



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0135139
(43) 공개일자 2017년12월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01N 33/00 (2006.01) G01N 27/411 (2006.01)
(52) CPC특허분류
G01N 33/005 (2013.01)
G01N 27/4114 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0066590
(22) 출원일자 2016년05월30일
심사청구일자 2016년05월30일

(71) 출원인
한밭대학교 산학협력단
대전광역시 유성구 동서대로 125 (덕명동)
프리티전센서시스템 주식회사
대전광역시 유성구 대학로 291 ,
카이스트더블유1-1빌딩1407호(구성동)
(72) 발명자
정중희
서울특별시 강동구 상암로27길 28-16 (천호동)
박중욱
대전광역시 유성구 대학로 291 (구성동, 한국과학기술원신소재공학과1406호)
(74) 대리인
이은철

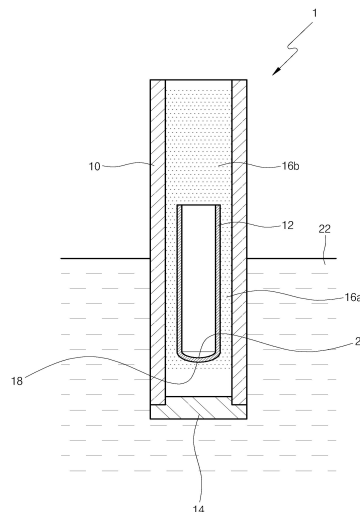
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 용융금속 내 가스센서의 가스밀봉 패키징 장치

(57) 요약

본 발명은 용융금속 내 가스센서의 가스밀봉 패키징 장치에 관한 것으로서, 보다 구체적으로는, 용융금속 내에 배치되어 가스의 함유량을 실시간으로 측정하기 위한 가스센서의 가스밀봉을 위한 패키징 장치에 관한 것이다. 본 발명의 일 양태에 따른 용융 금속 내 가스센서의 가스밀봉 패키징 장치(1)는, 용융금속 내의 가스 함유량을 측정하는 가스센서(12)를 가스밀봉하기 위한 가스밀봉 패키징 장치에 있어서, 중공 형상의 케이스(10); 상기 케이스(10) 내부에 배치되는 관형의 가스센서(12); 상기 케이스(10) 하측 단부에 배치되고, 다공성 재료로 구성되는 배리어(14); 및 상기 케이스(10)와 가스센서(12) 사이의 공간에 충전되는 미세 세라믹 분말인 제1 충전재(16a)를 포함한다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

Y10S 977/776 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1425098568

부처명 중소기업청

연구관리전문기관 한국산학연합회

연구사업명 산학협력기술개발

연구과제명 전기화학식 이중전해질 용존수소센서 상용화

기 여 율 1/1

주관기관 한밭대학교산학협력단

연구기간 2015.12.01 ~ 2016.11.30

명세서

청구범위

청구항 1

용융금속 내의 가스 함유량을 측정하는 가스센서를 가스밀봉하기 위한 가스밀봉 패키징 장치에 있어서,
중공 형상의 케이스;
상기 케이스 내부에 배치되는 관형의 가스센서;
상기 케이스 하측 단부에 배치되고, 다공성 재료로 구성되는 배리어; 및
상기 케이스와 가스센서 사이의 공간에 충전되는 미세 세라믹 분말인 제1 충전재를 포함하는 것인 가스밀봉 패키징 장치.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 케이스와 가스센서 사이의 공간에 충전되는 제2 충전재를 더 포함하고, 상기 제2 충전재는 용융금속과 동일한 금속으로 구성되는 것인 가스밀봉 패키징 장치.

청구항 3

청구항 2에 있어서, 상기 제1 충전재는 상기 케이스와 가스센서 사이의 공간에서 가스센서의 감지전극 주위에 배치되고, 상기 제2 충전재는 상기 케이스 내부의 상부에 배치되는 것인 가스밀봉 패키징 장치.

청구항 4

청구항 2에 있어서, 상기 가스센서는 수소가스를 측정하는 센서이고, 상기 용융금속은 용융 알루미늄인 것인 가스밀봉 패키징 장치.

청구항 5

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서, 상기 미세 세라믹 분말인 제1 충전재로서, 탄소, 크라이올라이트, 알루미늄 또는 안정화 지르코니아가 사용되는 것인 가스밀봉 패키징 장치.

