

기전력법에 의한 용융 Zn-(In, Sn) 합금의 활동도 측정

정우광[†]

국민대학교 공과대학 신소재공학부

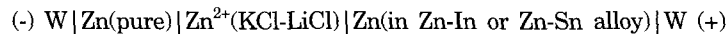
Activity Measurement in Liquid Zn-(In, Sn) Alloy Using E.M.F. Method

Woo-Gwang Jung[†]

School of Advanced Materials Engineering, Kookmin University, 861-1 Chongnung-dong,
Songbuk-gu, Seoul, 136-702, Korea

(2004년 12월 2일 받음, 2004년 12월 29일 최종수정본 받음)

Abstract The E.M.F. of the galvanic cell with fused salt was measured to determine the activities of zinc at 720-860 K over the entire composition range of liquid Zn-In and Zn-Sn 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 and entropy were derived from the results by the thermodynamic relationship. The comparison of the results and the literature data was made. The liquid Zn-In and Zn-Sn alloys are found to be close to the regular solution. The concentration fluctuations in long wavelength limit, $S_{cc}(0)$, in the liquid alloy were calculated from the experimental results.

Key words activity, zinc-indium, zinc-tin, electromotive force, fused salt method, thermodynamics.

1. 서 론

합금계의 열역학적 성질과 상태도는 금속합금의 설계 및 제조공정의 개발 또는 재료의 물리적, 화학적, 기계적 특성의 평가시 기본적인 정보로서 매우 중요하다. 여러 가지 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 방법은 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.¹⁾ 이 중에서 기전력 측정법은 전지를 구성하여 가역 전지반응에 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 고체

전해질을 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-In 및 Zn-Sn 합금은 아연제련 공정이나 비철금속의 리사이클링 공정에서 생성되는 합금으로서, 아연의 회수에 매우 중요하며, 기능성재료의 구성성분으로서 중요하다. Zn-In계에 대한 열역학적인 연구는 이전에 몇몇 연구자들에 의해 보고되었다. 이전 연구의 연구방법은 열량계를 사용한 혼합열 측정법,²⁻⁴⁾ 용융염 기전력법,⁵⁻⁷⁾ Knudsen cell 유출법,⁸⁾ 증기압 측정법⁹⁾에 의한 보고들로서, 연구자들 사이에 약간의 차이가 있으며, 그 차이에 대한 계통적인 경향이 명확하지 않다. Zn-Sn계에 대한 열역학적 성질에 대한 연구도 열량계를 이용하거나^{10,11)} 기전력법¹²⁻¹⁵⁾에 의해 이루어졌다. 한편 Zn-In, Zn-Sn계의 상태도 계산과 관련된 연구도 보고되고 있다.¹⁶⁻¹⁹⁾

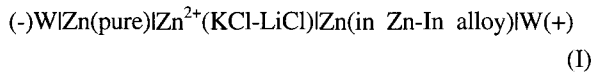
본 연구자에 의한 이전의 연구²⁰⁾에서는 용융염기전력법에 의한 활동도 측정장치를 구성하고 용융 Zn-Cd 합금중 아연의 활동도를 측정하여, 그 측정결과와 신뢰성

[†]E-Mail : wgjung@kookmin.ac.kr

을 확인하였다. 본 연구에서는 아연합금에서의 활동도에 대한 일련의 연구로서 Zn-In 및 Zn-Sn 합금에서 아연의 활동도를 기전력법에 의해 측정하였다. 그리고 문헌에 보고된 다른 연구자들의 data와의 정합성을 확인하고, 이들 합금계에 대한 전조성범위에서의 깁스자유에너지, 엔탈피, 엔트로피 등의 열역학함수를 도출하고, 이전의 Zn-Cd계의 연구결과와 함께 고찰하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 용융 아연 합금중의 아연의 활동도를 측정하기 위하여 다음과 같은 galvanic cell을 구성하여 기전력을 측정하였다. Zn-In 합금에 대하여 구성된 cell은 다음과 같이 표현할 수 있다.



Zn-Sn 합금에 대하여도 유사한 전지를 구성할 수 있다. 전지(I)에서 발생된 기전력 $E(V)$ 로부터 아연의 활동도(a_{Zn})를 다음의 관계식으로부터 산출할 수 있다.

$$-nEF = \overline{\Delta G}_{Zn} = RT \ln a_{Zn}$$

(1)

여기서 $\overline{\Delta G}_{Zn}$ 는 아연의 분몰깁스자유에너지(J/mol), n 은 아연의 이온가수(+2)이며, R 은 기체상수(8.3144 J/mol·K), T 는 절대온도(K), F 는 Faraday 상수(96487 C/mol)를 나타낸다.

