

〈研究論文〉

瞬間接觸起電力法에 의한 熔融 Cd 中の Zn 과 Cu, Ag, In, Bi, Pb 및 Sn 와의 相互作用 파라미터

金大龍* 尹秉河* *

Thermodynamic interaction parameter between Zn and Cu, Ag, In, Bi, Pb, Sn in Dilute cadmium alloy by Touch Instant electro-motive force method.

Dai-Ryong Kim*, Byung-Ha Yoon **

ABSTRACT

A study has been made of the interaction parameters of Zn other elements in dilute solute solution of molten cadmium alloys over the temperature range of 450 to 570°C. The experimental measurements were made in a touch instant cell using a fused LiCl-KCl electrolyte. The activity of zinc in binary and ternary solutions exhibited a strong positive deviation from Raoult's law. The addition of silver, indium or lead, increased the activity of zinc, whereas addition of copper, bismuth or tin decreased the zinc activity slightly.

The results for all the metallic solutions showed a linear dependence of reciprocal of absolute temperature over the experimental range. The interaction parameters obtained are as follows.

$$\varepsilon_{Zn}^{Zn} = - 23853/T + 7.2058$$

$$\varepsilon_{Zn}^{In} = - 17206/T + 5.9352$$

$$\varepsilon_{Zn}^{Cu} = - 2596/T - 8.8134$$

$$\varepsilon_{Zn}^{Pb} = 12279/T + 0.3096$$

$$\varepsilon_{Zn}^{Ag} = - 9946/T + 7.6555$$

$$\varepsilon_{Zn}^{Bi} = 18036/T - 3.7331$$

*경북대학교 공대 금속공학과 조교수
**경북대학교 공대 금속공학과 교수

$$\varepsilon_{Zn}^{Sn} = - 1434/T - 1.9309$$

1. 緒 論

融體金屬 중에 함유된 微量元素들에 관한 熱力學的인 性質을 研究하는 것은 金屬의 製鍊, 精鍊, 合金 製造 및 加工分野에 重要한 資料를 提供한다. 相互作用 파라미터는 融體金屬 중에 함유된 微量元素들 간의 相互活動度 係數에 미치는 熱力學的인 關係를 말하며, 1948年 Chipman 이 처음으로 이 相互作用 파라미터를 提案했다. Chipman 은 鐵 중에 함유된 珪素의 活動度係數에 미치는 添加元素의 濃도가 比較的 묽은 範圍 內에서는 活動度 係數의 對數值가 濃度(重量百分率單位)의 變化에 따라 直線關係를 나타낸다는 것을 提示함으로써 研究가 始作되었다.

Sherman 과 Chipman⁽¹⁾은 實驗을 擴張하여 Fe-S-i-j 로인 多成分系 融體 鐵合金에 適用했다. 그後 Wagner⁽²⁾는 Taylor 의 級數展開式을 利用하여 多成分系 融體金屬 중에 活動度係數와 相互作用 파라미터에 對한 一般式을 誘導했으며, 現在까지 多成分系의 活動度를 計算하는 式으로 널리 利用되고 있다.

鐵을 溶媒로 하는 合金系에 關한 研究報告는 많다. 卽 炭素元素가 포화된 融體 鐵合金에 第三의 元素 X 를 添加할 때, 炭素와 X 元素間的 相互作用 파라미터는 添加元素의 原子番號의 크기에 따라 規則性인 關係가 있다는 것이 報告^{(3)~(4)} 되었고, Fe-N-X 系⁽⁵⁾, Fe-H-X 系⁽⁶⁾ 및 Fe-S-X 系⁽⁷⁾에서도 原子番號의 크기에 따라 規則性이 있다는 것을 提示함으로써 實際적으로 實驗을 하지 않고서도 大略的인 豫則을 할 수 있게 되었다. Gluck와 Pehlke^{(8)~(10)}는 融體 Bi 中에 함유된 Zn의 活動度에 미치는 Cu, Ca, Ag, In, Sn, Sb 및 Pb의 영향을 報告하였으며, Moser 는 融體 Zn 中에 묽은 成分인 Mg의 熱力學的인 性質에 對한 報告를 했다.

Tefelke, Chang 과 Miller^{(11)~(12)}는 一定한 溫度에서 融體 Sn 中에 Zn와 第三의 元素로 添加하는 Cu, Ag 및 Au 間的 相互作用 파라미터를 報告했다. 그리고 相互作用 파라미터와 溫度와의 函數關係式에 對한 研究는 Cleveland, Okagima 와 Pehlke⁽¹³⁾ 등이 融體 Sn 中에 Zn와 Pb, 또 萩原, 杉野와 高橋⁽¹⁴⁾ 등은 融體 Sn 中에 Zn와 第三의 元素로 添加하는 Ag, Au 및 Cu 間的 相互作用에 關한 報告를 했다. 지금까지 報告된 相互作用 파라미터의 測定方法은 濃度差電池法을 利用한 資料이다.

Wagner와 Werner⁽¹⁵⁾는 Cd-Zn, Cd-Sn, Zn-Pb 및 Zn-Sn系 合金에서 용질금속이 묽을 때 濃度差電池法으로 起電力을 測定하면 큰 誤差가 생기게 된다고 報告했으며, Moser 와 Fitzner^{(16)~(17)}도 역시 Zn-Pb, Cd-Sn, Zn-In 및 Zn-Ga 등의 合金系에서도 용질금속이 묽으면 濃度差電池法으로 測定한 結果는 큰 誤差가 생긴다고 報告를 했다. 이 誤差는 濃度差電池法에서 電池가 平衡이 이루어질 때 電解質 鹽浴 中의 金屬鹽化合物과 合金成分 間에 置換反應이 일어나기 때문이라고 報告했다.

Orr⁽¹⁸⁾는 In-Sn, Ag-In-Sn 및 Au-In-Sn 合金系의 相互作用 研究에서 置換反應으로 因한 誤差를 除去하기 위하여 熱量測定法을 利用하고, Spencer와 Poll⁽¹⁹⁾은 Ag-Au-Sn 合金系의 相互作用 파라미터를 熱量測定法으로 研究報告했다.

從來까지 熱力學的인 性質을 測定하는 方法은 氣體流動法, 濃度差電池法 또는 固體電解質을 利用한 濃度差電池法, 吸光度分析法 및 熱量測定法 등을 利用했다. 測定에 利用하는 方法은 合金成分들의 物理化學的인 性質에 따라 選擇하게 된다. 合金成分이 低融點이고, 용질금속이 묽을 때, 지금까지 正確性이 있는 것으로 報告된 測定法은 濃度差電池法과 熱量測定法이라 할 수 있다.

그러나 濃度差電池法을 利用할 수 있는 條件은 合金成分間的 單極電位值의 差와 鹽化合物의 生成自由에너지 값의 差가 커야 된다. 그리고 熱量測定法은 加熱爐와 도가니가 完全하게 斷熱되어야만 測定 誤差가 적게 된다.

1968年에 Okajima 와 Sakao^{(20)~(25)}가 金屬 電極과 電解質이 接觸되는 瞬間에 생기는 起電力을 測定하는 새로운 方法을 提示하고, 이 方法을 利用하여 低融點 金屬으로 만들어진 몇 種의 二元系 合金에 對한 高濃도에 있어서의 熱力學的인 研究를 報告했다.

本 研究에서 相互作用 파라미터를 測定한 合金의 種類는 溶媒를 Cd로 하고 溶質으로는 微量의 Zn을 添加한 合金이다. 이 合金에 微量의 第三元素, 卽 Cu, Ag, In, Bi, Pb 및 Sn을 添加할 때, 묽은 溶質 Zn의 活動度係數에 미치는 影響을 調査하였다.

그러나 合金의 成分인 Cd, Zn, Cu, Ag, In, Bi, Pb 및 Sn 中에 Cu, Ag, Bi를 除外하고는 相互間的 單極電位值의 差와 鹽化合物의 生成自由에너지

값의 차이가 적기 때문에 濃度差電池法을 利用하면 置換反應으로 因한 誤差가 생기게 된다. 따라서 置換反應이 전혀 없는 새로운 方法인 瞬間接觸電池法을 利用하면 같은 溶質金屬들 間의 相互作用 파라미터를 正確하게 測定할 수 있을 것으로 생각된다.

그래서 이 方法으로 測定한 相互作用 파라미터와 溫度와의 函數關係式을 誘導했다.