청구항 6

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서, 상기 미세 세라믹 분말의 입도는 $0.1\ \mu\text{m}$ 내지 3mm 인 것인 가스밀봉 패키징 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 용융금속 내 가스센서의 가스밀봉 패키징 장치에 관한 것으로서, 보다 구체적으로는, 용융금속 내에 배치되어 가스의 함유량을 실시간으로 측정하기 위한 가스센서의 가스밀봉을 위한 패키징 장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 납, 알루미늄 또는 마그네슘 합금 등 용융금속을 다루는 산업에서 가장 중요하게 고려되는 용존가스는 수소이다. 수소는 금속이 수증기와 반응하여 금속 산화물과 수소를 형성하는 반응을 할 때 발생된다. 알루미늄으로 예를 들자면, 수소의 용해도는 고체 상태의 알루미늄에서보다 액체 상태의 알루미늄에서 훨씬 높으므로 용존 수소는 용융금속의 응고 시에 공극의 형성을 초래한다. 따라서, 고품질의 주물을 얻기 위해서는 수소가스를 제거하는 공정이 필요하며, 이와 같은 수소가스의 제거 공정을 위해서는 용융금속 내 수소 함유량의 정확한 측정이 선행되어야 한다.

[0003] 수소가스를 전기화학적으로 측정하기 위해서는 고체 전해질 튜브로 된 센서를 스테인리스강으로 구성된 패키징 프레임 안에 설치하고 튜브 안쪽에 측정의 기준이 되는 기준가스 혹은 공기를 흘려주거나 고체상으로 된 기준물질을 발라주어 한쪽 전극의 전압을 고정하고, 다른 한쪽에 용탕과 접한 다공성의 세라믹 재료, 예를 들어, 흑연 등을 통해 통과한 용존가스에 의해 발생하는 감지전극의 전압을 측정한다. 이때 전기화학센서의 경우, 측정되는 전압과 양단의 전극에 작용하는 가스의 양(압력)과의 관계는 다음 수학식 1과 같이 주어진다.

수학식 1

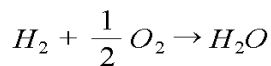
$$E=E_0+A\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$$

[0004]

[0005] 여기서, E_0 및 A 는 상수, P_1 은 기준가스의 분압, P_2 는 측정가스의 분압에 해당한다. 통상적으로 기준전극의 분압 P_1 은 일정한 값을 가지므로 상수와 같이 작용하여 전압을 측정하면 측정가스의 양을 알 수 있게 된다. 그런데 이와 같은 구조의 센서를 구현하기 위해서는 센서와 패키징 구조물과의 가스기밀 밀봉이 절대적으로 필요하다. 즉, 수소 가스 센서를 이용하여 용탕 내의 수소 가스의 정확한 양을 측정하기 위해서는, 센서 패키징의 기밀성이 요구된다. 이와 같은 목적 달성을 위해 미국특허출원 공개공보 US 2009/0139876 A1은 씨일을 사용하여 수소가 새어나가지 않도록 하는 구성을 개시하고 있다.

[0006] 만약 이러한 센서 패키징에서 가스기밀이 되지 않으면 측정가스가 외부로 유출되어 측정농도가 변하게 되거나, 기준가스와 서로 섞이게 되므로 기준가스의 분압도 변하게 되고 측정가스의 분압도 변하게 되어 측정의 정확도를 구할 수 없게 된다. 특히, 알루미늄 용탕내의 용존 수소를 측정하는 전기화학식 용존수소 측정기의 경우, 이 기밀 밀봉이 열충격에 의해 깨지고 이 사이로 녹은 알루미늄이 통과하여 기준전극에 닿아 두 전극 사이를 단락시키는 문제점까지 야기시킨다. 또한 가스의 기밀이 되지 않는 경우, 외부의 공기가 센서의 감지전극으로 확산되어 측정하고자 하는 수소와 화학식 1과 같은 반응을 하여 수소의 농도를 변화시키게 되어 정확한 측정을 할 수 없게 된다. 따라서, 센서 패키징의 기밀성을 보장해 주기 위하여 가스의 투과성을 낮추고, 열전달을 최소화하여 용탕에 삽입 시 급작스럽게 센서의 온도가 증가하는 것을 막아 줄 필요가 있다.

