

기전력법을 이용한 용융 Zn-Cd합금중 Zn의 활동도 측정

정성엽 · 정우광[†] · 박종진*

국민대학교 신소재공학부

*한양대학교 재료화학공학부

Activity Measurement of Zn in Liquid Zn-Cd Alloy Using EMF Method

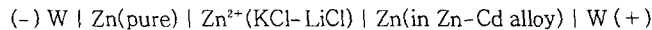
Sung-Youp Chung, Woo-Gwang Jung[†] and Jong-Jin Pak*

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

*Div. of Materials and Chemical Eng., Hanyang Univ., Ansan, Korea

(2002년 2월 26일 받음, 2002년 4월 3일 최종수정본 받음)

Abstract The E.M.F of the galvanic cell with fused salt was measured to determine the activities of zinc at 700-820K over the entire composition range of liquid Zn-Cd alloys. The cell used was as follows:



The activities of zinc in the alloys showed positive deviation from Raoult's law over the entire composition range. The activity of cadmium and some thermodynamic functions such as Gibbs free energy, enthalpy, entropy were derived from the results by the thermodynamic relationship. The comparison of the results and the literature data was made. The liquid Zn-Cd alloy is found to be close to the regular solution. The concentration fluctuations in long wavelength limit, $S_c(o)$, in the liquid alloy was calculated from the results.

Key words : activity, zinc-cadmium alloy, electromotive force method, fused salt method, liquid alloy, thermodynamics

1. 서 론

합금계의 열역학적 성질과 상태도는 학문적인 고찰뿐 아니라, 금속합금의 설계 및 제조공정의 개발 또는 재료의 물리적, 화학적, 기계적 특성의 평가시 기본적인 정보로서 매우 중요하다. 열역학 성질 중에서 합금 성분의 활동도는 계에 대한 평형의 고찰 또는 상태도의 계산시 반응열 및 혼합열과 함께 필수적으로 파악되어야 하는 성질 중의 하나이다.

합금계의 활동도를 측정하는 방법¹⁾은 직접압력측정법, 로점법, 원자흡광법, 비점법, 유출법 등과 같은 증기압 측정법, 서로 용해도를 갖지 않는 두 액상에 동일한 형태로 용해되어 있는 성분의 평형분배계수를 측정하는 분배계수 측정법, 전기화학적인 방법인 기전력 측정법 등이 있다. 이 중에서 기전력 측정법은 전지를 구성하여 가역전지반응에 의하여 발생하는 기전력 측정값으로부터 합금성분의 활동도를 측정하는 방법으로서, 실험장치가 간단하며 매우 정밀하게 활동도를 측정할 수 있어, 폭넓게 이용되고 있다. 기전력 측정법에는 양 전극 사이에 전자를 전달하는 전해질로서 용융염을 이용하는 방법과 고체전해질을 이용하는 방법이 있는데, 고체전해질은 고온에서도 사용이 용이하다는 장점이 있는 반면 내부 저항이 매우 높기 때문에 안정한 기전력을 측정하기가 쉽지 않다는 단점이 있다. 용융염을 사용한 기전력법은 비교적 저온에서 이온 전도성이 양호하여,

안정한 기전력을 측정할 수 있는 방법으로서 합금이나 화합물의 열역학 성질의 연구에서 많이 활용되고 있다.

Zn-Cd 합금은 아연제련 공정이나 비철금속의 리사이클링 공정에서 생성되는 합금으로서, 아연의 회수에 매우 중요하며, 기능성재료의 구성성분으로서 중요하다. Zn-Cd계에 대한 활동도의 측정은 이전에 몇몇 연구자들에 의해 용융염 기전력법²⁻⁶⁾, 증기압측정법⁷⁾, 기체유동법^{8,9)}, Knudsen cell 유출법¹⁰⁾, 고체전해질법¹¹⁾에 의하여 보고된 바 있으나, 연구자들 사이에 약간의 차이가 있으며, 그 차이에 대한 계통적인 경향이 명확하지 않다. 또한 Choi¹²⁾는 열역학모형을 이용하여 Zn-Cd 합금의 열역학 성질 및 상태도를 해석하였다. 본 연구에서는 먼저 용융염기전력법에 의한 활동도 측정장치를 구성하여 용융 Zn-Cd 합금중 아연의 활동도를 측정하고, 그 측정결과와 신뢰성을 확인하였다. 그리고 문헌에 보고된 다른 연구자들의 data와의 정합성을 확인하고, Zn-Cd 합금계에 대한 전조성범위에서의 깁스자유에너지, 엔탈피, 엔트로피 등의 열역학함수를 도출하여 고찰하였다.

2. 실험 원리

본 연구에서는 용융 Zn-Cd 합금중의 아연의 활동도를 측정하기 위하여 다음과 같은 galvanic cell을 구성하여 기전력을 측정하였다.