2. 相互作用 파라미터의 基本理

多成分係 溶체에서 成分 1, 2, 3, ……의 濃度分率을 N_1, N_2, N_3, \dots 로 한다. 成分 1을 溶媒, 成分 2, 3, …을 溶質으로 하고, 成分 2의 活動度係數를 r_2 라 하면, $\ln r_2$ 는 N_2, N_3, \dots 의 函數關係가 있다. 이 關係를 간단하게 나타내면 $\ln r_2(N_2, N_3, \dots)$ 로 쓸 수 있다. 여기서 $\ln r_2$ 을 $N_2 = N_3 = \dots = 0$ 點에서 Taylor 級數展開하여 2次 以上의 偏微分係數 項을 省略하면 近似的으로 다음과 같은 式이 成立되었다.

$$\ln r_2(N_2, N_3, \dots) = \ln r_2^0 + N_2$$

$$\left(-\frac{\partial \ln r_2}{\partial N_2}\right) N_i \quad i = 2, 1$$

$$+ N_3 \left(\frac{\partial \ln r_2}{\partial N_3}\right) N_i \quad i = 3, 1 + \dots \dots (1-1)$$

다만 $\ln r_2$ 는 $\ln r_2^0$ 에 $N_2 = N_3 = \dots = 0$ 을 代入한 값을 나타내고, $(\partial \ln r_2 / \partial N_j) N_i, i = j$,는 $\ln r_2$ 을 N_j 로 偏微分 했을 때 $N_2 = N_3 = \dots = 0$ 을 代入한 값이다. 따라서 定數가 된다.

이것을 간단히 나타내기 위해서 記號를 使用하면 (1-1) 式은 다음과 같다.

$$\epsilon_2^2 = \left(\frac{\partial \ln r_2}{\partial N_2}\right) N_i, \quad i = 2, 1 \quad (1-2)$$

$$\epsilon_2^3 = \left(\frac{\partial \ln r_2}{\partial N_3}\right) N_i, \quad i = 3, 1 \quad (1-3)$$

$$\ln r_2 = \ln r_2^0 + \epsilon_2^2 \cdot N_2 + \epsilon_2^3 \cdot N_3 + \dots \dots \quad (1-4)$$

一般的으로 ϵ_2^j 를 相互作用 파라미터라 한다.

$$\ln r_2^0 + \epsilon_2^2 \cdot N_2 = \ln r_2^2 \quad (1-5)$$

$$\epsilon_2^3 \cdot N_3 = \ln r_2^3 \quad (1-6)$$

위의 (1-4) 式, (1-5) 式, (1-6) 式으로 부

터

$$\ln r_2 = \ln r_2^2 + \ln r_2^3 + \dots \dots \quad (1-7)$$

$$\text{또는 } r_2 = r_2^2 \cdot r_2^3 \dots \dots \quad (1-8)$$

가 된다.

(1-8) 式의 오른쪽 項을 溶媒 1과 溶質 2인 二元系에서 成分 2의 濃度分率 N_2 일 때 活動度係數이고, r_2^3 는 成分 3의 共存으로 因한 成分 2의 活動度係數에 미치는 項이다.

따라서 (1-1) 式으로 부터

$$\ln r_2(N_2, N_3, N_4, \dots) = \ln r_2^0 + \ln \left\{ r_2(N_2, N_3 = 0, N_4 = 0, \dots) / r_2^0 \right\} + \ln \left\{ r_2(N_2 = 0, N_3, N_4 = 0, \dots) / r_2^0 \right\} + \dots \dots \quad (1-9)$$

(1-7) 式, (1-9) 式으로 부터

$$r_2^3 = r_2(N_2 = 0, N_3, N_4 = 0, \dots) / r_2^0 \quad (1-10)$$

$$r_2^4 = r_2(N_2 = 0, N_3 = 0, N_4, N_5 = 0, \dots) / r_2^0$$

한편 (1-4) 式에서 N_2 와 N_3 에 對한 값을 任意로 擇하고, N_4 이하를 零으로 하면 (1-12) 式이 된다.

$$\ln r_2(N_2, N_3, N_4 = 0, \dots) = \ln r_2^0 + \epsilon_2^2 \cdot N_2 + \epsilon_2^3 \cdot N_3 + \dots \dots \quad (1-12)$$

또 N_2 값 만을 (1-12) 式과 同一한 값으로 하고, N_3 이하를 零으로 하면 (1-13) 式이 된다.

$$\ln r_2(N_2, N_3 = 0, N_4 = 0, \dots) = \ln r_2^0 + \epsilon_2^2 \cdot N_2 \quad (1-13)$$

(1-12) 式에서 (1-13) 式을 빼면 (1-14) 式이 되고,

$$\ln \frac{r_2(N_2, N_3, N_4 = 0, \dots)}{r_2(N_2, N_3, N_4 = 0, \dots)} = \epsilon_2^3 \cdot N_3 \quad (1-14)$$

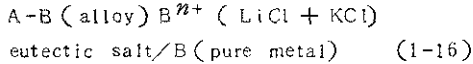
(1-5) 式, (1-6) 式, (1-10) 式 및 (1-14) 式으로 부터 (1-15) 式을 얻는다.

$$r_2 = \frac{r_2(N_2 = 0, N_3, N_4 = 0, \dots)}{r_2(N_2 = 0, N_3 = 0, N_4 = 0, \dots)} = \frac{r_2(N_2, N_3, N_4 = 0, \dots)}{r_2(N_2, N_3, N_4 = 0, \dots)} \quad (1-15)$$

(1-15) 式은 r_2^3 값을 求한 경우, 實測值을 $N_2 = 0$ 의 極限值에 내삽할 必要가 없이, N_2 의 有限值에 對한 N_3 의 影響을 求하면 된다는 것을 나타낸다.

3: 濃度差電池와 瞬間接觸電池의 原理 및 比較

電池의 構成은 合金成分을 A, B로 하고, 이 중에 B成分을 卑金屬이라 하면 다음과 같이 나타낸다.



濃度差電池의 起電力은 A-B合金과 순수금속 B間에 平衡이 이루어질 때 생기는 電位差이고, 起電力値와 B의 活動度와의 關係는 다음과 같다.

$$nFE = -RT \ln a_B \quad (1-17)$$

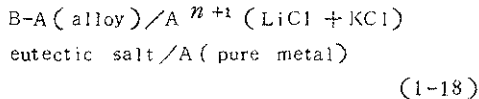
여기서 n 는 이온의 原子價이고, F 는 Faraday의 定數, R 은 氣體定數이다.

瞬間接觸電池(Touch Instant Cell)에 있어서도 電池의 構成과 條件은 濃度差電池의 경우와 同一하다. 그러나 다른 點은 瞬間接觸電池에서는 순수金屬과 合金 電極 間의 接觸界面에서 組成變化에 依해 起電力이 생긴다.

起電力을 測定할 때, 순수金屬과 合金電極 間의 接觸界面에서 일어나는 反應보다 빠른 瞬間에 起電力을 測定할 수 있다면, 이 瞬間에 있어서의 電池 條件은 全然 反應성이 없는 起電力을 測定할 수가 있다. 이 瞬間起電力을 測定하기 위해서 Oscilloscope를 使用한다.

또 電池(1-16)과 反對가 되는 電池에서도 可能하다.

即



이 原理를 利用하면 貴金屬인 A成分에 대한 活動度를 Gibbs-Duhem 式을 利用하지 않고 바로 求할 수가 있다.

$$nFT = -RT \ln a_A \quad (1-19)$$

이 瞬間接觸電池法은 接觸하기 전에는 電解質鹽과 두개의 金屬 電極이 接觸하는 瞬間에 起電力을 測定한다.

4. 實驗 方法

合金의 製造:

電極用 金屬은 分析用 試藥 99.999% 이상 (獨, Baker Co. 製造)을 使用했다. 合金은 化學 天坪을

사용해서 所定의 組成이 되게 金屬을 달고, 이것을 內徑 15 mm, 높이 400 mm가 되는 밀이 막힌 Vycor 유리관에 넣었다.

여기에 용융과정에서 酸化를 防止하고, 不活性空閑氣를 만들기 위해서 Vycor 유리관 윗쪽 구멍에는 封는 막대를 끼우고, 그 위에 Tygon tube를 끼워 Pinch clamp로써 조여 막았다. T字型 열 구멍에는 Y字型 유리관을 연결하고, 各各에 眞空콕크를 연결한 다음 眞空펌프와 精製한 알곤 가스관으로 연결했다. 不活性空閑氣를 만드는 操作은 알곤 콕크를 막고, 眞空으로 한 다음 알곤 콕크를 열어 알곤 가스를 채우는 操作을 6회한 후, 알곤 가스를 1氣壓 程度가 되게 하여 豫熱된 爐에 넣었다.

金屬이 溶融되면 3時間 동안 10分 간격으로하여 막대로 저어 주고 完全히 合金이 되었을 때 直徑이 2.5 mm인 黑鉛 몰드에 부어 棒狀으로 만든다. 이때 製造한 合金이 完全히 均一함을 조사하기 위하여 棒의 兩端과 中央部位를 잘라 A.A分析器(Shimadzu Atomic Absorption/Flame Spectrometer Model AA-610 S)로 成分 分析을 하였다.