화학식 1



[0007]

[0008] 보통 고온에서 세라믹과 세라믹 사이나 세라믹과 금속 사이의 기밀 밀봉을 유지하기 위해서 Al_2O_3 , BiO , CaO , B_2O_3 , SiO_2 등을 포함하는 산화물계 글라스세라믹 재료를 많이 사용한다. 그러나 이러한 산화물들은 센서를 용탕에 급작스럽게 삽입할 경우, 급한 온도상승에 따른 열충격을 이기지 못하고 깨지게 되어 기밀을 유지 하게 못하게 되어 공기중의 산소가 감지전극으로 확산되어 수소를 잡아먹어서 수소의 양을 줄이는 결과를 가져오게 된다. 더욱이 이 깨진 틈으로 용융금속이 표면장력에 의해 스며들게 되어 결국에 가서는 감지전극과 닿아 전기적으로 단락되게 되어 고장의 원인이 되기도 한다.

[0009] 따라서 고온에서 센서를 항상 밀봉된 상태로 존재하도록 만드는 패키징 구조가 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) 미국특허출원 공개공보 US 2009/0139876 A1 (공개일자: 2009.06.04)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로서, 본 발명의 목적은 용융금속 내 삽입되는 가스센서에 있어서 센서를 고온에서 공기로부터 차단하고, 센서에 급작스러운 열충격이 가해지지 않도록 하며, 또한 센서와 패키징 구조물 사이의 밀봉구조를 유지할 수 있도록 패키징되는 새로운 방식의 캡 구조를 제공하는 데 있다.
- [0012] 다시 말해, 본 발명은 가스센서들에서 기준가스나 외부공기가 닿는 부분과 용융금속이 닿는 부분을 분리하기 위해 필수적으로 필요한 가스 기밀성을 유지하고, 센서를 용탕에 삽입 시 급작스러운 센서온도의 증가를 막아 열충격을 줄이기 위한 캡 패키징 구조를 제공하는 데에 목적이 있다.
- [0013] 본 발명의 목적은 이상에서 언급된 목적으로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 다른 목적들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0014] 상기한 바와 같은 본 발명의 목적을 달성하고, 후술하는 본 발명의 특징적인 기능을 수행하기 위한, 본 발명의 특징은 다음과 같다.
- [0015] 본 발명의 일 양태에 따른 용융 금속 내 가스센서의 가스밀봉 패키징 장치는, 용융금속 내의 가스 함유량을 측정하는 가스센서를 가스밀봉하기 위한 가스밀봉 패키징 장치에 있어서, 중공 형상의 케이스; 상기 케이스 내부에 배치되는 관형의 가스센서; 상기 케이스 하측 단부에 배치되고, 다공성 재료로 구성되는 배리어; 및 상기 케이스와 가스센서 사이의 공간에 충전되는 미세 세라믹 분말인 제1 충전재를 포함한다.
- [0016] 본 발명의 다른 양태에 따른 용융 금속 내 가스센서의 가스밀봉 패키징 장치는 제2 충전재를 더 포함하고, 제2 충전재는 용융금속과 동일한 금속으로 구성될 수 있다.

발명의 효과

- [0017] 이상과 같이, 본 발명에 따르면 본 발명의 기밀구조를 이용하면 용탕에 삽입하여 사용하는 용존 가스 측정장치에서 용탕 삽입시, 센서와 패키징 구조의 열충격을 완화시켜줄 수 있을 뿐 아니라 측정시, 측정전극과 외부 패키징 구조물 사이의 가스 기밀성을 유지시켜줄 수 있어 정확한 측정이 가능한 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0018] 도 1은 본 발명에 따른 가스센서의 가스밀봉 패키징 장치의 개괄도를 도시하고,
- 도 2는 본 발명의 일 양태에 따른 가스센서의 가스밀봉 패키징 장치가 용탕 내에 배치된 모습을 도시하며,
- 도 3은 본 발명의 다른 양태에 따른 가스센서의 가스밀봉 패키징 장치가 용탕 내에 배치된 모습을 도시하며,
- 도 4a는 본 발명의 일 양태에 따른 가스센서의 가스밀봉 패키징 장치와 케이스의 길이 방향을 따라 변화하는 가스의 농도를 도시하며,
- 도 4b는 본 발명의 다른 양태에 따른 가스센서의 가스밀봉 패키징 장치와 케이스의 길이 방향을 따라 변화하는 가스의 농도를 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0019] 본 발명의 실시예에서 제시되는 특정한 구조 내지 기능적 설명들은 단지 본 발명의 개념에 따른 실시예를 설명하기 위한 목적으로 예시된 것으로, 본 발명의 개념에 따른 실시예들은 다양한 형태로 실시될 수 있다. 또한 본 명세서에 설명된 실시예들에 한정되는 것으로 해석되어서는 아니 되며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경물, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0020] 한편, 본 발명에서 제1 및/또는 제2 등의 용어는 다양한 구성 요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성 요소들은 상기 용어들에 한정되지는 않는다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소들과 구별하는 목적으로만, 예컨대 본 발명의 개념에 따른 권리 범위로부터 벗어나지 않는 범위 내에서, 제1구성요소는 제2구성요소로 명명될 수 있고, 유사하게 제2구성요소는 제1구성요소로도 명명될 수 있다.
- [0021] 어떠한 구성요소가 다른 구성요소에 "연결되어"있거나 "접속되어"있다고 언급된 때에는, 그 다른 구성요소에