[†] E-mail: wgjung@mail.kookmin.ac.kr

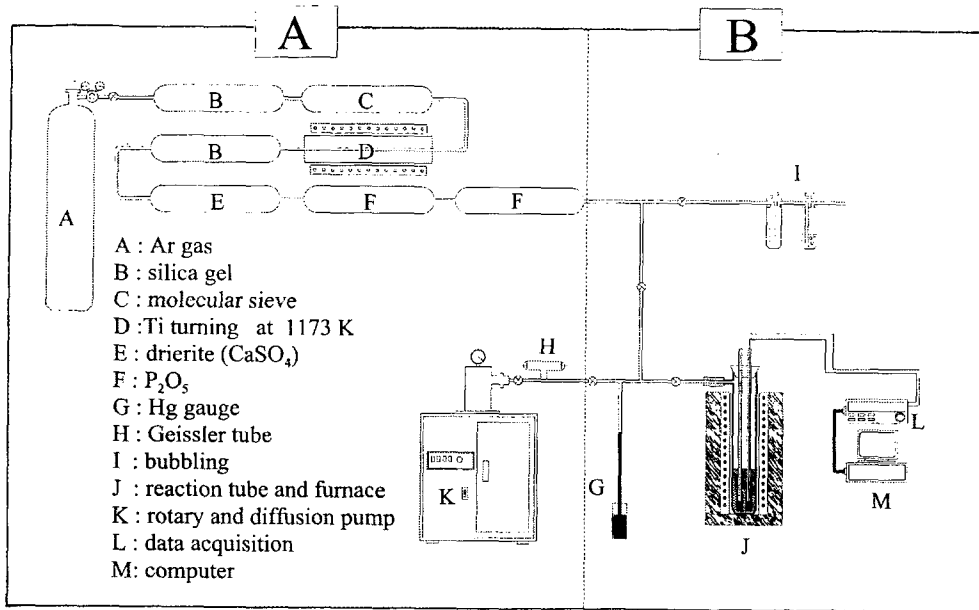
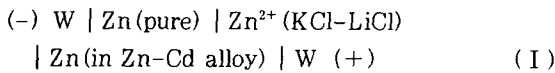


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus.



전지 (I) 에서 발생된 기전력 E(V)로부터 아연의 활동도 (a_{Zn})를 다음의 관계식으로부터 산출할 수 있다.

$$-nEF = \Delta \bar{G}_{Zn} = RT \ln a_{Zn} \quad (1)$$

여기서 $\Delta \bar{G}_{Zn}$ 는 아연의 분몰깁스자유에너지 (J/mol), n은 아연의 이온가수 (+2)이며, R은 기체상수 (8.3144 J/mol · K), T는 절대온도 (K), F는 Faraday 정수 (96487 C/mol)를 나타낸다.

3. 실험 방법

Fig. 1에 본 실험에서 이용한 실험장치의 개략도를 나타낸다. 실험장치는 크게 분위기 가스인 Ar가스의 정화장치 (A)와 반응로 및 기전력을 측정하여 데이터를 기록하는 장치 (B)로 나눌 수 있다. 실험은 칸탈 (Kanthal)을 발열체로 사용한 전기저항로를 이용하였다. 온도는 반응관 외부에 설치되어 있는 K-type 열전대에 의해 PID 자동온도제어장치를 이용하여 목표온도의 $\pm 1^\circ\text{C}$ 의 범위에서 제어하였다. 노심관 내부에는 충분한 균일온도대가 형성되도록 순동관 (Cu)을 설치하였다. Ar(99.99%)가스는 silica gel, molecular sieve, 900°C로 가열한 Ti, CaSO₄ 및 P₂O₅를 통과시켜 미량의 수분과 산소를 제거하여 반응관내로 유입하였다. Fig. 2는 반응관 및 도가니로 구성된 cell의 모식도를 나타낸다. 반응관은 외경 54mm, 내경 49mm, 길이 400mm의 pyrex tube로 제작하였고, 도가니는 외경 46mm, 내경 41mm, 길이 100mm의 pyrex tube 하부에 외경 13mm, 내경 11mm, 길이 50mm의 pyrex tube 4개를 부착한 특수한 형태로서 하부의 작은 도가니에 시료를

Table 1. Purity and shape of starting materials.

	Purity (wt%)	Shape
Zn	99.99	shot, 1-2mm
Cd	99.999	shot, 3mm
KCl	99+	powder
LiCl	99+	powder
ZnCl ₂	99.99	powder, -10 mesh

장입하여 전극을 형성하도록 하였다. 이와같은 도가니를 사용함으로써 2개 조성의 시료를 동시에 측정할 수 있었다. 본 연구에서 사용한 재료의 순도 및 형태를 Table 1에 나타내었다. 고순도의 아연 및 카드뮴 순금속을 사용하였으며, 전해질로서는 특급의 KCl, LiCl 및 ZnCl₂를 사용하였다. 또한, 전극 lead선은 텅스텐 (99.9%, 직경 0.5mm)을 사용하였다. 텅스텐 lead선은 절연을 위하여 외경 4mm, 내경 2mm pyrex로 밀봉하고, 직접 금속과 접촉하는 끝부분을 25%NaOH용액을 사용하여 8Volt, 0.1Ampere로 2분동안 전해연마하였다.