본 연구에서는 이전의 연구²⁰⁾에서와 동일한 실험장치를 이용하였다. 실험장치에 대한 상세한 설명은 이전의 논문에 기술되어 있으므로, 여기서는 몇가지 중요한 사항만을 설명한다. 실험장치는 Ar가스 정화장치와 반응로 및 데이터 기록장치로 구성된다. 실험은 칸탈(Kanthal) 전기저항로를 이용하였으며, 노의 온도는 K-type 열전대에 의해 PID 자동온도제어장치를 이용하여 ± 1 K의 범위에서 제어하였다. Fig. 1은 cell의 모식도를 나타낸다. 반응로는 외경 54 mm, 내경 49 mm, 길이 400 mm의 pyrex이며, 도가니는 외경 46 mm, 내경 41 mm, 길이 100 mm의 pyrex tube 하부에 외경 13 mm, 내경 11 mm, 길이 50 mm의 pyrex tube 4개를 부착하여 하부의 작은 도가니에 시료를 장입하여 전극을 형성하였다. 본 연구에서 사용한 재료의 순도 및 형태를 Table 1에 나타내었다. 고순도의 아연 및 인듐, 주석 순금속을 사용하였으며, 전해질로서는 특급의 KCl, LiCl 및 ZnCl₂을 사용하였다. 전극 lead선은 텅스텐을 사용하였으며, 텅스텐선은 pyrex tube로 밀봉하여 전해질과 절연시켰고, 끝부분을 전해연마하여 사용하였다. 실험은 먼저 전극을 용해, 제조한 후 cell을 조립하여 기전력 측정실험을 하였다. 전

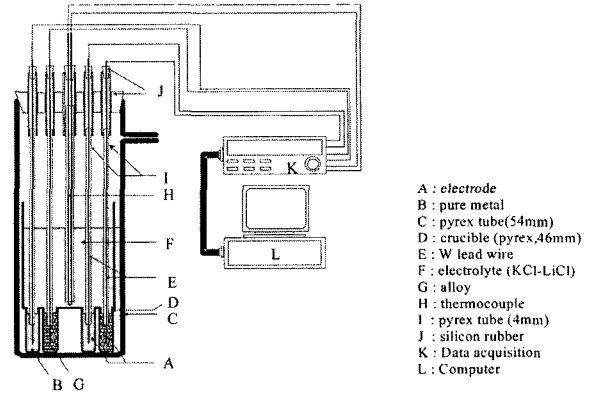


Fig. 1. Schematic diagram of the cell assembly.

Table 1. Purity and shape of starting materials.

	Purity (wt%)	Shape
Zn	99.99	shot, 1-2 mm
In	99.99+	shot, 2-5 mm
Sn	99.99	shot, 2-3 mm
KCl	99+	powder
LiCl	99+	powder
ZnCl ₂	99.99	powder, -10 mesh

극의 제작은 별도의 pyrex관에서 아연 및 인듐 (혹은 주석) shot을 조성비로 장입하여 정화된 불활성 가스 분위기 중에서 용해하여 제조하였다. 제조한 전극을 pyrex 도가니를 제거하고 표면을 염산 및 이온수로 세척하여 건조한 후 실험에 사용하였다.

이와 같은 방법으로 제작한 전극을 Fig. 2에 나타낸 도가니에 장입하고 상부에 공정조성의 KCl/LiCl(56/44 wt%) 전해질을 장입하였다. 전해질에는 ZnCl₂를 5 wt% 첨가하였다. 전해질은 흡습성이 커서 전해질의 조제 및 cell의 조립을 Ar 가스로 치환한 globe box 내에서 실시하였다. 기전력 측정실험은 조립된 cell을 전해질의 공정온도 직하인 573 K에서 24시간 이상 유지하여 진공탈수를 행하고, 기전력 측정을 하기 전에 정화된 Ar으로 3-4회 정도 치환을 하여 산소 및 수분을 충분히 제거하여 시료의 산화에 의한 영향을 배제하였다. Ar 치환 후 노의 온도를 773 K로 승온하여 전극을 용해한 후 충분히 교반을 실시한 다음 cell이 평형에 도달되면 기전력을 측정하였다. 기전력은 평형온도의 상승과 하강을 반복하면서 측정하였다. 처음 평형에 도달되는 시간은 24~36시간이 소요되었으며, 시료의 온도는 K-type의 열전대를 전해질에 침지하여 직접 측정하였다. 기전력과 온도는 data acquisition system (Agilent 34970A)을 통하여 컴퓨터에 저장하였다. 실험 종료후 cell로부터 전극을 회수하여 I.C.P. 분광분석법 (Inductively Coupled Plasma Spectrometry)으로 합금의 조성을 분석하였다. 분석용 시료는 시