직접적으로 연결되어 있거나 접속되어 있을 수도 있지만, 중간에 다른 구성요소가 존재할 수도 있다고 이해되어야 할 것이다. 반면에, 어떠한 구성요소가 다른 구성요소에 "직접 연결되어"있다거나 또는 "직접 접속되어"있다고 언급된 때에는, 중간에 다른 구성요소가 존재하지 않는 것으로 이해되어야 할 것이다. 구성요소들 간의 관계를 설명하기 위한 다른 표현들, 즉 "~사이에"와 "바로 ~사이에" 또는 "~에 인접하는"과 "~에 직접 인접하는"등의 표현도 마찬가지로 해석되어야 한다.

[0022] 명세서 전체에 걸쳐서 동일한 참조번호들은 동일한 구성요소들을 나타낸다. 한편, 본 명세서에서 사용된 용어는 실시 예들을 설명하기 위한 것이며 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다. 본 명세서에서, 단수형은 문구에서 특별히 언급되지 않는 한 복수형도 포함된다. 명세서에서 사용되는 "포함한다(comprises)" 및/또는 "포함하는(comprising)"은 언급된 구성요소, 단계, 동작 및/또는 소자가 하나 이상의 다른 구성요소, 단계, 동작 및/또는 소자의 존재 또는 추가를 배제하지 않는다.

[0023] 이하에서는 첨부된 도면을 참조하여 본 발명에 대해 상세히 설명한다.

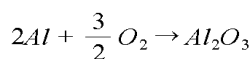
[0024] 본 발명의 일 실시예에 따른 가스 밀봉 패키징 장치(1)는, 도 1에 도시된 바와 같이, 케이스(10), 가스센서(12) 및 배리어(14)를 포함한다. 케이스(10)는 철로 구성될 수 있고, 중공을 가지며, 중공에 가스센서(12)가 배치되는 구성을 취할 수 있다. 가스센서(12)는, 고체전해질 가스센서로서, 관형일 수 있고, 기준전극(18) 및 감지전극(20)을 포함한다. 배리어(14)는 케이스(10)의 하측 단부에 배치되어 가스센서(12)가 중공 내에서 보호되도록 하고, 용탕(24)으로부터 측정하고자 하는 가스만이 통과할 수 있는 다공성 재료로 구성된다.

[0025] 전술한 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 양태에 따른 밀봉방식은, 도 2에 도시된 바와 같이, 용융 금속 자체와 미립 세라믹 분말을 이용하여 센서가 밀봉되도록 하는 방식이다. 즉, 용융 금속 자체와 미립 세라믹 분말을 케이스(10)와 가스센서(12)의 간극에 충전하여 밀봉하는 방식이다.

[0026] 이를 위하여 도 2에 도시된 바와 같이, 감지전극 쪽에 제1 충전재(16a)를 충전하고, 외부와 연결된 패키징 초입에 제2 충전재(16b)를 충전할 수 있다. 제1 충전재(16a)는 미립의 세라믹 분말일 수 있고, 바람직하게는, 크라이올라이트, 알루미나 또는 안정화 지르코니아일 수 있으며, 미세 세라믹 분말의 입도는, 바람직하게는 0.1 μm 내지 3mm이다. 또한, 제2 충전재(16b)는 용탕(24)의 용융금속과 동일한 금속이 사용될 수 있다.