실험은 먼저 전극을 제조한 후 cell을 조립하여 기전력 측정실험을 하였다. 전극의 제작은 pyrex관 (외경 13mm, 내경 11mm, 길이 150mm)안에 아연 및 카드뮴 shot을 장입하여 반응관내에 넣고 반응관내부를 배기한 후 정화된 Ar가스를 천천히 유입한 다음 다시 배기를 하고 Ar 치환을 반복한다. 이상의 Ar 치환작업을 3~4회 실시한후 500°C로 승온하여 45분동안 유지한후 냉각하여 전극을 제작하였다. pyrex관을 제거하고 직경 10mm, 길이 약 25mm 정도의 크기로 제작된 전극을 염산으로 표면의 불순물을 제거하고, 이온교환수로 세척한후 70°C에서 3시간동안 건조하였다. 이와같은 방법으로 제작한 전극을 Fig. 2에 나타낸 도가니에 장입하고 상부에 공정조성의 KCl/LiCl (56/44wt%) 전해

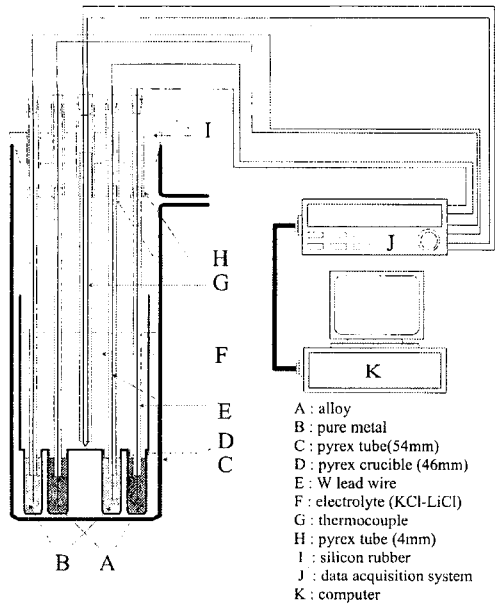
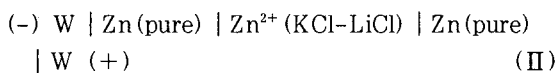


Fig. 2. Schematic diagram of the cell assembly.

질을 장입하였다. 전해질에는 $ZnCl_2$ 를 5wt% 첨가하였다. 전해질은 흡습성이 크기 때문에 전해질의 조제 및 cell의 조립을 Ar가스로 치환한 globe box 내에서 실시하였다. 조립된 cell은 KCl-LiCl 전해질의 공정온도 직하의 온도인 $300^\circ C$ 에서 12시간 이상 진공탈수를 행하였으며, 측정을 하기전에 정화된 Ar으로 3~4회 정도 치환을 하여 산소 및 수분을 제거하고 시료의 산화에 의한 영향을 배제하였다. Ar치환후 로의 온도를 $500^\circ C$ 로 승온하여 전극이 용해하면 충분히 교반을 실시하고 기전력을 측정하였다. cell이 평형에 도달되면 기전력을 측정하고, 그후 실험온도의 상승과 하강을 반복하면서 그에 따른 기전력의 변화를 측정하였다. 처음 평형에 도달되는 시간은 24~36시간이 소요되었다. 시료의 온도는 K-type의 열전대를 전해질에 침지하여 측정하였다. 기전력과 온도는 Data acquisition system (Agilent 34970A)을 통하여 컴퓨터에 저장되었다. 실험이 끝난후 전극을 회수하여 I.C.P 분광분석법 (Inductively Coupled Plasma spectrometry)으로 합금의 조성을 분석하였다. 분석용 시료는 시료의 상부, 중앙부, 하부의 3곳에서 채취하여 총 1g 정도를 용해하여 분석용액을 제조하였으며, 일부 전해질을 회수하여 Cd성분의 존재여부를 확인하였다.

4. 결과 및 고찰

본 연구에서 구성한 실험장치의 신뢰성을 확인하기 위하여 다음과 같은 galvanic cell을 구성하여 기전력을 측정하였다.



음극과 양극에 동일한 순수한 Zn을 전극으로 하여, 포텐셜

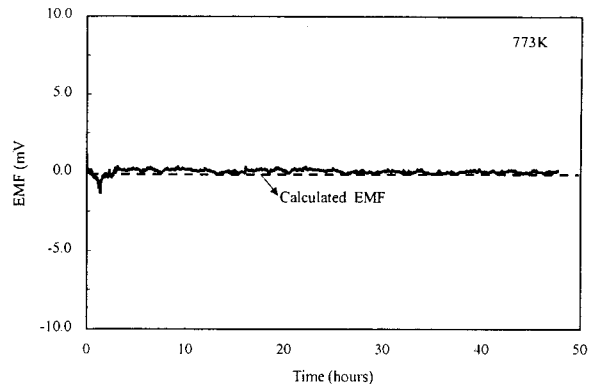


Fig. 3. The EMF of the cell: $Zn(pure) | Zn^{2+}(KCl-LiCl) | Zn(pure)$.