無水鹽의 製造

電解質鹽으로 使用한 試藥은 特級分析用 試藥의 無水鹽化合物(日, Wako Co. 製造)을 사용하고, 各 實驗마다 같은 混合鹽을 使用하기 위해서 LiCl과 KCl의 混合比를 40:60으로 하고, 이 混合鹽에 5 wt%의 $ZnCl_2$ 를 섞고, 完全 脫水를 위해서 2%의 NH_4Cl 을 섞어서 溫度를 300°C 程度로 하여 알곤 가스를 불어 넣어 脫水한 후, 溶融시켜 알루미늄 주발에 부어서 잘게 부순 다음 120°C 乾燥器에서 乾燥하여 P_2O_5 가 들어있는 眞空 脫시케이터에 保管했다.

氣體的 精製

알곤 가스의 精製는 Fig. 1과 같다. 完全脫酸을 위해서 Pyrogallol 溶液을 通하고, $CaCl_2$ 로 脫濕하여 內徑 25 mm, 길이 600 mm가 되는 管狀爐內에 纖維狀의 銅線을 길이 80 mm가 되게 채우고, 溫度를 450°C로 조절한 脫酸爐를 통해서 強한 脫濕劑인 P_2O_5 管을 거쳐 使用했다.

水素 가스의 精製는 Fig. 1과 같다. 脫酸을 위해서 Pyrogallol 용액을 通한 가스를 強한 脫濕劑인

P₂O₅ 관을 통과하고, 300 °C 로 溫度 調節된 管狀 爐 內에 넣어둔 白金管을 통과시켰다.

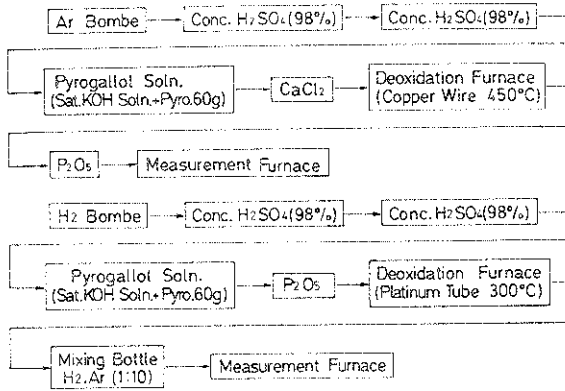


Fig.1 Ar and H₂ gas purification procedure.

瞬間接觸電池法에 의한 起電力測定法

瞬間起電力測定은 Fig. 2 과 같다. 濃度差電池에 의한 測定法과 같이 순수한 Zn와 組成이 다른 各金屬을 0.3 cc 가 되게 잘아 넣고 (15, 16) 15g 의 鹽을 잘아 鹽管(17)에 넣고 다음 電極線을 꽂고, 방향어의 밑면의 電極管과 鹽管을 연결하는 구멍 밖쪽에 있게끔 Pinch Clamp 로 固定시킨다. 電極 內에서 還元性분위기를 만들기 위해서 電極管과 鹽 管의 外쪽에 끼워 둔 Tygon Tube 를 Pinch Clamp 로 조이고, 鹽管의 上 구멍에는 還元性 氣의 發生 으로 인한 體積 變化에 適應할 수 있게 고무용접 을 끼웠다. 爐에 넣기전에 眞空펌프를 作動시켜 眞 空으로 한 후 精製한 알코올과 水素가스를 10 : 1로 混合하여 채운다. 이 操作을 6回 反復한다. 電池의 溫度 測定은 熱電氣雙을 電極管과 鹽管에 附着시켜 450 °C 로 豫熱한 爐에 넣는다. 電極用 金屬과 電解 質鹽이 融體가 되면 電極線의 Pinch Clamp 를 늦 추어 뚫고, 測定溫度가 되면 30分間 유지한 후, 순 수한 Zn 金屬의 電極線은 Oscilloscope (Tektronix 464, Storage, U.S.A.)의 Earth 에 연결하 고, 合金 電極線은 Signal에 연결한다. Oscilloscope 의 畫面 上에 Sweep Base Line을 調査하여 電池 構成에 異常이 없음을 確認한 후, 다시 Sweep Point 가 나타나서 3cm 거리 程度 Sweep이 되면 방향이를 瞬間적으로 누른다. 이때 電解質鹽이 金屬 電極에 接觸되는 瞬間, Oscilloscope 上에는 起

電力에 該當하는 점프가 나타나고, 이것을 기억시 키 포토로이드 필름으로 사진을 찍고, 점프의 높이는 0.1 mm 의 눈금이 새겨진 擴大鏡으로 起電力을 測定한다.

Oscilloscope 의 Sweep 速度는 2cm/sec로 固 定하고, 外部의 Noise 를 除去하기 위하여 두 電 極線 사이의 15 KΩ ~ 10KΩ의 抵抗을 調節하여 연

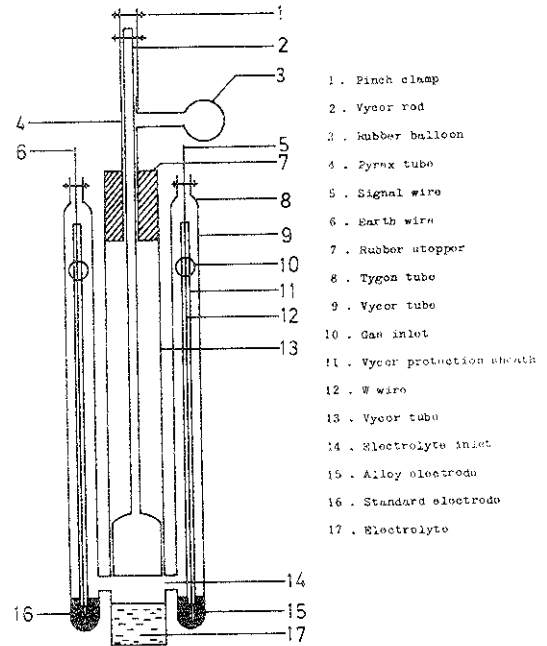
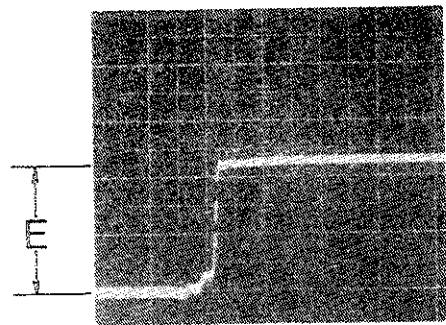


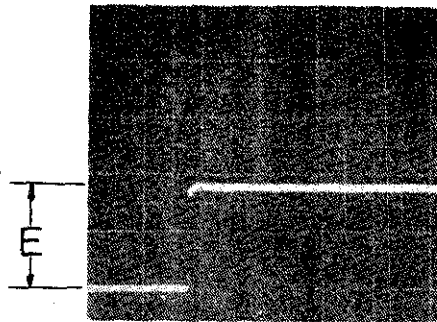
Fig. 2 Touch instant cell for e.m.f. measurements



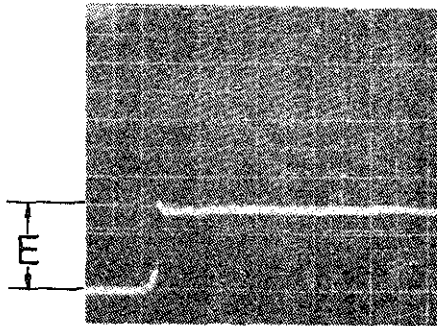
(a) N_{Zn}=0.01, 50mV/cm

결하고, 스텔레스 爐芯管을 接地시키고, 爐의 밖쪽에도 網板으로 원통형을 만들어 硏었다. 프라로이드 필름 위에 나타난 起電力의 점프는 Fig. 3, 4 와 같다.

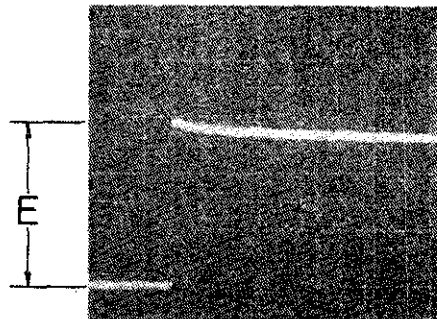
實驗의 全過程에서 還元性 氣스의 팽창으로 因해서 고무풍선에 채워진 氣體가 電池 內의 분위기를 調節하기 때문에 氣스의 流入은 하지 않았다.



