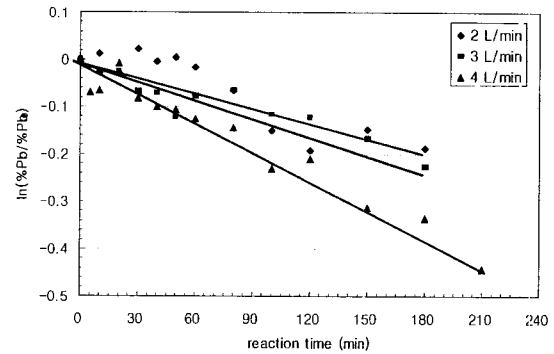


Fig. 5. First order plot of influence of Ar flow rate

것을 알 수 있다. 또한 Fig. 5에 Fig. 4의 결과를 1차 반응 속도식의 형태로 나타내었다. 그림을 보면 유량이 증가함에 따라 속도 상수가 증가함을 알 수 있다. 속도 상수 (k)는 다음과 같이 계산되었다.

$$2\text{ L/min} : k=0.0011\text{ min}^{-1}, R^2=0.77$$

$$3\text{ L/min} : k=0.0012\text{ min}^{-1}, R^2=0.34$$

$$4\text{ L/min} : k=0.0020\text{ min}^{-1}, R^2=0.95$$

이와 같이 유량이 증가함에 따라 납의 제거속도 및 속도 상수가 증가하는 이유는 다음과 같이 설명할 수 있다.

1) 물질 이동의 증가

아르곤 유량이 증가함에 따라 bubble의 생성이 증가하여 교반력이 커지므로 물질이동, 즉 용융 동 중 납의 확산이 증가하게 되므로 액상 중 물질 이동이 증가하게 된다. 또한 Ar의 유속이 증가하므로 Ar 중 납의 확산이 증가하게 되므로 기상 중 물질 이동이 증가하게 된다.

2) 계면 반응의 증가

아르곤 유량이 증가함에 따라 용융 동 중 bubble이 증가하여 기상과 액상의 계면이 증가하므로 계면 반응이 증가하게 된다.

한편 Fig. 4와 Fig. 5를 보면 유량이 작을 경우 오차가 증가함을 알 수 있다. 이와 같이 오차가 증가하는 이유는 두 가지로 설명할 수 있다.

1) Cu-Pb계는 Cu와 Pb의 활동도가 이상적인 거동으로부터 정편차를 갖기 때문에 합금을 잘 형성하지 않는 계이다. 따라서 유량이 작을 경우 교반력이 약하기 때문에 용

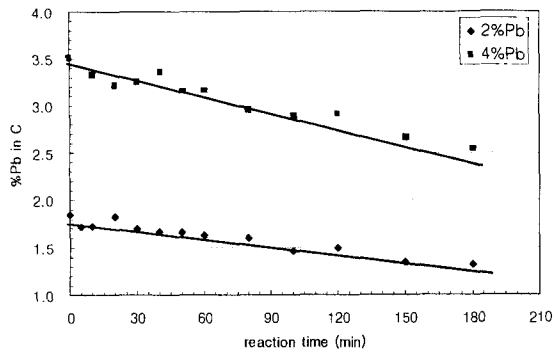


Fig. 6. Influence of initial Pb concentration on removal rate of Pb

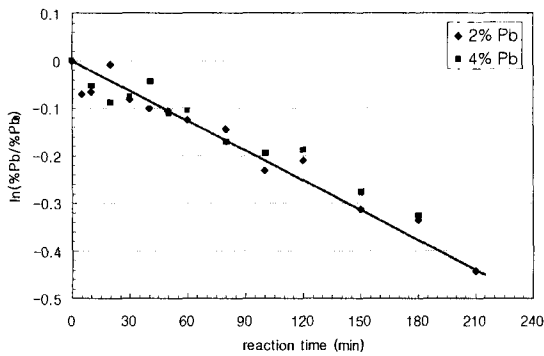


Fig. 7. First order plot of influence of initial Pb concentration

용 동 중 납의 편석이 일어나서 오차가 심해진다.