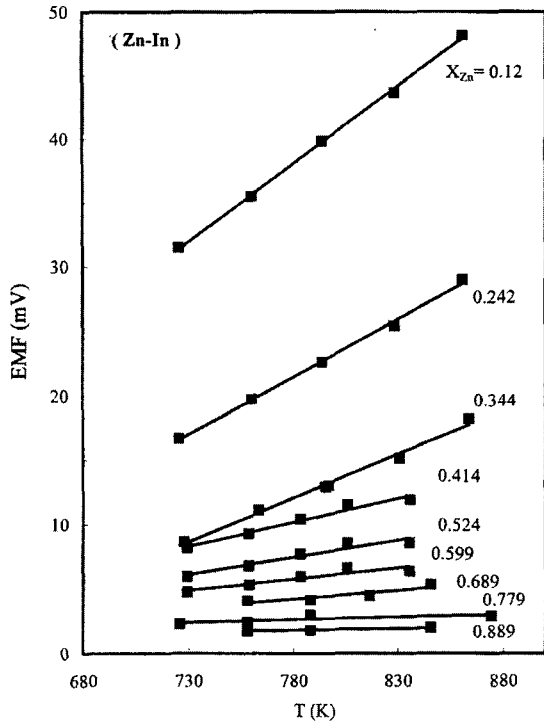
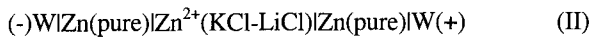


Fig. 2. Temperature dependence of the E.M.F. of the cell: Zn(pure)|Zn²⁺(KCl-LiCl)|Zn(in Zn-In alloy).

료의 상부, 중앙부, 하부의 3곳에서 채취하여 총 1g 정도를 용해하여 분석용액을 제조하였으며, 일부 실험에서는 전해질을 회수하여 In 및 Sn 성분의 존재여부를 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 다음과 같은 galvanic cell을 구성하고 기전력을 측정하여 이론 기전력값과 일치하는 지를 확인하여 구성된 실험장치의 신뢰성을 확인하였다.



음극과 양극에 동일한 순수한 Zn을 전극으로 하여, 포텐셜차이가 없는 양극 사이에 발생하는 기전력값이 이론 기전력값(0 V)을 나타내는지 확인하였다. 773 K에서 측정된 기전력값은 이론 기전력값과 양호하게 잘 일치하였으며, 본 실험장치의 신뢰성 및 안정성을 확인할 수 있었다.

Table 2와 3은 본 연구에서 Zn-In 및 Zn-Sn 합금 조성에 대하여 전지(I)로부터 측정된 기전력값을 나타내며, Fig. 2와 3은 각각 Zn-In 및 Zn-Sn 합금에서 기전력의 온도의존성을 나타낸다. 합금의 조성은 실험이 종료된 후 시료를 회수하여 I.C.P.법에 의하여 아연과 인듐 및 주석의 농도를 분석하였다. 기전력의 측정시에는

Table 2. Experimental E.M.F. data for Zn-In system.

T (K)	X _{Zn}	e.m.f.(mV)	T (K)	X _{Zn}	e.m.f.(mV)
0.12			0.242		
725		31.4	725		16.6
760		35.4	760		19.7
793		39.8	793		22.5
828		43.5	828		25.3
860		48.1	860		28.9
T (K)	X _{Zn}	e.m.f.(mV)	T (K)	X _{Zn}	e.m.f.(mV)
0.344			0.414		
728		8.6	729		8.1
763		11.1	758		9.2
795		12.8	783		10.3
830		15.1	805		11.4
863		18.1	835		11.8
T (K)	X _{Zn}	e.m.f.(mV)	T (K)	X _{Zn}	e.m.f.(mV)
0.524			0.599		
729		6.0	729		4.7
758		6.8	758		5.3
783		7.7	783		5.9
805		8.5	805		6.6
835		8.6	835		6.4
T (K)	X _{Zn}	e.m.f.(mV)	T (K)	X _{Zn}	e.m.f.(mV)
0.689			0.779		
757		4.1	725		2.3
788		4.2	757		2.4
816		4.4	788		3.0
845		5.3	874		2.9
T (K)	X _{Zn}	e.m.f.(mV)	T (K)	X _{Zn}	e.m.f.(mV)
0.889					
757		1.7			
788		1.7			
845		2.0			

한 온도에서 평형에 도달된 후 온도를 상승시켜 기전력을 측정하고 다시 온도를 하강시켜 기전력을 측정하는 방식으로, 측정온도를 교차시키면서 측정하였다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 측정된 기전력값들의 온도의존성은 매우 양호한 직선관계를 나타내었다. 즉 본 실험의 재현성이 매우 우수한 것을 알 수 있다. 그림에서 아연의 농도가 작을수록 온도의존성이 크며, 아연의 농도가 증가할수록 온도의존성이 작아지는 것을 알 수 있다.