(a) $N_{Zn}=0.02, 50\text{mV/cm}$



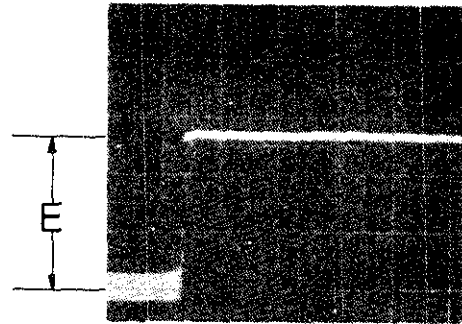
(b) $N_{Zn}=0.03, 50\text{mV/cm}$



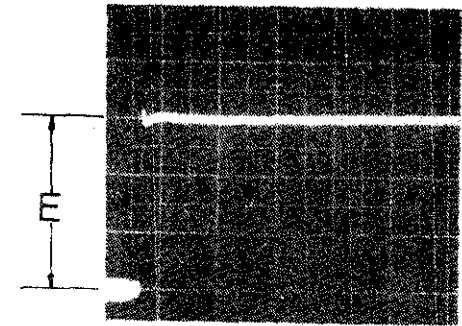
(c) $N_{Zn}=0.05, 20\text{mV/cm}$

Fig. 3 Sweep curves in the Cd-Zn alloys (450 °C)

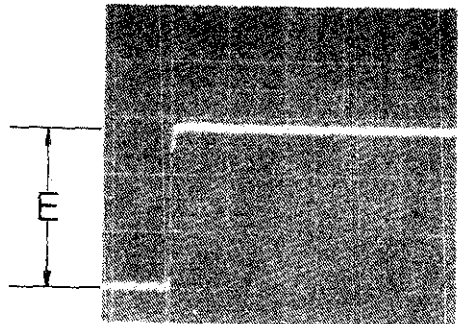
(a) 113.73 mV, 2cm/sec (c) 75.04 mV, 2cm/sec
(b) 89.73 mV, 2cm/sec (d) 58.91 mV, 2cm/sec



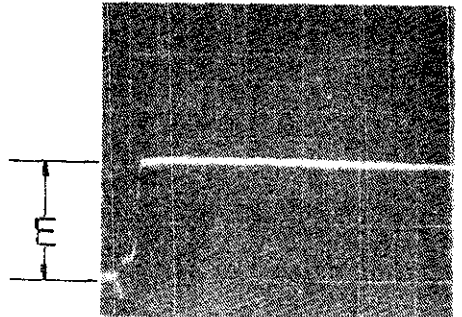
(a) $N_{Cu}=0.01, 570^\circ\text{C}$



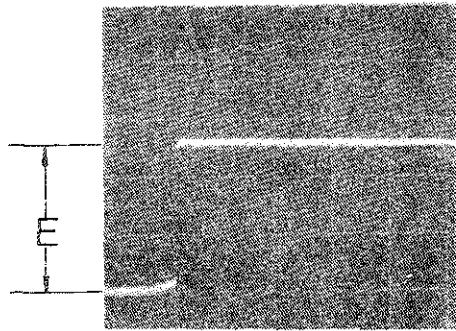
(b) $N_{Ag}=0.01, 570^\circ\text{C}$



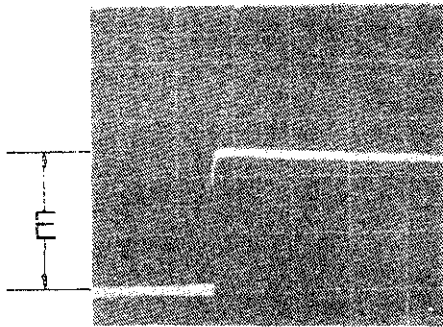
(c) $N_{In}=0.01, 530^\circ\text{C}$



(d) $N_{Bi}=0.01, 450^\circ\text{C}$



(e) $N_{Pb} = 0.001, 570^\circ C$



(f) $N_{Sn} = 0.001, 570^\circ C$

Fig.4 Sweep curves in the Cd-Zn-X alloys ($N_{Zn} = 0.01, 50 \text{ mV/cm}$)

- (a) 133.17 mV, 2cm/sec
- (b) 150.98 mV, 2cm/sec
- (c) 139.66 mV, 2cm/sec
- (d) 103.00 mV, 2cm/sec
- (e) 128.81 mV, 2cm/sec
- (f) 121.28 mV, 2cm/sec

5. 實驗結果 및 考察

起電力値는 瞬間接觸電池法으로 測定하고, 各 組成의 合金 種類마다 8回 반복 測定한 것을 平均하여 最小自乘法에 依해서 起電力値와 溫度와의 關係式을 求했다. 標準偏差는 最小自乘法으로 求한 直線上的 값과 實驗에서 測定한 값과의 差로 計算했다.

亞鉛의 活動度 (a_{Zn}), 活動度係數 (r_{Zn}) 및 活動度係數의 對數值 ($\ln r_{Zn}$) 는 測定한 起電力値로 부터 다음 式에 依해 計算을 했다.

$$r_{Zn} = \frac{i}{N_{Zn}} \cdot e^{-nFE/RT}$$

여기서 r_{Zn} = Zn의 活動度係數

N_{Zn} = Zn의 物分率

n = 原子價 (이 경우는 2)

F = Faraday 定數

E = 起電力値

R = 氣體定數

T = 絕對溫度

Cd - Zn 二元素

Cd - Zn 二元素에 對한 Zn의 活動度 測定은 融體 Cd 中の 自己相互作用과라미터 (Self-Interaction parameter) 와 Cd - Zn 二元素 合金에 第三元素를 添加한 Cd - Zn - X 三元素에서의 Zn - X 間的 相互作用과라미터를 比較檢討하기 위한 것이다.

合金의 起電力値는 各 組成의 合金을 溫度變化에 따라 測定하고, 이 값을 最小自乘法으로 계산한 結果 $E_t = E_{450} (mV) + \frac{dE}{dt} (t - 450)$ 式으로 나타내는 直線을 얻었다. Zn의 濃度가 $N_{Zn} = 0.05$ 보다 높은 合金에서는 濃度差電池法⁽²⁶⁾ 이 瞬間接觸電池法보다 起電力値가 적게 나타난다. 濃度差電池法은 Cd - Zn 二元素 合金에서 Zn의 濃度가 높을 때 電解質鹽浴 中の $ZnCl_2$ 鹽과 合金中의 Cd와의 置換反應이 일어나기 때문이다. 이것은 Wagner⁽¹⁶⁾ 가 報告한 結果와 一致함을 알 수가 있다.

Fig.5 은 Cd - Zn 二元素 合金에서 Zn의 濃度 增加와 溫度變化에 對한 Zn의 活動度를 圖示한 것이다. 測定方法에는 關係없이 어느 경우나 直線關係가 成立하며, 各 溫度에서 直線의 기울기가 一定하므로 Henry의 法則에 따르고, 溫度가 높아 짐에 따라 Raoult의 活動度 線에 接近하는 傾向을 나타내고 있다.

Fig.6은 各 溫度에서 自己相互作用 과라미터를 求하기 위하여 $\ln r_{Zn}$ 와 Zn의 濃度 增加와의 關係를 圖示한 것이다. 이 直線의 기울기가 自己相互作用과라미터 (ϵ_{Zn}^{Zn}) 이고, 直線들을 N_{Zn} 가 0인 點까지 內插한 값이 $\ln r_{Zn}^0$ 의 값이다.

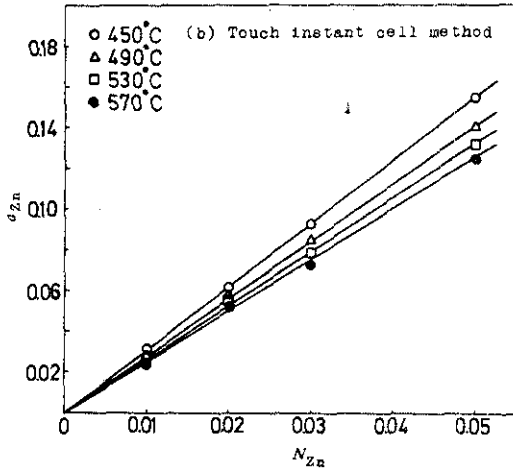


Fig. 5 Activity of zinc in Cd - Zn alloys

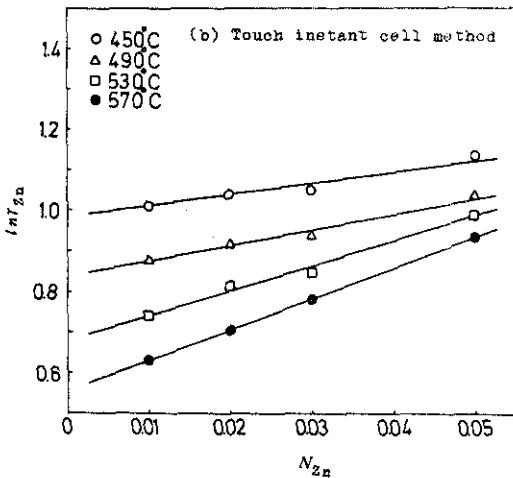


Fig. 6 Natural logarithm of zinc activity coefficient vs. mole fraction of zinc.