2) Cu-Pb의 상태를 보면 Cu와 Pb는 서로 고용도가 없기 때문에 응고시 Pb는 거의 순수한 상태로 존재하게 된다. 따라서 급격하게 냉각시키지 않을 경우 응고시에 시료 중 납이 편석 되므로 분석 시료 제작시 오차가 발생한다.

4.3. 초기 납 농도의 영향

Fig. 6에 아르곤 유량 4L/min, 온도 1200°C, 초기 조성 2, Cu-4wt%Pb 합금의 조건에서 납의 제거속도에 미치는 초기 조성의 영향을 나타내었다. 그래프를 보면 초기 농도가 증가함에 따라 납의 제거속도 즉 그래프의 기울기는 증가하는 것을 알 수 있다. 이와 같이 초기 농도에 따라 납의 제거속도가 증가하는 이유는 다음과 같이 설명할 수 있다.

1) 물질 이동의 증가

초기 납의 농도가 증가함에 따라 용융 동 중 납의 농도 구배가 증가하여 즉 용융 동 중 납의 확산이 증가하기 때문이다.

2) 계면 반응의 증가

초기 납의 농도가 증가함에 따라 납의 포화 증기압이 증가하여 계면 반응이 증가하기 때문이다.

Fig. 7에 Fig. 6의 결과를 전술한 바와 같이 1차 반응 속도식의 형태로 나타내었다. 실험결과로부터 납의 제거반응에 대한 속도상수 (k)는 다음과 같이 계산되었다.

2wt%Pb : $k=0.0020 \text{ min}^{-1}$, $R^2=0.95$
 4wt%Pb : $k=0.0018 \text{ min}^{-1}$, $R^2=0.95$

결과를 보면 속도 상수가 거의 유사함을 알 수 있다. 이는

속도상수는 농도의 함수가 아니고 유량, 온도 등의 함수이고 초기조성의 영향을 받지 않기 때문인 것으로 사료된다.

4.4. 반응 온도의 영향

Fig. 8에 아르곤 유량 4L/min, 초기 조성 Cu-2wt%Pb 합금, 온도 1200, 1300, 1400°C의 조건에서 납의 제거속도에 미치는 반응 온도의 영향을 나타내었다. 그래프를 보면 온도가 증가함에 따라 납의 제거속도가 증가함을 알 수 있다. 또한 Fig. 9에 Fig. 8의 결과를 1차 반응 속도식의 형태로 나타내었다. 그래프를 보면 온도가 증가함에 따라 속도 상수가 증가함을 알 수 있다. Fig. 9로부터 속도 상수 (k)는 다음과 같이 계산되었다.

1200°C : $k=0.0020 \text{ min}^{-1}$, $R^2=0.95$
 1300°C : $k=0.0027 \text{ min}^{-1}$, $R^2=0.98$
 1400°C : $k=0.0050 \text{ min}^{-1}$, $R^2=0.95$

이와 같이 온도가 증가함에 따라 납의 제거속도 및 속도 상수가 증가하는 원인은 다음과 같이 설명할 수 있다.

1) 물질 이동의 증가

확산 계수 (D)의 온도 의존성은 다음과 같은 관계가 있다.

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (7)$$

따라서 온도가 증가함에 따라 납의 확산 계수가 증가한다.

2) 계면 반응의 증가

Barin의 순물질에 대한 열역학 자료⁹⁾를 참고하여 다음과 같이 평형 상수의 온도의존성 관계를 최소자승법에 의해 구하였다.