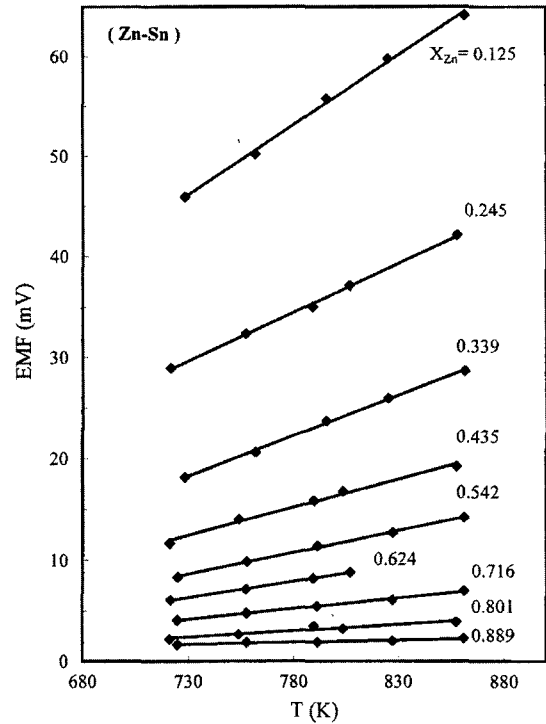
본 연구에서와 같이 용융염을 이용하는 경우 금속과 염화물사이의 반응이 일어나는 경우 기전력 측정값에 오차를 발생시킬 수 있다. 전해질과 합금 중 인듐과 주석의 반응에 의한 이들 금속염화물의 생성여부를 확인하기 위하여 실험종료 후 전해질을 회수하여 I.C.P.를 이용하여

Table 3. Experimental E.M.F. data for Zn-Sn system.

T (K)	X _{Zn}	e.m.f.(mV)	T (K)	X _{Zn}	e.m.f.(mV)
0.125			0.245		
728		45.8	721		28.9
761		50.2	757		32.3
795		55.7	789		35.0
825		59.7	806		37.1
861		64.1	857		42.1
0.339			0.435		
728		18.1	721		11.6
761		20.6	753		14.0
795		23.7	789		15.8
825		25.9	803		16.7
861		28.6	857		19.2
0.542			0.624		
724		8.3	721		6.0
757		9.8	757		7.1
791		11.4	789		8.2
827		12.7	806		8.8
860		14.2			
0.716			0.801		
724		4.1	721		2.1
757		4.7	753		2.6
791		5.4	789		3.5
827		6.1	803		3.2
860		7.0	857		3.9
0.889					
724		1.6			
757		1.8			
791		1.9			
827		2.0			
860		2.2			

성분을 분석한 결과 인듐 및 주석은 분석한계 이하의 값이 얻어졌다. 따라서 본 연구에서 전해질과 합금성분과의 반응은 무시할 수 있는 것으로 사료된다.

용융 Zn-In 및 Zn-Sn계에서 아연의 활동도는 전술한 관계식 (1)에 의하여 산출하였으며, 그 결과를 다른 연구자의 결과와 함께 Fig. 4와 5에 각각 나타낸다. 아연의 활동도는 전 조성범위에서 Raoult의 법칙으로부터 큰 양(+)의 편위를 나타내고 있다. Zn-In 합금의 경우 Bohl과 Hildebrand⁹⁾는 증기압 측정법에 의하여 활동도를 측정하였으며, Ferro 등⁸⁾은 Knudsen cell effusion법을 이

**Fig. 3.** Temperature dependence of the E.M.F. of the cell: Zn(pure)|Zn²⁺(KCl-LiCl)|Zn(in Zn-Sn alloy).

용하였고, Svirbely와 Selis⁵⁾는 용융염기전력법을 사용하였다. 측정결과는 측정법과 연구자에 따라서 약간의 차이를 보이고 있다. 같은 온도의 측정결과를 비교하여 보면, 700 K에서 Svirbely와 Selis의 결과와 Dutkiewics와 Zakulski¹⁶⁾의 결과가 잘 일치하며 Ferro 등의 결과와는 약간의 차이를 보이고 있다.

Zn-Sn 합금계에서는 유도법을 이용한 Kozuka와 Moriyama¹²⁾의 결과 및 기전력법을 이용한 Ptak¹³⁾의 결과는 작은 활동도값을 보고하고 있다. Kozuka와 Moriyama의 결과는 측정온도가 높은 것의 영향으로 추정된다.

한편 인듐 및 주석의 활동도는 다음과 같은 관계식으로부터 계산할 수 있는데, 인듐에 대하여 쓰면 다음과 같다.