Temp, °C	450	490	530	570
Touch Instant Cell	0.992	0.828	0.678	0.555

$$\epsilon_{Zn}^{Zn} = \left(-\frac{\partial \ln r_{Zn}}{\partial N_{Zn}} \right) N_{Zn} = 0$$

Temp, °C	450	490	530	570
Touch Instant Cell	2,757	3,716	6,072	7,491

融體 Cd 中の Zn 의 相互作用 파라미터 ϵ_{Zn}^{Zn} 의 부호가 濃度差電池法⁽²⁶⁾의 경우는 負 卽 Zn-Zn 原子 相互 間에 引力이 作用하고, 瞬間接觸電池法의 경우는 正, 卽 Zn-Zn 原子相互 間에 斥力이 作用함을 나타낸다. 이 현상은 濃度差電池法에서는 N_{Zn} 가 0.01 일 때 置換反應이 일어나는 경향이 크고, Zn의 濃度가 增加함에 따라 점차 적어져서 N_{Zn} 가 0.05 일 때는 瞬間接觸電池法과 거의 비슷한 값을 나타낸다.

따라서 濃度差電池法의 경우 起電力値가 적으면 反對로 $\ln r_{Zn}$ 의 값이 크기 때문에 $\ln r_{Zn}$ 의 값을 Zn의 濃度增加에 對하여 圖示하면 直線의 기울기가 負의 부호가 된다.

溫度가 높아짐에 따라 濃度差電池法은 Zn-Zn 原子 相互間의 引力이 減少하고, 瞬間接觸電池法은 Zn-Zn 原子相互間의 斥力이 크게 된다.

Cd - Zn - Cu 三元系

Fig. 7 ~ 10 은 Zn - Cu 間的 相互作用 파라미터를 求하기 위하여 各 溫度에서 Zn의 濃度を 一定하게 두고, $\ln r_{Zn}$ 의 값을 Cu의 濃度增加에 對하여 圖示한 것이다. 濃度差電池法⁽²⁵⁾은 Zn의 濃도가 一定할 때 直線의 기울기 卽 相互作用 파라미터는 거의 같은 값을 가지게 되나, Zn의 濃度增加에 따라 直線의 기울기의 부호가 달라지는 경향을 나타낸다. 그러나 瞬間接觸電池法은 Fig. 7, Fig. 8, Fig. 9 에서 Cu의 濃度增加와 溫度가 높아짐에 따라 Zn - Cu 原子 間的 相互引力에 依하여 直線의 기울기가 負로 점차 커지는 경향을 나타내고, Fig. 10에서는 Cu의 濃度增加와 溫度가 높아짐에 따라 Zn - Cu 原子 間的 相互引力作用이 적어지는 경향을 나타낸다. 이것은 Zn - Cu 및 Cd - Zn 二元系의 狀態圖⁽²⁷⁾에서 보면, 두 合金系는 다같이 ϵ, r, β 相이 形成되므로 Zn의 濃도가 크게되면 Cd와 Zn이 다같이 Cu에 相互引力作用을 갖기 때문이

라 생각된다.

Zn - Cu 간의 相互作用 파라미터値는 各 溫度에 對한 直線의 기울기로 부터 求하고, 그 값은 다음과 같다.

$$\left(\frac{\partial \ln r_{Zn}}{\partial N_{Cu}} \right)_{N_{Cu} = N_{Zn} = 0} = \epsilon_{Zn}^{Cu}$$

Temp, °C	450	490	530	570
ϵ_{Zn}^{Cu}	-9,191	-9,321	-9,021	-8,707

相互作用 파라미터의 값은 두 電池法에서 濃度가 높아짐에 따라서 Zn - Cu 原子相互 간의 引力이 減少하는 경향을 나타낸다.

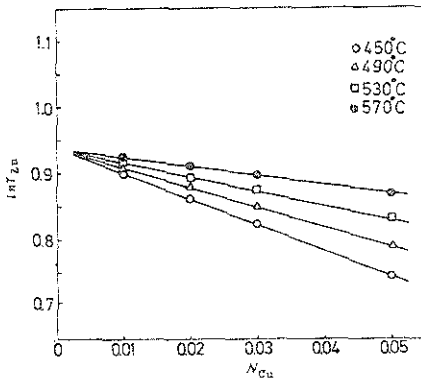


Fig. 7 Natural logarithm of zinc activity coefficient vs. mole fraction of copper in cadmium - 0.01 mole fraction of zinc.

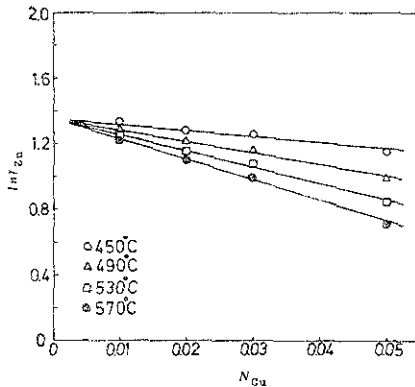


Fig. 8 Natural logarithm of zinc activity coefficient vs. mole fraction of copper in cadmium - 0.02 mole fraction of zinc.

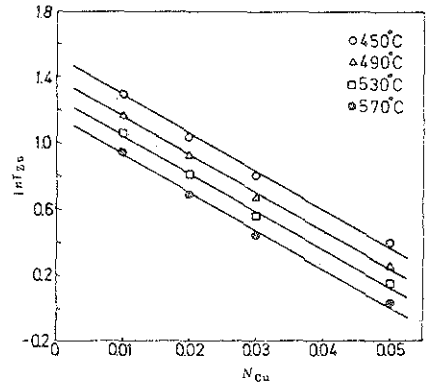


Fig. 9 Natural logarithm of zinc activity coefficient vs. mole fraction of copper in cadmium - 0.03 mole fraction of zinc.

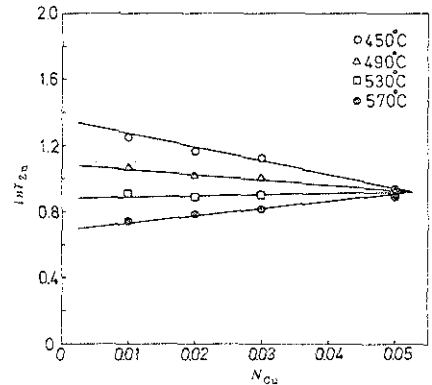


Fig. 10 Natural logarithm of zinc activity coefficient vs. mole fraction of copper in cadmium - 0.05 mole fraction of zinc.

Cd - Zn - Ag 三元素

Fig. 11 ~ 14는 Zn과 Ag 간의 相互作用 파라미터를 求하기 위하여 Zn의 濃度を 一定하게 두고, Ag의 濃度增加와 溫度變化에 對한 $\ln r_{Zn}$ 의 값을 圖示한 것이다. 濃度가 높을 때 Zn와 Ag 간의 相互斥力作用이 있음을 나타낸다. 이것은 Cd - Zn와 Cd - Ag 二元系의 平衡狀態圖⁽²⁸⁾에서 보던 두 二元系가 복잡한 ϵ , r , β 相이 生成되기 때문

에 微量으로 含有된 Zn 과 Ag 間의 相互作用보다 Cd 과 Ag 間의 相互引力이 크게 되기 때문이다 생각된다. 그러나 Zn 과 Ag 의 濃度가 增加하고 溫度가 높아지면, 점차 直線의 기울기가 작어지는 경향을 나타내는 것으로 보아서 高濃度에서는 相互引力이 作用할 것으로 豫測된다.

各 溫度에서 N_{Ag} 의 增加에 따라 求한 $\ln r_{Zn}$ 의 값을 N_{Ag} 에 對하여 圖示하면, 各 濃度에서의 ϵ_{Zn}^{Ag} 의 값이 求해진다.

$$\left(\frac{\partial \ln r_{Zn}}{\partial N_{Ag}} \right)_{N_{Ag} = N_{Zn} = 0} = \epsilon_{Zn}^{Ag}$$

Temp, °C	450	490	530	570
ϵ_{Zn}^{Ag}	5,881	6,193	6,929	7,834

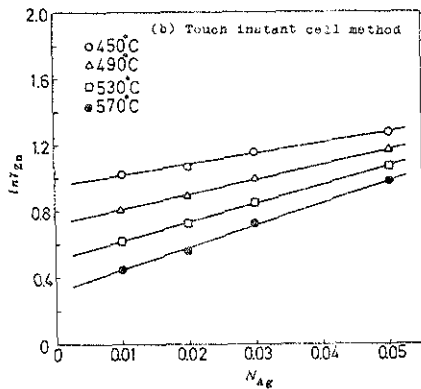


Fig. 11 Natural logarithm of zinc activity coefficient vs. mole fraction of silver in cadmium - 0.01 mole fraction of zinc.