[0027] 이 경우, 도 4a에 도시된 바와 같이, 가스 밀봉 패키징 장치(1)가 용탕(24)에 삽입되면, 제2 충전재(16b), 즉, 용융금속과 동일한 금속이 용탕내 삽입에 의해 녹으면서 외부의 산소와 반응하여 화학식 2의 반응과 같이 산소를 잡아 먹어 산소농도를 줄여주게 만들고 이후로 제1 충전재(16a)가 산소의 확산 속도를 늦추는 이중구조를 채용하여 산소농도의 기울기를 줄여주는 원리로 산소의 확산 속도를 늦출 수 있다.

화학식 2



[0028]

[0029] 전술한 목적을 달성하기 위한 본 발명의 다른 양태에 따른 밀봉방식은, 도 3에 도시된 바와 같이, 제1 충전재(16a)만을 이용하여 센서가 밀봉되도록 하는 방식이다. 제1 충전재(16a)는 미립의 세라믹 분말일 수 있고, 바람직하게는, 크라이올라이트, 알루미나 또는 안정화 지르코니아일 수 있다. 또한, 미세 세라믹 분말의 입도는, 바람직하게는 0.1 μm 내지 3mm이다. 알루미늄의 증발속도가 충분히 높다면 혹은 충전재 내부로의 산소의 확산속도가 충분히 느리다면 초입에 사용하는 알루미늄 없이 충전재만으로, 도 4b 와 같이, 간단히 가스실링의 목적을 달성할 수 있다.

[0030] 이에 관한 원리는 알루미늄을 예로 하여 설명하기로 한다. 다만, 본 발명에 따른 패키징 장치는 다른 용융금속에 도 적용될 수 있다는 점이 이해되어야 한다.

[0031] 원리는 공기 중의 산소는 외부로부터 확산되어 감지전극 쪽으로 향해 가서 감지전극 쪽에서 화학식 1에 의해 용탕 안에서 증발하여 발생하는 수소를 잡아먹는다. 만약 이 산소의 확산 속도를 용탕에서 증발되어 발생하는 수소의 증발속도보다 낮게 만들면 감지전극 쪽에 존재하는 수소의 양은 항상 일정한 평형 값을 유지하게 된다. 즉, 산소의 공급양보다 수소의 공급양이 많으면 수소의 양은 줄지 않고 평형 값을 유지하게 된다. 여기서 용탕 내 존재하는 수소농도는 온도와 용존 수소의 양의 함수이기 때문에 증발속도가 빠르더라도 평형 값보다 증가하는 것은 열역학적으로 불가능하다. 그러나 반대로 만약 산소의 확산 양이 많다면 감지전극 쪽의 수소의 양은 점

점 시간에 따라 줄어들게 되어 결국 소멸하게 된다.

[0032] 그런데 용탕으로부터 수소의 증발량은 Hertz-Langmuir 식에 의해 다음 수학적 2와 같이 표현된다.

수학적 2

[0033]
$$J_{Al} = \frac{P_{Al}}{\sqrt{2\pi M k T}}$$

[0034] 여기서 J_{Al} 은 단위시간동안 단위면적에서 증발하는 알루미늄의 양, P_{Al} 은 온도 T에서 평형 알루미늄의 분압, M은 알루미늄의 분자량, k는 플랑크 상수이다. 따라서 온도가 일정하면 P_{Al} 이 일정해지므로 증발속도는 항상 일정하게 된다.

[0035] 또한, 산소의 확산량은 Fick의 제1 법칙에 의해 수학적 3과 같이 표현된다.

수학적 3

[0036]
$$J_o = D_o \left[\frac{dP_o}{dx} \right]$$

[0037] 여기서 J_o 는 산소의 흐름량으로서, 단위면적당 단위시간에 흘러 들어오는 양이고, D_o 는 확산 비례상수, P_o 는 산소의 농도를 분압으로 표시한 것이고, x는 거리를 의미한다. 따라서, 산소 농도의 기울기($=dP_o/dx$)가 작거나 확산 비례상수($=D_o$)가 작으면 확산량을 줄일 수 있다. 즉, 정해진 패키징 구조이기 때문에 확산할 거리는 패키징 구조물의 크기로 고정되어 있으므로 패키징 초입에서의 산소농도를 줄여 기울기를 작게 만들거나, 충전재를 확산이 잘 안되는 재료(D_o 가 낮은 재료)로 선택하여 확산량을 줄이는 것이 바람직하다.