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

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

여기서 X는 몰분율을 나타내며, γ 는 활동도계수를 나타낸다. 상기 (2)식에 의한 인듐 및 주석의 활동도는 그래프 적분법을 이용하여 계산하였다. Fig. 6과 Fig. 7은 Zn-In계 및 Zn-Sn계에서 아연의 활동도의 온도 의존성과 그래프 적분법에 의해 계산한 인듐 및 주석의 활동도를

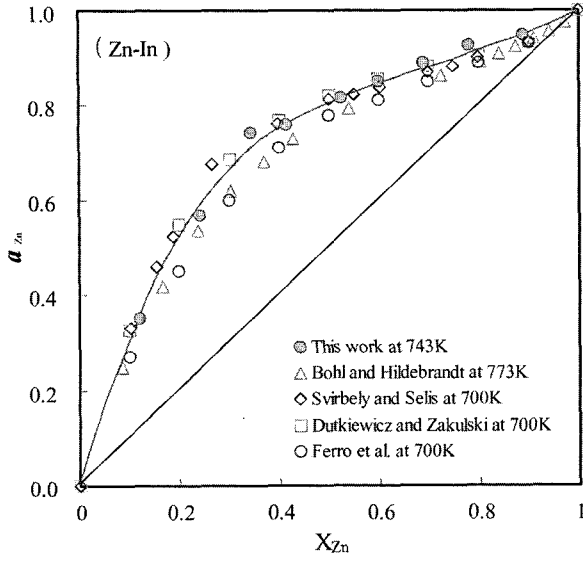


Fig. 4. Comparison of activity of zinc in liquid Zn-In alloy with literature data.

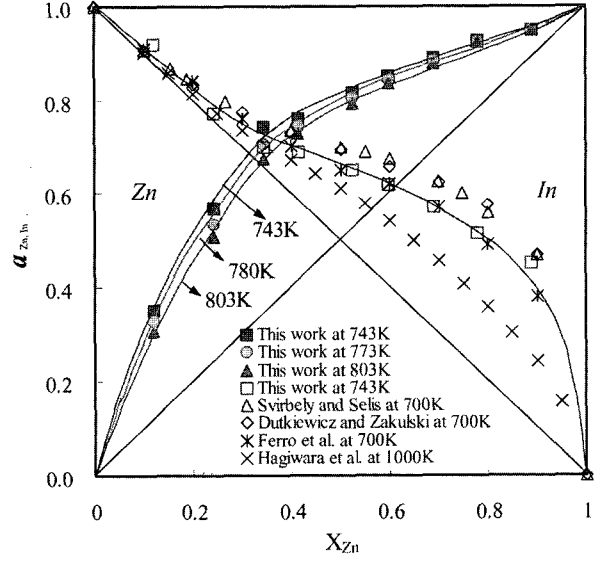


Fig. 6. Activity of zinc and indium in liquid Zn-In alloy in different temperatures.

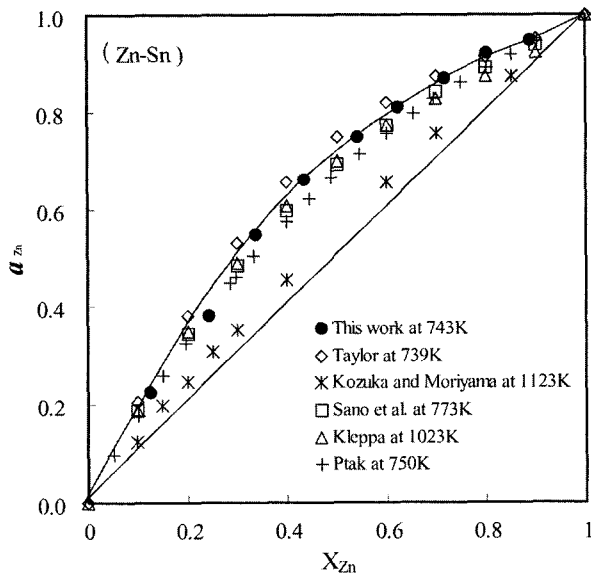


Fig. 5. Comparison of activity of zinc in liquid Zn-Sn alloy with literature data.

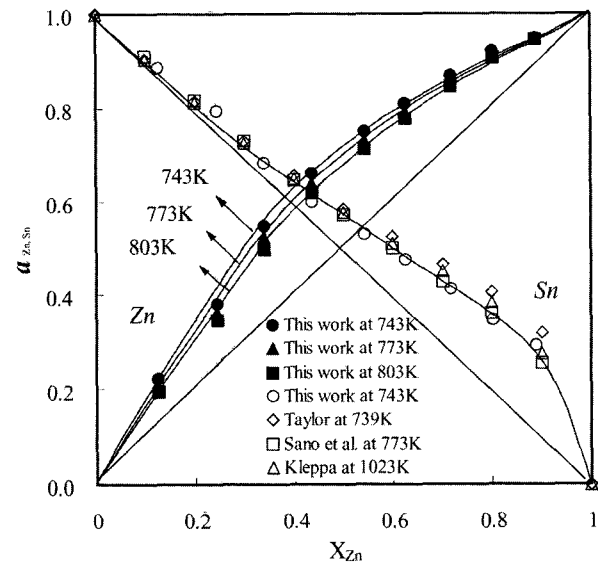


Fig. 7. Activity of zinc and tin in liquid Zn-Sn alloy in different temperatures.