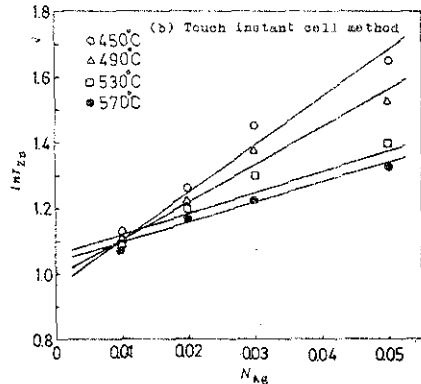


Fig. 12 Natural logarithm of zinc activity coefficient vs. mole fraction of silver in cadmium - 0.02 mole fraction of zinc.

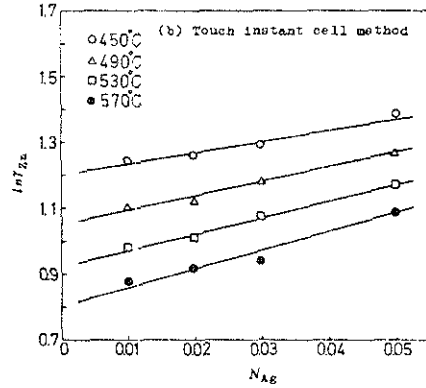


Fig. 13 Natural logarithm of zinc activity coefficient vs. mole fraction of silver in cadmium - 0.03 mole fraction of zinc.

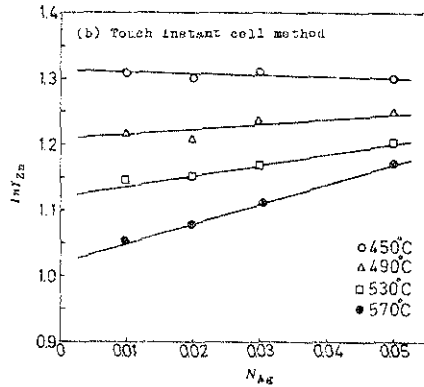


Fig. 14 Natural logarithm of zinc activity coefficient mole fraction of silver in cadmium - 0.05 mole fraction of zinc.

Cd - Zn - In 三元系

Fig. 15 ~ 18 은 In 의 濃度增加와 溫度 變化에 따른 Zn 과 In 間의 相互作用 파라미터를 求하기 위

하여 圖示한 것이다. Fig. 15에서 低溫인 450°C에서는 In이 增加하더라도 相互作用이 없음을 나타내고, 溫度가 높아지면 점차 斥力이 強하게 作用한다. 그러나 Zn의 濃度가 增加함에 따라서 斥力의 作用은 점차 적어지는 경향을 나타낸다. Fig. 17에서는 오히려 引力의 作用을 나타내고 있으나, 그 理由는 여러 복잡한 因子들이 많기 때문에 아직 解明할 수 없다. 現在까지 報告된 바로는 組成에 따라 直線기울기의 부호가 바뀐다는 結果가 없다.

그러나 置換反應이 없는 瞬間接觸電池法으로 測定한 結果는 微量으로 含有된 金屬原子 間에 直線기울기의 부호가 바뀐다는 것을 알 수 있다.

相互作用파라미터值는 各 溫度에 따라 다음과 같이 나타난다.

$$\left(-\frac{\partial \ln r_{Zn}}{\partial N_{In}} \right)_{N_{In} = N_{Zn} = 0} = \epsilon_{Zn}^{In}$$

Temp, °C	450	490	530	570
ϵ_{Zn}^{In}	2,546	3,779	4,957	5,914

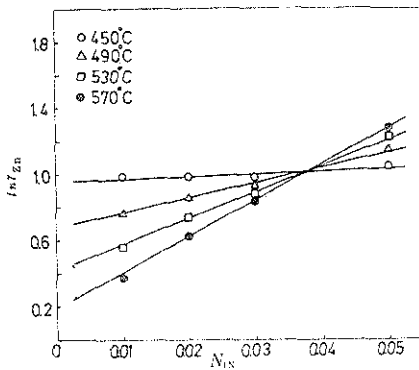


Fig. 15 Natural logarithm of zinc activity coefficient vs. mole fraction of indium in cadmium -0.01 mole fraction of zinc.

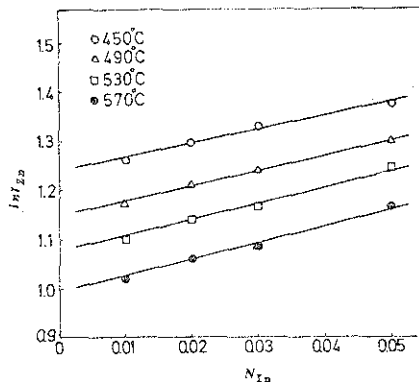


Fig. 16 Natural logarithm of zinc activity coefficient vs. mole fraction of indium in cadmium -0.02 mole fraction of zinc.

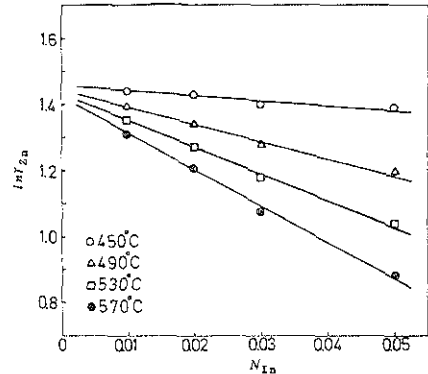


Fig. 17 Natural logarithm of zinc activity coefficient vs. mole fraction of indium in cadmium -0.03 mole fraction of zinc.

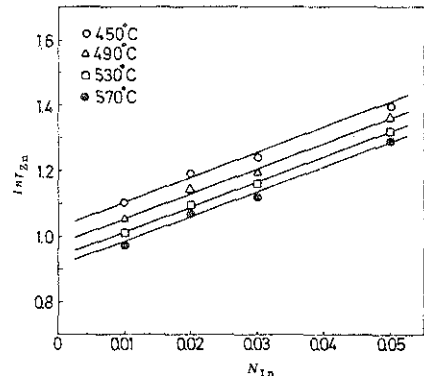


Fig. 18 Natural logarithm of zinc activity coefficient vs. mole fraction of indium in cadmium -0.05 mole fraction of zinc.

Cd - Zn - Bi 三元系

Fig. (19)~(22)에서 Bi의 濃度가 增加함에 따라 直線의 기울기가 점차 負의 부호로 되는 경향을 나타낸다. Fig. (20)~(21)에서 直線의 기울기가

부호가 負의 값으로 조금 크게 나타낸다. Zn와 Bi의 濃도가 0.03 程度로 높은 融體에서는 濃도가 높아지면, Zn와 Bi 間에는 相互引力이 作用함을 알 수 있다.

Zn - Bi 間의 相互作用 파라미터의 값은 다음과 같다.

$$\left(\frac{\partial \ln r_{Zn}}{\partial N_{Bi}} \right)_{N_{Bi} = N_{Zn} = 0} = \epsilon_{Zn}^{Bi}$$

Temp, °C	450	490	530	570
ϵ_{Zn}^{Bi}	-0.141	-1.550	-2.675	-3.706

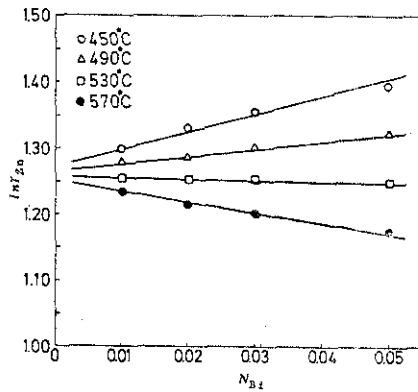


Fig. 19 Natural logarithm of zinc activity coefficient vs. mole fraction of bismuth in cadmium - 0.01 mole fraction of zinc.

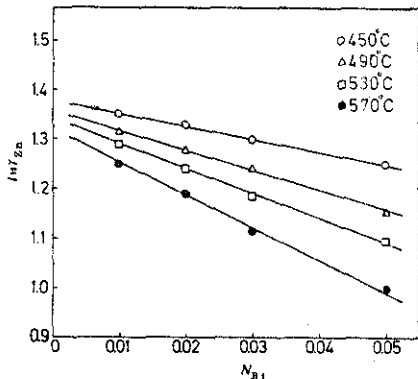


Fig. 20 Natural logarithm of zinc activity coefficient vs. mole fraction of bismuth in cadmium - 0.02 mole fraction of zinc.

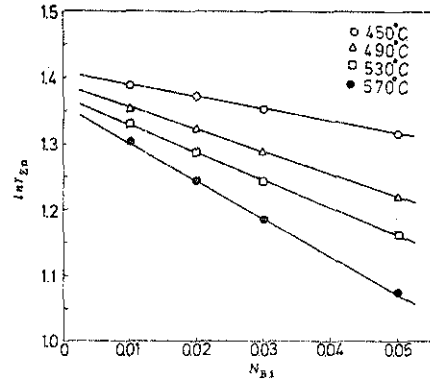


Fig. 21 Natural logarithm of zinc activity coefficient vs. mole fraction of bismuth in cadmium - 0.03 mole fraction of zinc.