[0038] 본 발명에 따른 가스 밀봉 패키징 장치는 전술한 원리에 기초하여 고안된 것으로서, 도 4a 및 도 4b에서도 제시하는 바와 같이, 효율적으로 기밀성을 유지한다.

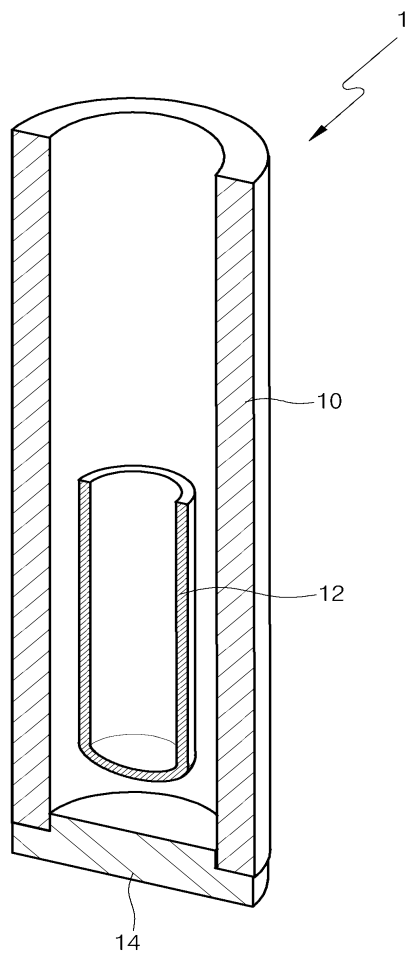
[0039] 이상에서 설명한 본 발명은 전술한 실시예 및 첨부된 도면에 의해 한정되는 것이 아니고, 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 여러 가지 치환, 변형 및 변경이 가능함은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명백할 것이다.

부호의 설명

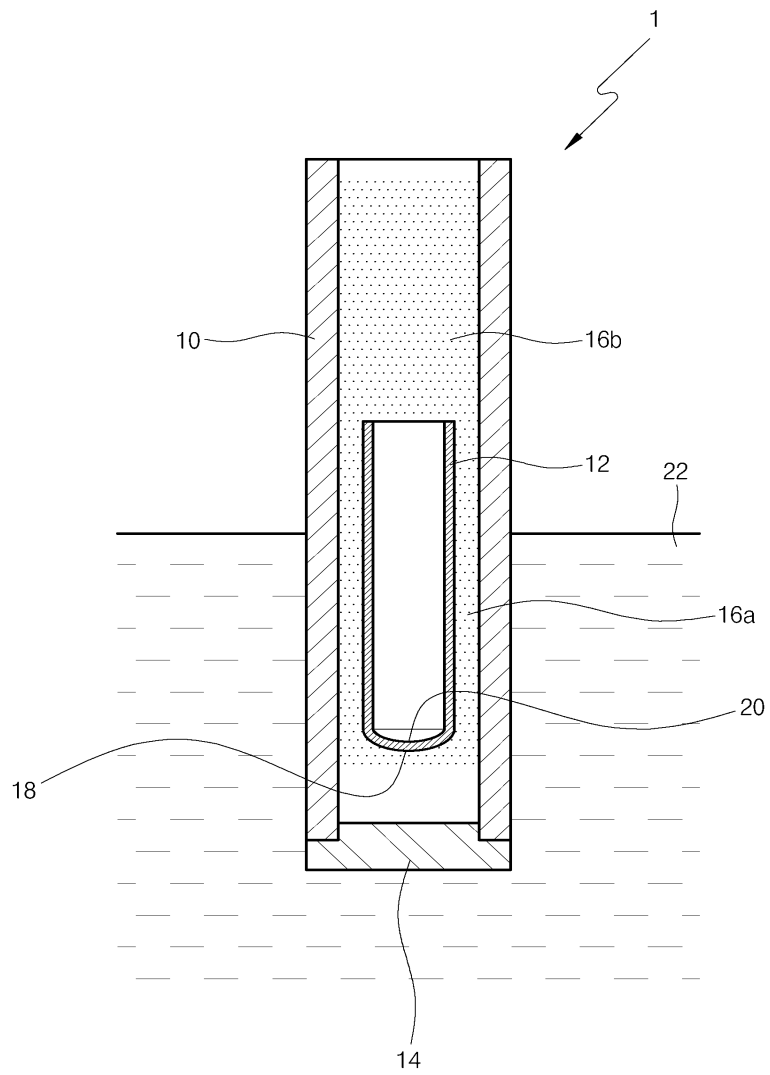
- [0040] 1: 가스 밀봉 패키징 장치 10: 케이스
12: 가스센서 14: 배리어
16a: 제1 충전재 16b: 제2 충전재
18: 감지전극 20: 기준전극
22: 용탕