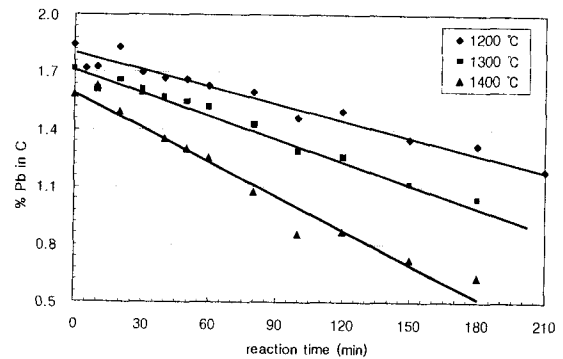


Fig. 8. Influence of temperature on removal rate of Pb

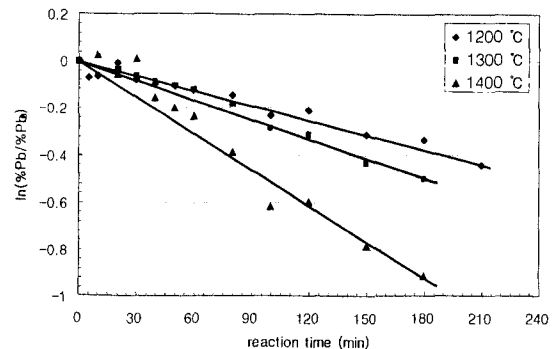


Fig. 9. First order plot of influence of temperature

$$Pb(l) = Pb(g) : \log K = 4.9001 - 9802.166/T \quad (8)$$

온도가 증가함에 따라 계면 반응의 평형 상수가 증가한다. 또한 납의 증발 반응은 흡열 반응이므로 온도가 증가함에 따라 납의 증발이 촉진된다. Barin의 순물질에 대한 열역학 자료⁹⁾를 참고하여 다음과 같이 기상 납의 표준 생성 엔탈피의 온도의존성 관계를 최소자승법에 의해 구하였다.

$$Pb(l) = Pb(g) : \Delta H^0 = -0.0074T + 191.97 \text{ (kJ/mol)} \quad (9)$$

(9) 식으로부터 납의 증발 반응은 거의 전 온도 구간에서 양의 엔탈피를 갖는 흡열 반응임을 알 수 있다. 따라서 온도가 증가함에 따라 납의 기화반응이 활발하게 진행된다.

반응 속도 상수의 온도 의존성으로부터 활성화 에너지를 구할 수 있다. 반응 속도 상수의 온도의존성은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{\partial(\ln k)}{\partial T} = \frac{E_A}{RT^2} \quad (10)$$

(10) 식에서 E_A 는 활성화 에너지이다. (10) 식의 미분방정식의 해는 다음과 같다.

$$\ln k = -\frac{E_A}{RT} + const \quad (11)$$

Fig. 10에 Fig. 9의 결과로부터 (11) 식의 형식으로 속도 상수의 온도 의존성을 나타내었다. 그래프의 기울기($-\frac{E_A}{R}$)는 $-11,193$ 으로 평가되었으며, 이 값에 기체 상수($R=8.3144 \text{ J/mol K}$)를 대입하여 다음과 같은 활성화 에너지를 구하였다.

$$E_A = 93.0 \text{ kJ/mol}$$

한편 본 연구와 유사한 증발제거에 관한 다른 연구 결과를 보면, 감압하에서 구리 중 납의 제거시 활성화에너지는 233 kJ/mol ²⁾이며, 용철로부터 SnS의 증발제거시 활성화에너지는 105 kJ/mol ¹⁰⁾로 보고된 바 있다. 본 연구에서 구한 활성화에너지는 용철로부터 SnS의 증발제거시의 활성화에너지와 유사한 값을 나타내었으며, 감압에 의한 구리중 납 제거시의 활성화에너지보다는 작은 값을 나타내었다. 활성화