차이가 없는 두극 사이에 발생하는 기전력값이 이론 기전력 값인 0V 인지를 확인하였다. Fig. 3에 $773K$ 에서의 기전력 측정결과를 나타낸다. Fig. 3에서 기전력값이 이론 기전력 값과 양호하게 잘 일치하는 것을 알 수 있으며, 기전력값의 편차는 $\pm 0.03mV$ 이내로 매우 양호함을 알 수 있다. 또한 평형에 도달된 이후 장시간 안정된 값을 유지하였기 때문에 전해질 및 실험장치에 대한 안정성도 확인할 수 있었다. 따라서 본 연구에서 구성한 실험장치의 신뢰성이 충분한 것으로 사료된다.

Table 2는 본 연구에서 Zn-Cd합금 전조성에 대하여 전지 (I)로부터 측정된 기전력값을 나타내며, Fig. 4는 기전력의 온도의존성을 나타낸다. 표에서 합금의 조성은 전술한 바와같이 실험이 종료된 후 시료를 회수하여 ICP법에 의하여 아연과 카드뮴의 농도를 분석하였다. 기전력의 측정시에는 한 온도에서 평형에 도달된 후 온도를 상승시켜 기전력을 측정하고 다시 온도를 하강시켜 기전력을 측정하는 방식으로, 측정온도를 교차시키면서 측정하였다. 그림에서 알 수 있는 바와같이 측정된 기전력값들의 온도의존성은 매우 양호한 직선관계를 나타내었다. 즉 본 실험의 재현성이 매우 우수한 것을 알 수 있다. 그림에서 아연의 농도가 작을수록 온도의존성이 증가하며, 아연의 농도가 증가할수록 온도의존성이 크지 않음을 알 수 있다.

본 연구에서와 같이 용융염을 이용하는 경우 금속과 염화물사이의 반응이 일어나는 경우 기전력 측정값에 오차를 발생시킬 수 있다. 전해질과 합금중 카드뮴의 반응에 의한 $CdCl_2$ 의 생성여부를 확인하기 위하여 실험종료후 전해질을 회수하여 ICP를 이용하여 카드뮴 (Cd) 성분을 분석한 결과 분석한계 이하의 값이 얻어졌다. 따라서 본 연구에서 전해질과 합금성분과의 반응은 무시할 수 있는 것으로 사료된다.

아연의 활동도는 전술한 관계식 (1)에 의하여 산출하였으며, 그 결과를 다른 연구자의 결과와 함께 Fig. 5에 나타낸다. 아연의 활동도는 전 조성범위에서 Raoult의 법칙으로부터 큰 양 (+)의 편위를 나타내고 있다. Taylor²⁾, Sano³⁾ 등, Bohl과 Hildebrandt⁴⁾ 및 Moser⁶⁾는 각각 용융염 기전력법을 사용하여 활동도를 측정하였으며, 각 연구자

Table 2. Experimental EMF data for Zn-Cd system.

T (K)	X _{Zn}	e.m.f (mV)	T (K)	X _{Zn}	e.m.f (mV)	T (K)	X _{Zn}	e.m.f (mV)	T (K)	XZn	e.m.f (mV)
	0.583			0.122			0.194			0.249	
723		46.5	732		29.5	726		21.0	732		17.1
733		47.9	744		30.9	742		22.1	748		18.2
747		49.7	760		32.3	757		23.2	762		19.0
763		51.5	774		33.6	770		24.2	776		20.0
782		53.7	789		34.9	772		24.2	790		20.9
780		53.7				785		25.3			
T (K)	X _{Zn}	e.m.f (mV)	T (K)	X _{Zn}	e.m.f (mV)	T (K)	X _{Zn}	e.m.f (mV)	T (K)	XZn	e.m.f (mV)
	0.312			0.355			0.429			0.498	
722		13.0	738		12.2	732		10.4	732		8.5
735		13.7	752		12.9	747		11.1	746		9.0
750		14.5	782		13.9	761		11.7	761		9.5
766		15.1	796		14.4	776		12.2	776		10.0
780		16.0				788		12.7	790		10.8
T (K)	X _{Zn}	e.m.f (mV)	T (K)	X _{Zn}	e.m.f (mV)	T (K)	X _{Zn}	e.m.f (mV)	T (K)	XZn	e.m.f (mV)
	0.559			0.623			0.695			0.749	
723		6.4	732		6.1	726		5.5	732		4.5
734		6.7	744		6.5	742		5.6	746		4.7
748		6.9	760		6.8	757		5.9	761		4.8
764		7.1	774		7.0	770		6.1	776		5.1
781		7.8	789		7.5	771		6.2			
						785		6.4			
T (K)	X _{Zn}	e.m.f (mV)	T (K)	X _{Zn}	e.m.f (mV)	T (K)	X _{Zn}	e.m.f (mV)	T (K)	XZn	e.m.f (mV)
	0.814			0.872			0.937				
722		3.0	738		2.6	732		0.9			
735		3.3	752		2.7	747		0.9			
750		3.4	782		2.8	776		0.9			
780		3.8				790		0.9			