도면

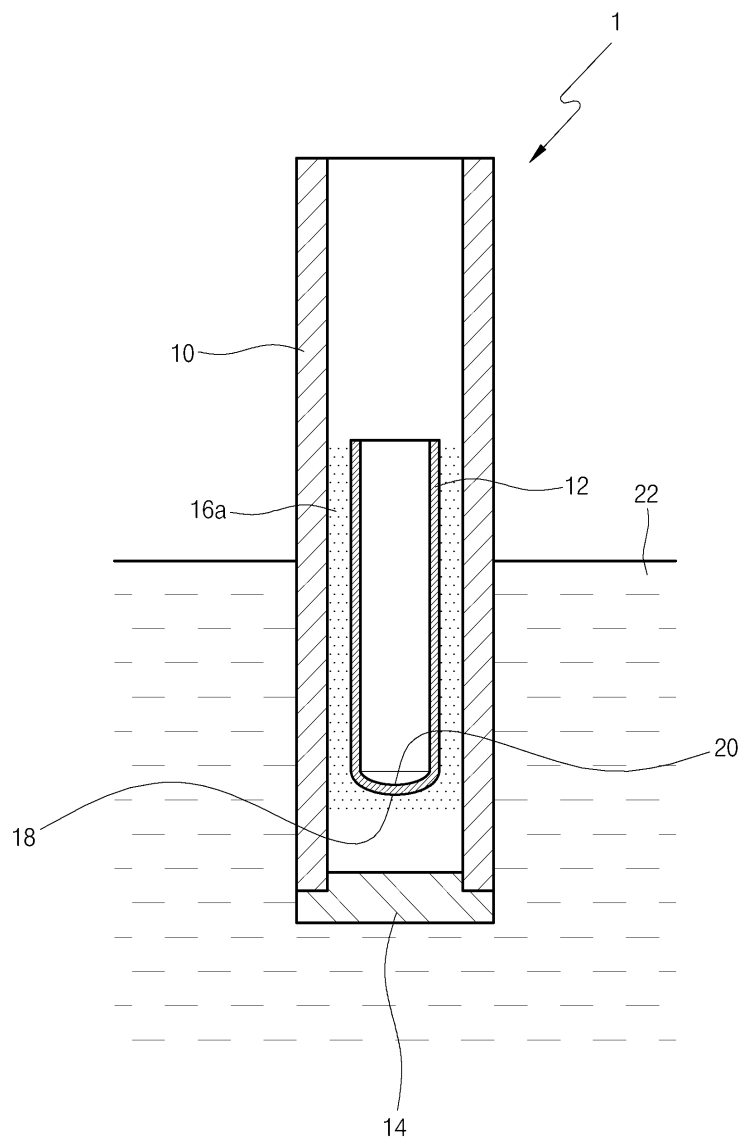
도면1



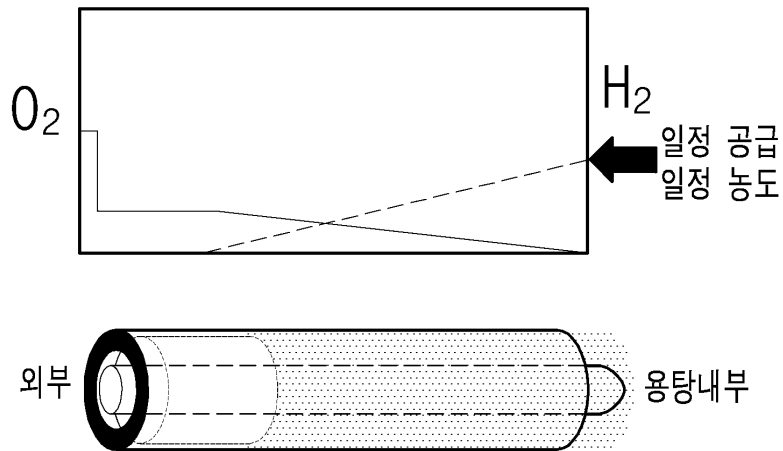
도면2



도면3



도면4a



도면4b