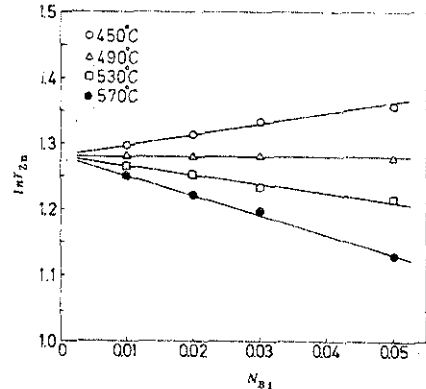


Fig. 22 Natural logarithm of zinc activity coefficient vs. mole fraction of bismuth in cadmium - 0.05 mole fraction of zinc.

Cd - Zn - Pb 三元系

Fig. 25 ~ 26 은 Zn의 濃도를 一定하게 두고 Pb의 濃度增加와 溫度變化에 따른 相互作用 파라미터를 求하기 위하여 圖示한 것이다. 濃度差電池法⁽²⁶⁾과 瞬間接觸電池法의 두 方法에서 起電力值를 比較하면 濃度差電池法은 N_{Zn} 과 0.01인 경우에는 작은 값을 나타내고, 그 以上の 濃度에서는 큰 값을 나타낸다. 이것은 鹽浴 中の $ZnCl_2$ 와 Cd과의 置換反應과 置換反應으로 因하여 생긴 $CdCl_2$ 와 Pb와의 連鎖的인 置換反應이 일어나기 때문이라 생각된다.

Fig. 23에서 Pb의 濃度增加와 溫度가 높아짐에 따라 Zn - Pb 間에 약간의 相互引力이 作用하는 경향을 나타낸다. 그러나 N_{Zn} 가 0.02 일 때, 即 Fig. 24 에서는 Pb의 濃度가 溫度에 關係없이 전부斥力이 作用하고 Fig. 25 에서는 溫度가 높아짐에 따라 斥力에서 引力으로 바뀌게 되며, Fig. 26 에서는 거의 作用이 없음을 나타낸다.

Zn - Pb 間의 相互作用 파라미터의 값은 다음과 같다.

$$\left(\frac{\partial \ln r_{Zn}}{\partial N_{Pb}} \right)_{N_{Pb} = N_{Zn} = 0} = \epsilon_{Zn}^{Pb}$$

Temp, °C	450	490	530	570
ϵ_{Zn}^{Pb}	2,283	1,780	1,625	0.086



Fig. 23 Natural logarithm of zinc activity coefficient vs. mole fraction of lead in cadmium - 0.01 mole fraction zinc.

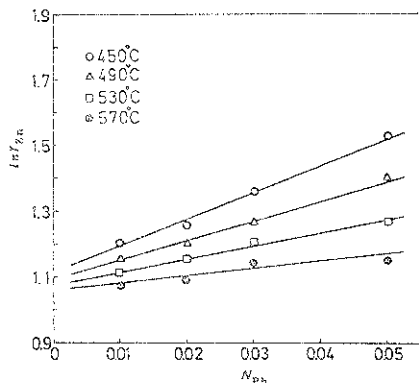


Fig. 24 Natural logarithm of zinc

activity coefficient vs. mole fraction of lead in cadmium - 0.02 mole fraction of zinc.

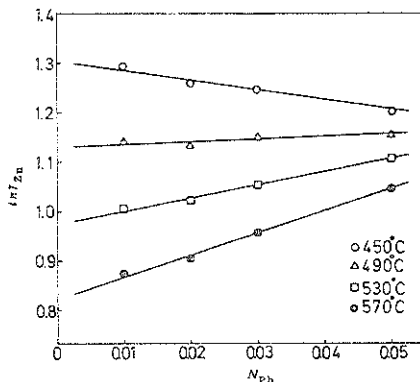


Fig. 25 Natural logarithm of zinc activity coefficient vs. mole fraction of lead in cadmium - 0.03 mole fraction of zinc.

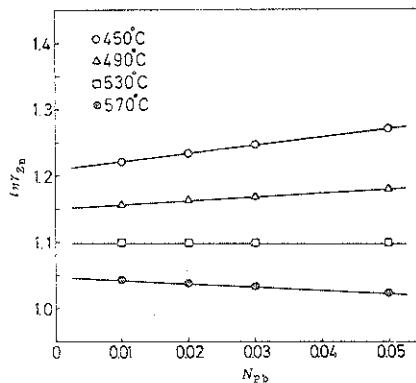


Fig. 26 Natural logarithm of zinc activity coefficient vs. mole fraction of lead in cadmium - 0.05 mole fraction of zinc

Cd - Zn - Sn 三元系

Zn이 各 濃度와 溫度에 對한 相互作用 파라미터를 求하기 위하여 圖示한 것이 Fig. 27 ~ 30이다.

Fig. 27 에서 Sn의 濃度가 0.01 일때 溫度가 높아져도 $\ln r_{Zn}$ 값은 거의 變化가 없고, 0.02 以上 에서는 溫度가 높아짐에 따라 기울기의 부호는 負로 되며, 값이 점차 크게 된다.

Fig. 28 에서는 Sn의 濃度가 0.01에서도 $\ln r_{Zn}$ 값은 溫度의 영향을 받고있다.

Zn - Sn 간의 相互作用 파라미터 값은 다음과 같다.

$$\left(\frac{\partial \ln r_{Zn}}{\partial N_{Sn}} \right)_{N_{Sn}} = N_{Zn} = \epsilon_{Zn}^{Sn}$$

Temp, °C	450	490	530	570
ϵ_{Zn}^{Sn}	-2.112	-2.317	1.916	-1.914

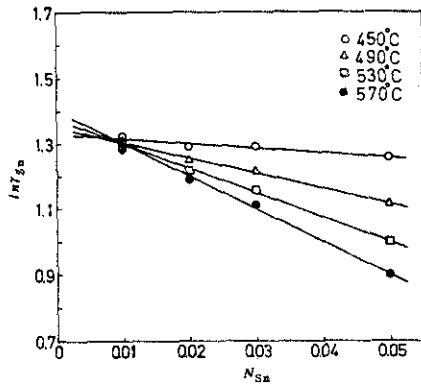


Fig. 27 Natural logarithm of zinc activity coefficient vs. mole fraction of tin in cadmium - 0.01 mole fraction of zinc.

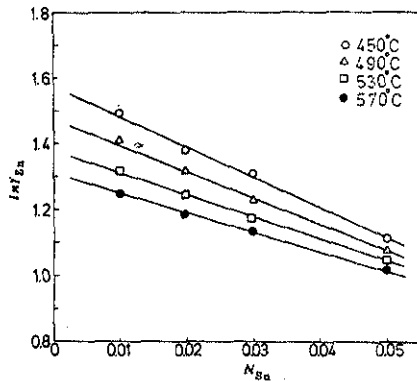


Fig. 28 Natural logarithm of zinc activity coefficient vs. mole fraction of tin in cadmium - 0.02 mole fraction of zinc.

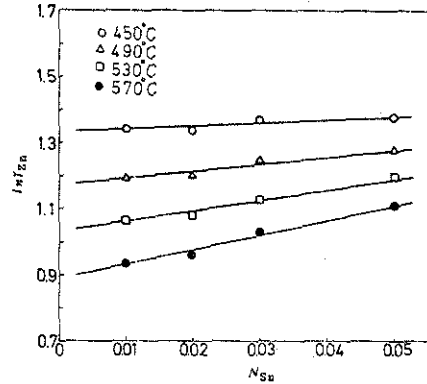


Fig. 29 Natural logarithm of zinc activity coefficient vs. mole fraction of tin in cadmium - 0.03 mole fraction of zinc.

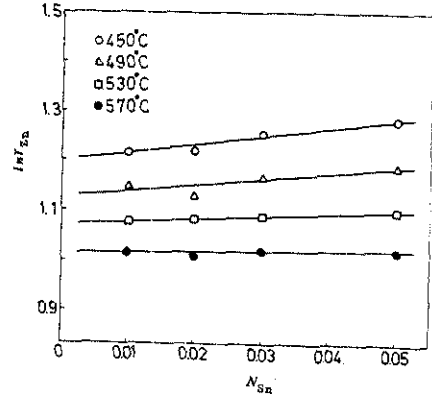


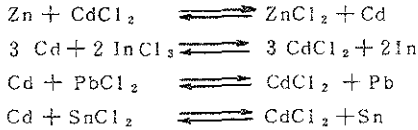
Fig. 30 Natural logarithm of zinc activity coefficient vs. mole fraction of tin in cadmium - 0.05 mole fraction of zinc.