나타낸다. 이들 그림에서 온도가 증가함에 따라 아연의 활동도는 Raoult의 이상거동에 보다 더 근접하게 되는 것을 알 수 있다. Fig. 6에서 인듐의 활동도는 743 K의 온도에서 계산한 값을 나타내며, 본 연구에서 구한 인듐의 활동도 Ferro 등의 결과와 유사한 값을 나타내고 있다. Fig. 7에 나타난 주석의 활동도도 743 K에서 계산한 값을 나타내며, 아연농도가 낮은 범위에서의 주석의 활동도는 여러 연구결과가 서로 잘 일치하고 있으며, 아연농도가 높은 영역에서 본 연구의 결과는 Sano 등²¹⁾의 결과와 잘 일치하고 있다.

Fig. 8은 Zn-(In, Sn)계에서 조성 따른 아연 및 인듐, 주석의 활동도계수를 본 연구자에 의해 측정된 Zn-Cd계의 활동도계수 결과와 함께 나타낸다. Fig. 8에서 활동도계수 곡선을 $X_{Zn}=0$ 으로 외삽함으로써 무한 희박용액에서의 아연의 활동도계수(γ_{Zn}^0)를 결정하였다. Table 4는 본 연구에서 구한 무한 희박용액에서의 아연의 활동도계수를 다른 연구자의 결과와 비교하여 나타낸다. 본 연구의 값은 모두 743 K에서 구하였으며, Zn-Cd계의 값이 Katayama 등²²⁾이 보고한 값보다, 온도의 영향을 감안하더라도 약간 크며, Zn-In, Zn-Sn계에 대하여는 양호

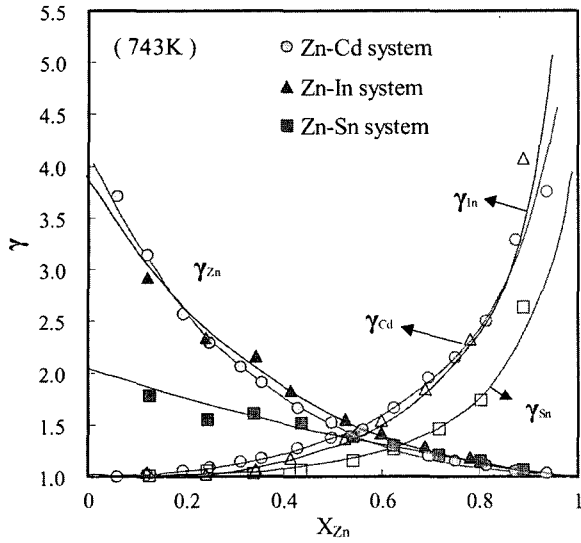


Fig. 8. Activity coefficient of components in liquid Zn-Cd, In, Sn alloys.

하게 일치하고 있다.

Fig. 9는 본 연구에서 측정된 활동도값으로부터 계산한 적분몰집스자유에너지를 이전에 보고한 Zn-Cd계와 함께 나타낸다. 그림에서 Zn-Cd계와 Zn-In계의 집스자유에너지의 곡선의 모양은 다르나 크기는 유사한 것을 알 수 있으며, Zn-Sn계의 집스자유에너지가 가장 큰 것을 알 수 있다. 즉 Zn-Sn계에서 이종 원자간의 상호작용이 Zn-Cd과 Zn-In계 보다 큰 것으로 추정할 수 있다.

Zn-In계에서는 집스자유에너지 곡선이 조성에 대하여 비대칭적인 형상을 나타내며 $X_{Zn}=0.35$ 에서 최소점을 나타내며 이는 Dutkiewicz와 Zakulski의 결과¹⁶⁾($X_{Zn}=0.4$ 에서 최소값 -1700 J/mol)와 유사하다. Zn-Sn계에서는 $X_{Zn}=0.45$ 에서 최소값을 나타내며, 이는 Kleppa⁴⁾ 및 Ferro 등⁸⁾의 결과($X_{Zn}=0.45$ 에서 최소값 -3000 J/mol)와 매우 잘 일치한다.

기전력의 온도 의존성으로부터 분몰혼합엔탈피를 다음과 같은 Gibbs-Helmholtz의 관계로부터 구하였다.