마다 실험장치의 구성에 특징이 있다. Bohl과 Hildebrandt의 결과는 타 연구자의 결과보다 작은 활동도값을 나타내고 있다. Kozuka⁸⁾ 등은 유동법에 의하여 823K에서의 활동도를 측정하였다. Ban-ya와 Maruyama⁹⁾도 유동법을 이용하여 800K와 900K에서의 활동도를 측정하였는데, 아연농도가 낮은 영역에서 아연의 활동도가 다른 연구자에 비해서 약간 크고 아연농도가 높은 영역에서는 작은 결과를 보고하고 있다. Moser는 기전력법을 이용하여 800K에서 활동도를 측정하였는데, 800K 이상의 고온에서는 합금중의 Cd과 ZnCl₂ 사이의 반응 및 Cd의 증발에 의하여 기전력값의 오차를 발생한다고 보고하고 있다. Katayama¹¹⁾ 등은 고체 전해질 기전력법을 이용하여 활동도를 측정하였다. 본 연구의 결과는 Sano등과 Katayama등의 결과와 매우 유사한 것을 알 수 있다. 한편 카드뮴의 활동도는 다음과 같은 관계식으로부터 계산하였다.

$$\ln a_{Cd} = \ln X_{Cd} - X_{Zn} X_{Cd} \alpha_{Zn} - \int_{X_{Cd}=1}^{X_{Cd}} \alpha_{Zn} dX_{Cd} \quad (2)$$

$$\alpha_{Zn} = \frac{\ln \gamma_{Zn}}{(1 - X_{Zn})^2} \quad (3)$$

여기서 X는 몰분율을 나타내며, γ는 활동도계수를 나타낸다. Fig. 6은 Cd의 조성에 대한 α_{Zn}을 나타낸다. α_{Zn}함수의 그래프적분법을 이용하여 카드뮴의 활동도를 계산하였다. Fig. 7은 본 연구에서 측정된 743K, 780K, 800K에서의 아연의 활동도 및 이로부터 계산한 카드뮴의 활동도를 함께 나타낸다. 그림에서 온도가 증가함에 따라 Raoult의 이상 거동에 근접하게 되는 것을 알 수 있다. Fig. 8은 조성에 따른 아연 및 카드뮴의 활동도계수를 나타낸다. 온도가 증가함에 따라 활동도 계수가 감소하는 것을 알 수 있다. Fig. 8에서 X_{Zn}=0으로 외삽함으로써 무한 희박용액에서의 아연의 활동도계수는 743K에서 4.3, 800K에서 3.9로 구하

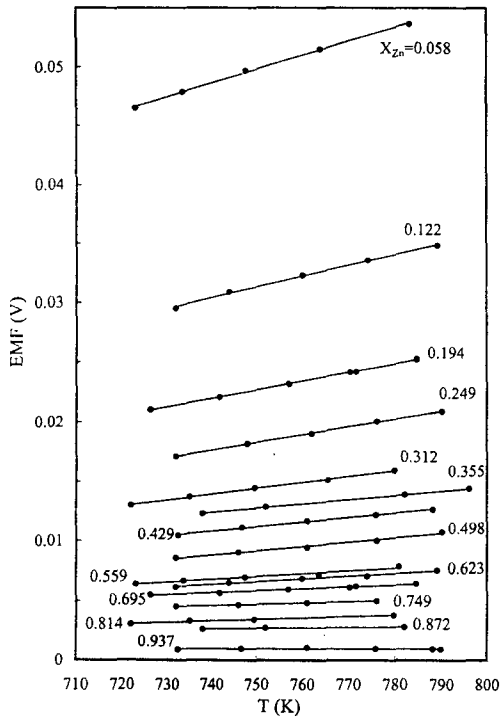


Fig. 4. Temperature dependence of the EMF of the cell : Zn (pure) | Zn²⁺(KCl-LiCl) | Zn(in Zn-Cd alloy).

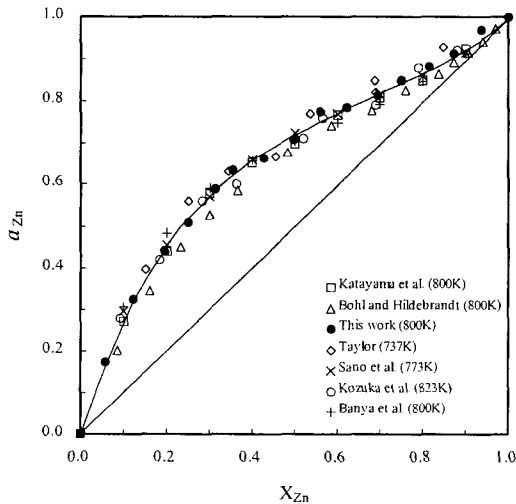


Fig. 5. Comparison of activity of zinc in liquid Zn-Cd alloy with literature data.

여졌다. 이값은 Katayama¹¹⁾ 등이 보고한 값 (800K에서 3.26) 보다 약간 크다.