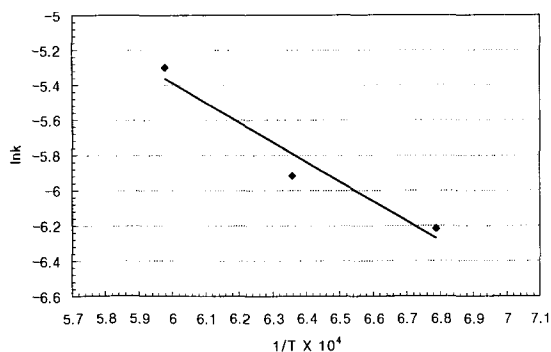


Fig. 10. Influence of temperature on rate constant

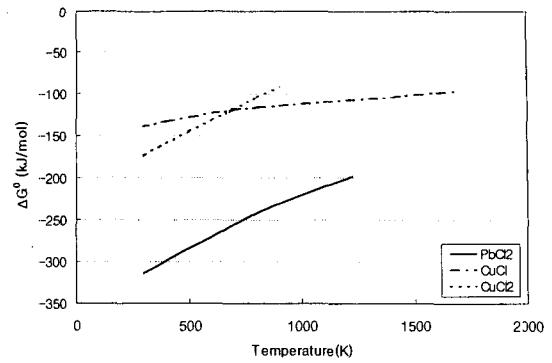


Fig. 11. Gibbs free energy of formation of chloride

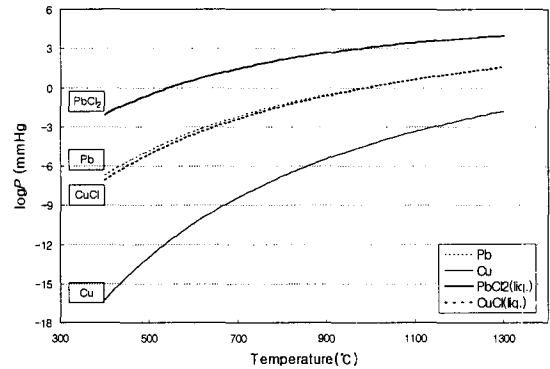


Fig. 12. Comparison of vapor pressure for pure liquid metal and chloride

화 에너지 값으로부터 반응속도에 대한 절대적인 비교는 정확하지는 않지만 이로부터 bubbling에 의한 증발이 비교적 쉽게 일어난다는 것을 알 수 있다.

4.5. 염화물을 이용한 납의 제거

일반적으로 염화물 및 황화물은 순금속에 비해서 높은 증기압을 가지므로 이를 이용하여 제거하고자 하는 원소를 염화물 및 황화물의 형태로 제거하는 연구 결과가 보고된 바 있다.¹⁰⁾

본 연구에서는 용융 동 중 납을 염화물 및 황화물의 형태로 제거를 하기 위한 기초적인 검토를 하였다. Barin의 순물질에 대한 열역학 자료⁹⁾를 참고하면 황화물의 경우 PbS는 Cu_2S 보다 높은 생성 자유에너지 값을 가지므로 PbS의 생성은 열역학적으로 불가능하다. 따라서 황화물의 형태로 제거하는 것은 불가능하다. 그러나 $PbCl_2$ 는 동염화물에 비해 낮은 생성 자유에너지 값을 가지며, 따라서 Pb는 염화물의 형태로 제거가 가능하다는 것을 알 수 있다. Fig. 11에 염화물의 생성자유에너지를 나타내었다.

Fig. 11의 열역학적인 결과로부터 납을 포함하고 있는 용융 동합금에 $CuCl$ 이나 $CuCl_2$ 를 첨가하였을 경우 다음과 같은 반응이 일어남을 예측할 수 있다.

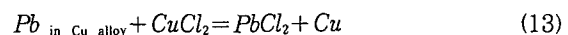
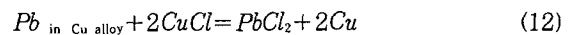