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

Table 4. Comparison of γ_{Zn}^0 in Zn-Cd, In, Sn systems with other reported values.

system	this work (743 K)	others
Zn-Cd	4.1	3.26 (800K) ²²⁾
Zn-In	3.9	3.62 (743K) ⁶⁾
		3.20 (700K) ⁸⁾
Zn-Sn	2.1	1.92 (743K) ²³⁾
		2.0 (752K) ¹²⁾

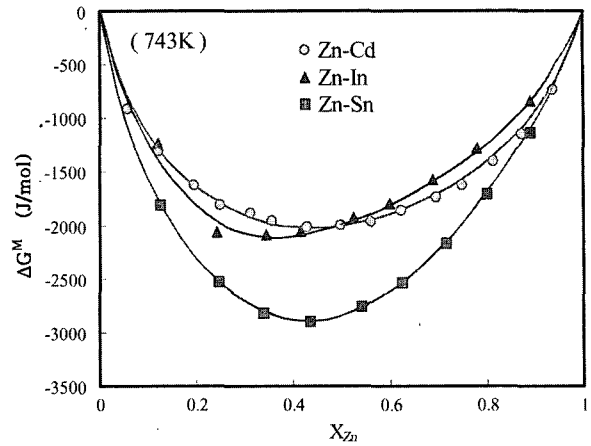


Fig. 9. Integral molar Gibbs free energy of liquid Zn-Cd, In, Sn alloys.

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

한편 인듐 및 주석의 분몰혼합엔탈피는 다음의 식 (6)을 사용하여 그래프적분법으로 구하였다.

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

이들 값을 이용하여 용융 Zn-In 및 Zn-Sn 합금의 적분혼합엔탈피(ΔH_M)를 계산하여 Fig. 10에 Zn-Cd계의 결과와 함께 나타낸다. Fig. 2와 3에 나타난 바와같이 본 연구에서의 기전력은 온도에 대하여 양의 기울기를 가지므로 ΔH_M 의 값은 양의 값을 가지며, 조성에 대하여 포물선으로 나타내진다. 또한 Zn-Cd, In, Sn계에서의 ΔH_M 값은 온도에 크게 의존하지 않으며, 따라서 규칙용액에 매우 근사한 것으로 사료된다.

최근에 Singh와 Sommer²⁴⁻²⁷⁾는 이상용액으로부터 편차

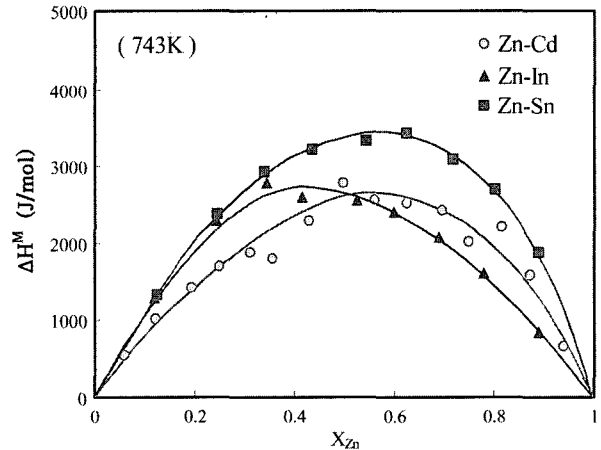


Fig. 10. Integral and molar enthalpies of mixing for liquid Zn-Cd alloy.

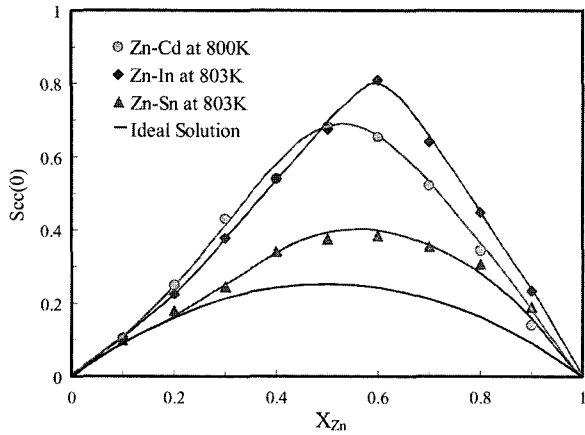


Fig. 11. The concentration fluctuation in the long wavelength limit $S_{cc}(0)$ in liquid Zn-Cd, In, Sn alloys.

를 크게 나타내는 이원계합금의 혼합거동에 대한 모델을 제안하여 여러 가지 합금계에서의 열역학적 성질에 대한 해석을 하였다. 그들의 모델에서 농도변동함수, $S_{cc}(0)$ 는 용융금속에서의 원자간 상호작용을 해석하는데 유용하며, 구성원자간의 ordering과 clustering에 대한 거동을 정량적으로 나타낼 수 있다. $S_{cc}(0)$ 는 활동도 측정 결과를 이용하여 다음 식으로부터 계산할 수 있다.

$$S_{cc}(0) = RT \left(\frac{\partial^2 G_M}{\partial X_{Zn}^2} \right)_{T, P, X}^{-1} = (1 - X_{Zn}) a_{Zn} \left(\frac{\partial a_{Zn}}{\partial X_{Zn}} \right)_{T, P, X}^{-1} \quad (8)$$

이상용액에 대하여는 다음과 같다.

$$S_{cc}^{id}(0) = X_{Zn} X_{Cn} \quad (9)$$

용융 Zn-In 및 Zn-Sn 합금계에 대한 본 연구결과로부터 800 K 부근에서의 $S_{cc}(0)$ 를 계산하여 Fig. 11에 Zn-Cd의 결과와 함께 나타낸다. 그림에서 $S_{cc}(0)$ 의 값은 전 조성범위에서 $S_{cc}(0) > S_{cc}^{id}(0)$ 인 것을 알 수 있다. 즉 용융 Zn-Cd, In, Sn 합금은 clustering이나 short range order의 경향이 큰 것을 알 수 있다. 또한 $S_{cc}(0)$ 는 조성에 대하여 거의 대칭적이며, $X_{Zn}=0.50\sim 0.60$ 에서 최대값을 나타내었다.