이들 활동도값으로부터 적분몰깁스자유에너지를 구하였으며, 본 연구에서 도출한 다른 열역학함수값을 Table 3에 정리하여 나타낸다. Fig. 9는 본 연구에서 구한 적분몰깁스자유에너지를 Katayama¹¹⁾ 등의 결과와 함께 나타낸다. 적분몰깁스자유에너지는 $X_{Zn}=0.45$ 에서 최소값을 가지며, 이는 Katayama 등의 결과 ($X_{Zn}=0.5$ 에서 최소)와 일치하는 결과를 보이고 있다.

기전력의 온도의존성으로부터 분몰혼합엔탈피를 다음과 같은 Gibbs-Helmholtz의 관계로부터 구하였다.

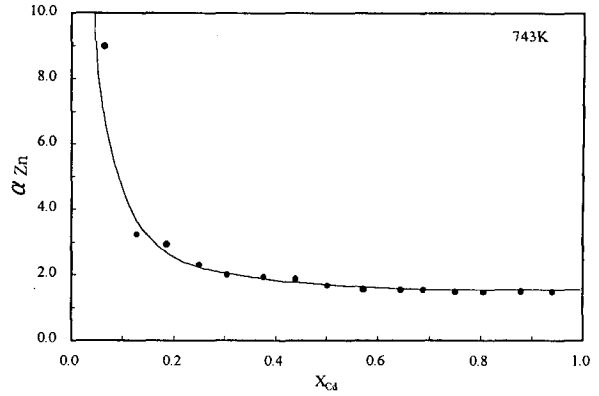


Fig. 6. α function in liquid Zn-Cd alloy at 743K.

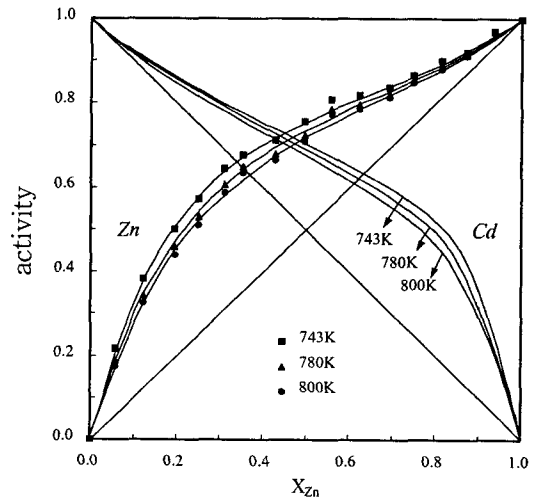


Fig. 7. Activity of zinc and cadmium in liquid Zn-Cd alloy.

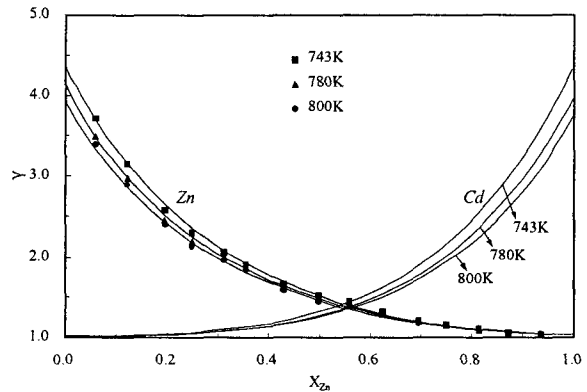


Fig. 8. Activity coefficient of zinc and cadmium in liquid Zn-Cd alloy.

$$\left[\frac{d(\Delta\bar{G}/T)}{dT} \right]_P = \left[-\frac{\Delta\bar{H}}{T^2} \right]_P \quad (4)$$

$$\Delta\bar{H}_{Zn} = 2FT^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{E}{T} \right) \right]_P \quad (5)$$

한편 카드뮴의 분몰혼합엔탈피는 다음의 식 (6)을 사용하여 그래프적분법으로 구하였다.

Table 3. Thermodynamic properties for liquid Zn-Cd alloy at 743K.