Fig. 12에는 O. Kubaschewski⁷⁾ 등의 열역학 자료를 이용하여 계산한 동과 납의 순금속 및 염화물의 증기압을 비

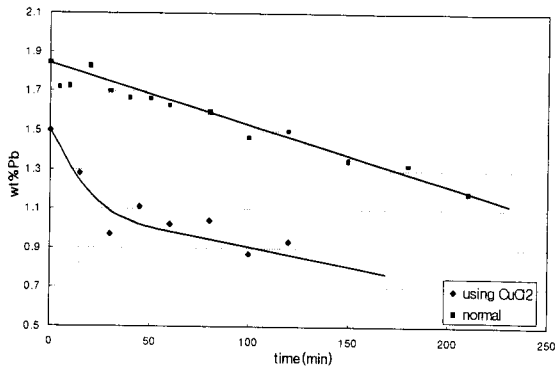


Fig. 13. Influence of adding copper chloride on removal rate of Pb

교하여 나타내었다. 그림을 보면 $PbCl_2$ 의 증기압이 가장 높음을 알 수 있다. 이상의 검토 결과로부터 용융 동 합금 중 납 제거시 $CuCl$ 이나 $CuCl_2$ 를 첨가 할 경우 (12)식과 (13)식에 의해서 $PbCl_2$ 가 생성되고 생성된 $PbCl_2$ 는 높은 증기압으로 인해서 증발될 것으로 사료된다.

이상의 열역학적인 검토로부터 $CuCl$ 이나 $CuCl_2$ 를 첨가하여 $PbCl_2$ 의 형태로 납의 제거가 가능하다는 것을 알 수 있고 실험을 통하여 그 결과를 알아보았다.

실험은 아르곤 유량 4L/min, Cu-2wt%Pb alloy, 1200 °C 의 조건에서 행하였으며 실험순서는 앞선 실험과 동일하게 같이 행하였다. 또한 초기 시료를 채취한 후 $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ 40g을 용융 동 표면에 첨가한 후 Ar 가스를 용융 내로 취입하였고 일정 시간마다 시료를 채취하였다. 채취한 시료는 건조 후 표면 산화물을 제거한 후 분석 시료로 사용하였다. Fig. 13에 $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ 를 첨가한 실험 결과를 나타내었다.

Fig. 13을 보면 $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ 를 첨가한 것과 첨가하지 않은 것과는 많은 차이를 보이고 있는 것을 알 수 있다. $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ 를 첨가한 직후에는 납의 제거속도가 매우 빠르나 30분 경과 후 제거속도가 급격히 감소함을 알 수 있다. 초기에 납의 제거속도가 빠른 이유는 전술한 바와 같이 용융 동 중 납이 (13)식에 의해서 제거된 것으로 볼 수 있다. 그러나 실험온도에서 $CuCl_2$ 는 비교적 높은 증기압을 갖기 때문에 빠른 속도로 증발될 것으로 예상되며 실험 중 육안으로도 $CuCl_2$ 의 증발을 확인할 수 있었다. 따라서 약 30분 경과 후 제거속도가 느려지는 것은 $CuCl_2$ 가 상당량 증발하여 (13)식의 반응이 더 이상 진행되지 않기 때문에 제거속도가 급격히 느려지는 것으로 사료된다. 또한 30분 경과 후 제거속도, 즉 기울기가 $CuCl_2$ 를 첨가하지 않은 시료보다 더 느려지는데 이는 4-2 절에서 기술한 바와 같이 납의 농도가 작을 경우 제거속도는 느려지기 때문이며 제거속도는 느리지만 반응기구는 동일하다. 만약 본 실험과 같이 단순히 $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ 를 용융 동 상부에 첨가하지 않고 분체 취입 방법에 의해서 Ar과 같이 지속적으로 취입할 경우 납의 제거속도는 매우 빨라질 것으로 예상된다.

4.6. 황동 중 합금원소의 거동

황동 중에는 아연을 비롯하여 많은 합금원소가 첨가되어

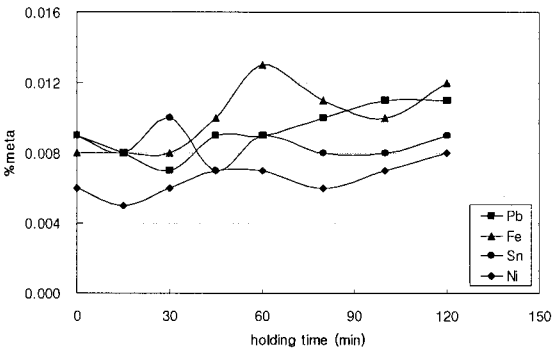
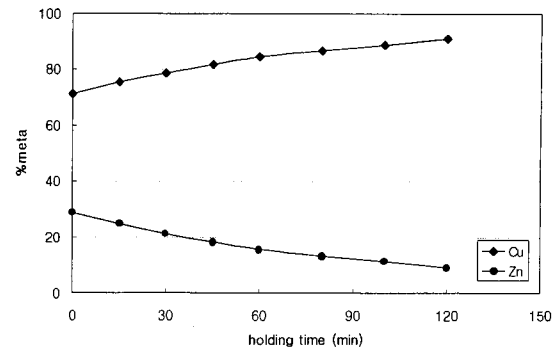