4. 결 론

용융염 기전력법에 의한 galvanic cell을 구성하여 용융 Zn-In 및 Zn-Sn 합금에서 아연의 활동도를 720~860 K의 온도에서 전조성범위에 걸쳐서 측정하였다. 용융 Zn-In 및 Zn-Sn 합금에서 아연의 활동도는 이상용액으로부터 양(+)의 편위를 나타내었으며, 규칙용액에 근사

한 거동을 나타내었다. 아연의 활동도 측정결과 및 열역학적 관계식을 이용하여 인듐 및 주석의 활동도, 무한희박용액에서의 아연의 활동도계수, 깁스자유에너지, 엔탈피 등의 열역학 함수를 도출하여 이전의 연구결과와 비교하였다. 또한 활동도 측정결과를 이용하여 전 조성범위에서의 농도변동함수, $S_{cc}(0)$ 의 값을 계산하였다.

참 고 문 헌

1. O. Kubaschewski, C. B. Alcock and P. J. Spencer, *Materials Thermochemistry* 6th ed., p. 64, Pergamon Press, Oxford, England, (1993).
2. F. E. Wittig and E. Muller, *Z. Metallkde.*, **51**, 226 (1960).
3. V. W. Oelsen and P. Zuhlke, *Archiv fur das Eisenhuettenwesen*, **27**, 743 (1956).
4. O. J. Kleppa, *Acta Metallurgica*, **6**, 225 (1958).
5. W. J. Svirebely and S. M. Selis, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 1532 (1952).
6. Z. Moser, *Revue Roumaine de Chimie*, **16**, 327 (1971).
7. H. Hagiwara, S. Sugino and H. Fujiwara, *Bull. Univ. Osaka*, **23**, 41 (1974).
8. D. Ferro, B. M. Nappi, V. Piacente and P. L. Cignini, *High Temperature Science*, **10**, 131 (1978).
9. R. W. Bohl and V. D. Hildebrandt, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 2711 (1957).
10. Z. Moser, K. Rzyman and S. Randzio, *Bull. Pol. Acad. Sci. Ser. Tech. Sci.*, **35**, 461 (1987).
11. K. Itagaki and A. Yazawa, *Nippon Kinzoku Gakkaishi*, **39**, 880 (1975).
12. Z. Kozuka and J. Moriyama, *Suiyoukaishi*, **16**, 163 (1967).
13. W. Ptak, *Arch. Hutnictwa.*, **5**, 169 (1960).
14. K. Okajima and H. Sakao, *Nippon Kinzoku Gakkaishi*, **31**, 1305 (1967).
15. Z. Moser and W. Gasior, *Bull. Pol. Acad. Sci. Ser. Tech. Sci.*, **31**, 19 (1983).
16. J. Dutkiewicz and W. Zakulski, *Bull. Alloy Phase Diagrams*, **5**, 284 (1984).
17. Z. Moser, J. Dutkiewicz, W. Gasior and J. Salawa, *Bull. Alloy Phase Diagrams*, **6**, 330 (1985).
18. M. Srivastawa and R. C. Sharma, *J. Phase Equilibria*, **14**, 700 (1993).
19. B.-J. Lee, *Calphad*, **20**, 471 (1996).
20. S.-Y. Chung, W.-G. Jung and J. J. Park, *Kor. J. Mater. Res. Soc.*, **12**, 283 (2002).
21. K. Sano, K. Okajima and S. Tatsuo, *Mem. Fac. Eng. Nagoya Univ.*, **5**, 299 (1953).
22. I. Katayama, K. Maki, Y. Fukuda, A. Ebara and T. Iida, *Mater. Trans. JIM*, **38**, 119 (1997).
23. Z. Moser, *Z. Metallkde.*, **65**, 106 (1974).
24. R. N. Singh, *Can. J. Phys. C: Solid State Phys.*, **7**, 3509 (1974).
25. R. N. Singh and F. Sommer, *Z. Metallkde.*, **83**, 533 (1992).
26. Z. C. Wang, S. K. Yu and F. Sommer, *J. Chim. Phys.*, **90**, 379 (1993).
27. F. Sommer and R. N. Singh, *Z. Metallkde.*, **85**, 621 (1994).