置換反應의 檢討

濃度差電池法은 LiCl + KCl 共晶인 용융鹽浴 中에서 合金 成分들의 個個 金屬의 單極電位值의 差와 鹽化物 生成自由에너지 값의 差가 큰 경우에만 利用할 수 있다.

Cd - Zn 二元系의 경우, 450 °C에서 LiCl + KCl 共晶鹽浴 中에서의 ZnCl₂ 와 CdCl₂ 의 單極電位值⁽²⁹⁾ 는 E_{ZnCl₂}(V) = -1.566, E_{CdCl₂}(V) = -1.316 의 값을 나타내고, 500 °C에서 鹽化物의 生成自由에너지 ΔG_{ZnCl_2} ⁽³⁰⁾ = -81100 cal/mol,

$\Delta G_{CdCl_2}^{(31)} = -79200 \text{ cal/mol}$ 의 값을 나타내므로 평형이 이루어질 때, 置換反應이 일어나서 起電力이 적어진다. 置換反應에서의 平衡式은



로 나타낸다. Cd의 濃도에 비해 Zn의 濃도는 無視할 程度로 적고, 鹽溶 中の $CdCl_2$ 는 전혀 없으므로 逆反應이 일어나게 된다. Cd-Zn-X 三元系에서도, 역시 置換反應이 일어날 것으로 생각된다. 三元系는 $LiCl + KCl$ 共晶鹽溶 中에서 平衡이 이루어질 때 置換反應으로 因하여 生成된 $CdCl_2$ 는 第三 添加元素 X와 置換反應이 일어나기 때문에 二元系 보다 복잡하리라 생각된다. $LiCl + KCl$ 共晶鹽溶 中에서 $CdCl_2$ 의 單極電位値는 $InCl_3$, $PbCl_2$ 및 $SnCl_2$ 의 單極電位値와의 差異가 적다.

이 單極電位値로 부터 求한 平衡定數는 상당히 적은 값을 나타내므로 置換反應이 일어나게 된다. 따라서 濃度差電池法은 單極電位値와 鹽化物의 生成自由에너지 값을 考慮해야만 하고, 特히 淸은 合金에 對해서는 精確한 熱力學的인 性質을 求할 수가 없다. 合金成分의 個個 金屬이 單極電位値와 鹽化物의 生成自由 에너지 값의 差가 적고, 淸은 合金일 경우에는 瞬間接觸電池法을 利用하면 正確한 熱力學的인 性質을 알 수 있다.

瞬間接觸電池法으로 求한 ϵ_{Zn}^X 을 溫度와의 函數

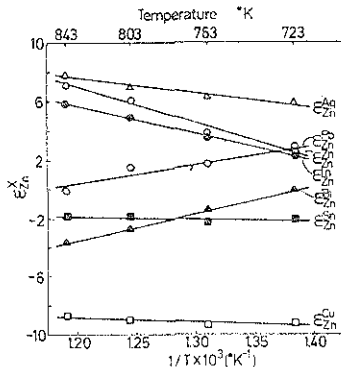


Fig. 31 Interaction parameters in liquid cadmium vs. reciprocal of absolute temperature.

關係式으로 나타내기 위해서 ϵ_{Zn}^{Ag} 의 값을 絕對溫度의 逆數로 圖示한 Fig. 31으로 부터 求했다.

6. 結 論

Cd-Zn 二元系 및 Cd-Zn-X 三元系 (X: Cu, Ag, In, Bi, Pb, Sn) 中の 淸은 成分인 Zn의 活動度를 450° ~ 570°C 區間에서 瞬間接觸電池法을 利用해서 測定하고, 그 結果로 부터 溶質金屬, 卽 Zn-X 間의 相互作用 파라미터 값을 求한 結果는 다음과 같다.

1) 瞬間接觸電池法으로 求한 相互作用 파라미터 값은 絕對溫度의 逆數와 直線의인 關係가 成立하고, 溫度變化에 따른 一般式은 다음과 같이 誘導되었다.

$$\epsilon_{Zn}^{Zn} = -23853/T + 7.2058$$

$$\epsilon_{Zn}^{Cu} = -2596/T - 8.8134$$

$$\epsilon_{Zn}^{Ag} = -9946/T + 7.6555$$

$$\epsilon_{Zn}^{In} = -17206/T + 5.9352$$

$$\epsilon_{Zn}^{Bi} = 18035/T - 3.7331$$

$$\epsilon_{Zn}^{Pb} = 12279/T + 0.3076$$

$$\epsilon_{Zn}^{Sn} = -1434/T - 1.9309$$

2) 相互作用 파라미터 값을 Wagner 式에 代入하여 求한 Zn의 活動度係數와 실제 測定한 Zn의 活動度係數를 比較한 結果, 溶質濃도가 5 at% 까지는 近似的으로 一致했다.

3) 合金成分들의 單極電位와 鹽化物의 生成自由 에너지 값의 差가 적고, 溶質金屬의 濃도가 淸을 때 瞬間接觸電池法이 濃度差電池法보다 測定한 起電力値가 큰 값을 나타낸다. 이것은 置換反應이 일어나지 않는다는 것을 알 수 있다.

參 考 文 獻

1. C.W. Sherman, J. Chipman, Trans. AINE,

- 194, (1952), p. 597-602.
2. C. Wagner, "Thermodynamics of Alloys", Addison-Wesley, (1952), p. 51-53.
 3. E. T. Tur Kdogan, R. C. Hancock, S. I. Herlitz and J. Dentan, J. Iron Steel, 1st, 183, (1956), p. 69.
 4. 三本 治, 大谷正康, 戸板會志, 選研錄, 12, (1957), p. 97. 東北大.
 5. 盛, 利貞, 一瀬英爾, 日本學振, 19 委, 8022, (1966).
 6. Y. A. Chang and C. D. Hu, Met. Trans., 10 B, (1979), p. 43.
 7. M. Weinstein and J. F. Elliott, Trans. Met. Soc. AIME, 227, (1963) p. 382.
 8. J. V. Gluck and R. D. Pehlke, Trans. Met. Soc. AIME, 233, (1965), p. 235.
 9. J. V. Gluck and R. D. Pehlke, Trans. Met. Soc. AIME, 239, (1967), p. 37.
 10. Z. Moser, Met. Trans., 5, (1974), p. 1477.
 11. T. Tefelske, Y. A. Chang and R. E. Miller, Met. Trans., 3, (1972), p. 2985.
 12. T. Tefelske, Y. A. Chang, Mater. Sci. Eng., 14, (1974), p. 211.
 13. S. T. Cleveland, K. Okajima and R. D. Pehlke, J. Phys. Chem., 69, (1965), p. 4085.
 14. 秋原夕人, 杉野重明, 高橋敏郎, 電氣化學
おらび工業物理化學, Vol. 46, No 8, (1978).
 15. C. Wagner and A. Werner, J. Electrochem. Soc., 110, (1963), p. 326.
 16. Z. Moser and K. Fitzner, J. Electrochem. Soc., 120, (1973), p. 914.
 17. Z. Moser, Met. Trans., 4, (1973), p. 2399.
 18. J. Raymond, L. Orr, Trans. Met. Soc. AIME, 236, (1966), p. 1445.
 19. P. J. Spencer and M. J. Pool, Trans. Met. Soc. AIME, 242, (1968), p. 291.
 20. K. Okajima and H. Sakao, Trans. JIM, 9, (1968), p. 47.
 21. K. Okajima and H. Sakao, Trans. JIM, 9, (1968), p. 325.
 22. K. Okajima and H. Sakao, Trans. JIM, 14, (1973), p. 382.
 23. K. Okajima and H. Sakao, Trans. JIM, 14, (1974), p. 51.
 24. K. Okajima and H. Sakao, Trans. JIM, 16, (1975), p. 87.
 25. K. Okajima and H. Sakao, Trans. JIM, 21, (1980), p. 226.
 26. 尹秉河, 金大龍 論文集 第34輯 (1982)
p. 349~356 慶北大學校.
 27. R. Hultgren, P. D. Desai, D. T. Hawkins, M. Gleiser, and K. K. Kelly. "Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys", ASM, Ohio, (1973), p. 363, p. 812.
 28. R. Hultgren, P. D. Desai, D. T. Hawkins, M. Gleiser, and K. K. Kelly. "Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys", ASM, Ohio, (1973), p. 636, p. 117.
 29. 化學同人, 용용염 위원회편, 용용염물성표, (1963), p. 50.
 30. C. E. Wicks and F. E. Block, "Thermodynamic Properties of 65 Elements-Their Oxides, Halides, Carbides and Nitrides", (1963), p. 139.
 31. C. E. Wicks and F. E. Block, "Thermodynamic Properties of 65 Elements-Their Oxides, Halides, Carbides, and Nitrides", (1963), p. 25.