Fig. 14. Behavior of alloying element during Ar bubbling

있다. 황동은 많은 아연을 포함하기 때문에 bubbling에 의하여 불순 원소들을 제거할 경우 다른 거동을 보일 것으로 예상된다. 본 연구에서는 Cu-0.008wt%Pb-0.009wt%Fe-0.009wt%Sn-0.005wt%Ni-28.4955wt%Zn 황동 1.5kg을 사용하여 Ar 유량 4L/min, 1200 °C에서 가스취입 실험을 하였다.

Fig. 14에 Ar bubbling시 합금원소의 거동을 나타내었다. 그림을 보면 황동 중 아연이 빠른 속도로 제거되는 것을 알 수 있다. 그러나 아연을 제외한 미량 합금원소의 함량은 증가하는 것처럼 보이는데 이는 미량 합금 원소의 증발 속도보다 아연의 증발 속도가 너무 빠르기 때문에 이런 현상이 일어나는 것으로, 이러한 이유는 Fig. 1에 나타난 바와 같이 여러 합금원소 중 아연의 표준증기압이 가장 높고 또한 다른 합금 원소에 비해 황동 중에 아연의 농도가 매우 높으므로 아연의 포화증기압은 다른 원소에 비해서 매우 높기 때문이다. 이와 같이 불순 원소의 함량은 증가하지만 전체 황동의 무게가 매우 빨리 감소하기 때문에 실제 불순원소의 절대적인 양은 감소할 것으로 예상된다. Table 1에 Fig. 14의 결과로부터 합금원소의 함량이 아닌 절대적인 양의 변화를 나타내었다. Table를 보면 합금원소의 함량은 증가하지만 절대적인 양은 감소함을 알 수 있다.

Fig. 15는 Cu-0.008wt%Pb-0.009wt%Fe-0.009wt%Sn-0.005wt%Ni-28.4955wt%Zn 황동 1.5kg을 사용하여 Air 4L/min, 1200 °C에서의 실험결과를 나타내었다.

Fig. 14의 결과와 비교하였을 때 아연의 농도가 Ar bubbling 결과보다 더 급격히 감소하는 것을 알 수 있다. 이러한 이유는 아연의 증발반응 외에 다음 식과 같은 공기 중의 산소와 아연의 산화 반응이 일어나기 때문이다.

Table 1. Change of composition of elements by Ar bubbling

bubbling time	unit	Cu	Pb	Fe	Sn	Ni	Zn	total
0	%	71.22	0.009	0.008	0.009	0.006	28.748	100%
	weight(g)	1068.3	0.135	0.12	0.135	0.09	431.22	1500g
120	%	90.85	0.011	0.012	0.009	0.008	9.11	100%
	weight(g)	1067.48	0.129	0.141	0.106	0.09	107.04	1175g