X_{Zn}	X_{Cd}	a_{Zn}	a_{Cd}	γ_{Zn}	γ_{Cd}	$\Delta\bar{G}_{Zn}$ (kJ/mol)	$\Delta\bar{G}_{Cd}$ (kJ/mol)	$\Delta\bar{H}_{Zn}$ (kJ/mol)	$\Delta\bar{H}_{Cd}$ (kJ/mol)	$\Delta\bar{S}_{Zn}$ (J/mol · K)	$\Delta\bar{S}_{Cd}$ (J/mol · K)
0.058	0.942	0.216	0.941	3.711	0.999	-9.46	-0.38	7.88	0.12	23.33	0.67
0.122	0.878	0.383	0.899	3.150	1.023	-5.92	-0.66	7.40	0.17	17.93	1.12
0.194	0.806	0.500	0.852	2.573	1.058	-4.28	-0.99	6.17	0.33	14.07	1.77
0.249	0.751	0.573	0.814	2.298	1.084	-3.44	-1.28	6.02	0.36	12.74	2.20
0.312	0.688	0.643	0.784	2.062	1.140	-2.72	-1.50	4.52	0.73	9.75	3.00
0.355	0.645	0.677	0.758	1.904	1.176	-2.41	-1.70	2.89	1.30	7.14	4.05
0.429	0.571	0.711	0.731	1.659	1.279	-2.10	-1.94	3.50	1.49	7.55	4.62
0.498	0.503	0.757	0.692	1.521	1.377	-1.72	-2.27	3.61	2.15	7.18	5.95
0.559	0.441	0.808	0.638	1.444	1.448	-1.32	-2.78	2.09	3.23	4.59	8.08
0.623	0.377	0.819	0.626	1.313	1.663	-1.24	-2.89	2.13	3.33	4.53	8.37
0.659	0.305	0.836	0.596	1.203	1.956	-1.10	-3.19	1.23	5.29	3.15	11.42
0.749	0.251	0.866	0.538	1.155	2.148	-0.89	-3.83	0.72	5.46	2.16	12.50
0.814	0.186	0.901	0.465	1.107	2.501	-0.64	-4.73	1.14	7.60	2.39	15.87
0.872	0.128	0.919	0.421	1.054	3.285	-0.52	-5.34	0.02	12.16	0.73	23.56
0.937	0.063	0.971	0.237	1.037	3.757	-0.18	-8.89	0.02	12.83	0.27	29.24

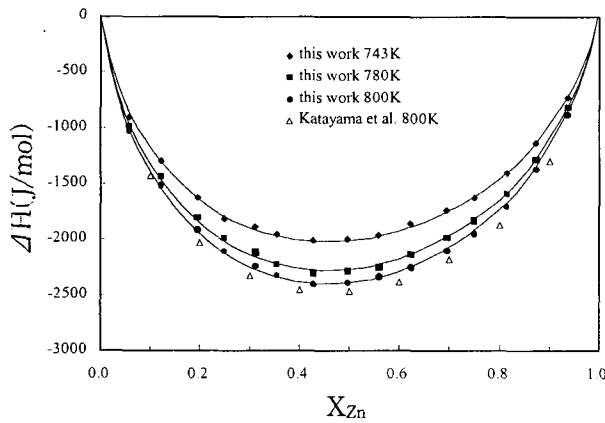


Fig. 9. Integral molar Gibbs free energy of liquid Zn-Cd alloy.

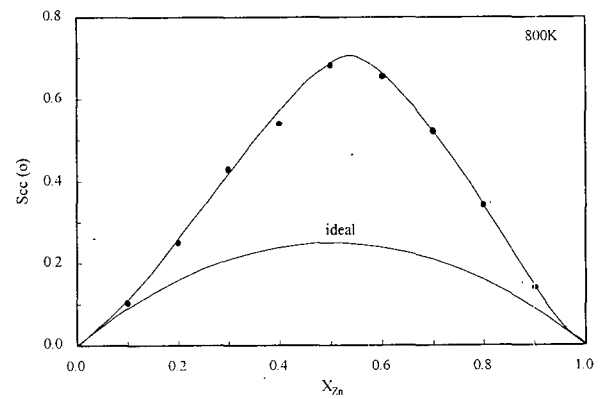


Fig. 11. The concentration fluctuation in the long wavelength limit, $S_{cc}(o)$ in liquid Zn-Cd alloy at 800K.

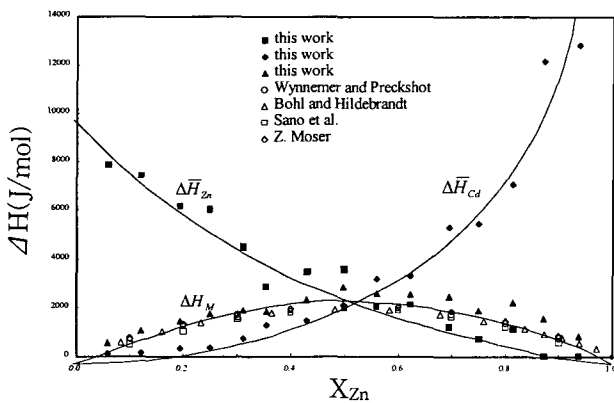


Fig. 10. Integral and molar enthalpies of mixing for liquid Zn-Cd alloy.

$$\Delta\bar{H}_{Cd} = - \int_{X_{Zn}=0}^{X_{Zn}} \left(\frac{X_{Zn}}{X_{Cd}} \right) d\Delta\bar{H}_{Zn} \quad (6)$$

이들 값을 이용하여 용융 Zn-Cd합금의 적분혼합엔탈피 (ΔH_M)를 계산하여 Fig. 10에 나타낸다. 본 연구에서 구한 ΔH_M 의 값은 양의 값을 가지며, 조성에 대하여 대칭적인

포물선으로 나타내진다. 또한 ΔH_M 값은 온도에 크게 의존하지 않으며, 따라서 규칙용액에 매우 근사한 것으로 사료된다. 규칙용액의 경우 적분혼합엔탈피는 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.

$$\Delta H_M = \Omega X_{Zn} X_{Cd} \quad (7)$$

여기서 Ω 는 온도에 무관한 값이며, 본 연구에서 도출한 ΔH_M 의 결과로부터 $\Omega = 10,000J$ 로 평가되었으며, 이는 Wynnemer와 Preckshot⁵⁾가 도출한 8,430J 보다 약간 높았다.