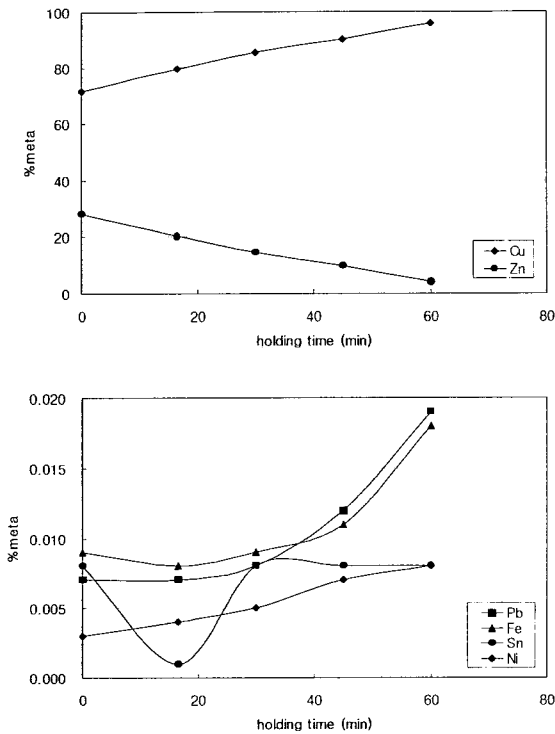


Fig. 15. Behavior of alloying element during Air bubbling



실험 도중 아연의 산화반응이 매우 격렬히 반응하는 것을 육안으로 확인할 수 있었으며 동 의 산화도 매우 많이 일어나는 것을 알 수 있었다. 또한 1시간 경과 후 도가니가 산화물로 막혀 더 이상 실험을 진행할 수 없었으며, 이는 실험온도에서 이와 같은 산화물은 고상으로 존재하기 때문이다.

그러나 아연을 제외한 미량 합금원소의 경우 아연과 반대로 매우 급격히 증가하는 것을 볼 수 있는데, 이는 전술한 바와 같이 아연의 제거속도가 매우 빠르기 때문에 함량은 감소하여 절대적인 양은 감소할 것으로 예상되나 동 의 산화 반응을 정량적으로 평가할 수 없기 때문에 미량 합금원소의 절대적인 양을 정량적으로 해석할 수 없었다.

아연은 증기압이 높고 매우 비(active)한 금속이므로 다른 합금 원소에 비해 증발속도 및 반응속도가 매우 빠르다. 본 실험 결과 bubbling에 의해서 황동 중 납을 제거하는 것은 가능하나 아연의 손실이 매우 많아진다.

5. 결 론

가스 bubbling에 의한 용융 동 합금 중 납의 제거속도를

측정한 결과 다음과 결론을 얻었다.

- 1) Ar 유량이 증가함에 따라 납의 제거속도 및 속도상수는 증가한다.
- 2) 납의 초기 농도가 증가함에 따라 납의 제거속도는 증가하나 속도상수에는 영향을 미치지 못한다.
- 3) 온도가 증가함에 따라 납의 제거속도 및 속도상수는 증가한다.
- 4) 속도상수의 온도 의존성으로부터 Ar bubbling에 의한 납의 제거반응의 활성화에너지는 93.0 kJ/mol로 계산되었다.
- 5) 가스 bubbling에 의한 황동 중 납의 제거는 가능하나, 동시에 아연의 손실이 매우 많아진다.

감사의 글

본 연구는 대창공업주식회사의 사외위탁 연구과제 연구비에 의해 지원되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. 佐藤茂未, 植田大助, 伸銅技術研究會誌, 35, 223 (1996).
2. T. Yoshida, T. Nagasaka and M. Hino, J. Japan Inst. Metals, 63, 167 (1999).
3. 國井一孝, 大隅研治, 吉田宋次, 益田穰司, 岡田裕文, 中村崇, 伸銅技術研究會誌, 36, 132 (1997).
4. M. Nagamori, P.I. Mackey, and P. Tarassoff, Metall. Trans. B, 6B, 295 (1975).
5. Y. Takeda, S. Ishiwata, and A. Yazawa, Trans. Jpn. Inst. Met., 24, 518 (1983).
6. H.G. Kim and H.Y. Sohn, Metall. Mater. Trans. B, 29B, 583 (1998).
7. O. Kubaschewski and C.B. Alcock, Metallurgical Thermochemistry 5Th Edition, Pergamon Press, Oxford, (1979).
8. M. Timucin, Metall. Trans. B, 11B(3), 503 (1980).
9. I. Barin, Thermochemical Data of Pure Substance, VCH Publishers, New York, (1989)
10. X. Liu and J.H.E. Jeffes, Ironmaking and Steelmaking, 15(1), 21 (1988)