최근에 Singh와 Sommer^{13~16)}는 이상용액으로부터 편차를 크게 나타내는 이원계합금의 혼합거동에 대한 모델을 제안하여 여러 가지 합금계에서의 열역학적 성질에 대한 해석을 하였다. 그들의 모델에서 농도변동함수, $S_{cc}(o)$ 는 용융 금속에서의 원자간 상호작용을 해석하는데 유용하며, 구성 원자간의 ordering과 clustering에 대한 거동을 정량적으로 나타낼 수 있다. $S_{cc}(o)$ 는 활동도 측정결과를 이용하여 다음식으로부터 계산할 수 있다.

$$S_{cc}(o) = RT \left(\frac{\partial^2 G_M}{\partial X_{Zn}^2} \right)_{T, P, X}^{-1} \\ = (1 - X_{Zn}) a_{Zn} \left(\frac{\partial a_{Zn}}{\partial X_{Zn}} \right)_{T, P, X}^{-1} \quad (8)$$

이상용액에 대하여는 다음과 같다.

$$S_{cc}^{id}(o) = X_{Zn} X_{Cd} \quad (9)$$

용융 Zn-Cd 합금계에 대한 본 연구결과로부터 $S_{cc}(o)$ 를 계산하여 Fig. 11에 나타낸다. 그림에서 $S_{cc}(o)$ 의 값은 전조성범위에서 $S_{cc}(o) > S_{cc}^{id}(o)$ 인 것을 알 수 있다. 즉 용융 Zn-Cd 합금은 clustering이나 short range order의 경향이 큰 것을 알 수 있다. 또한 $S_{cc}(o)$ 는 조성에 대하여 거의 대칭적이며, $X_{Zn}=0.55$ 에서 최대값을 나타내었다.

5. 결 론

용융염 기전력법에 의한 galvanic cell을 구성하여 용융 Zn-Cd 합금에서 아연의 활동도를 700~820K의 온도에서 전조성범위에 걸쳐서 측정하였다. 용융 Zn-Cd 합금에서 아연의 활동도는 이상용액으로부터 양(+)의 편위를 나타내었으며, 규칙용액에 근사한 거동을 나타내었다. 아연의 활동도 측정결과 및 열역학적 관계식을 이용하여 카드뮴의 활동도, 무한희박용액에서의 아연의 활동도계수, 깁스자유에너지, 엔탈피, 엔트로피 등의 열역학 함수를 도출하여 이전의 연구결과와 비교하였다. 또한 활동도 측정결과를 이용하여 전 조성범위에서의 농도변동함수, $S_{cc}(o)$ 의 값을 계산하였다.

감사의 글

이 논문은 2000년도 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 연구되었음. (KRF-2000-003-E00451)

참 고 문 헌

1. The Chemical Measurement in Metal I, Japan Institute of Metals, Sendai, Japan, (1976).
2. N.W. Taylor, J. Am. Chem. Soc., **45**, 2865 (1923).
3. K. Sano, K. Okajima and S. Tatsuo, Mem. Fac. Eng. Nagoya Univ., **5**, 299 (1953).
4. R.W. Bohl and V.D. Hildebrandt, J. Am. Chem. Soc., **279**, 2711 (1957).
5. D.J. Wynemer and G.W. Preckshot, Trans. Met. Soc. AIME, **221**, 186 (1961).
6. Z. Moser, Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. Sci. Techniq., **19**(9), 669 (1971).
7. K. Jellinek und H.A. Wannow, Z. Elektrochem, **41**, 346 (1935).
8. Z. Kozuka, J. Moriyama and I. Kushima, Denkkikagaku (Electrochem. Soc. Japan), **28**, 456 (1960).
9. S. Ban-ya and N. Maruyama, J. Jpn. Inst. Met., **42**(1), 80 (1978).
10. S. Nakazawa, A. Yazawa and K. Taniuchi, J. Japan Inst. Metals, **40**(5), 526 (1976).
11. I. Katayama, K. Maki, Y. Fukuda, A. Ebara and T. Iida, Mater. Trans. JIM, **38**(2), 119 (1997).
12. S.D. Choi, Calphad, **14**, 307 (1990).
13. R.N. Singh, Can. J. Phys. C: Solid State Phys., **7**, 3509 (1974).
14. R.N. Singh and F. Sommer, Z. Metallkd., **83**(7), 533 (1992).
15. Z.C. Wang, S.K. Yu and F. Sommer, J. Chim. Phys., **90**, 379 (1993).
16. F. Sommer and R.N. Singh, Z. Metallkd., **85**(9), 621 (1994).