

비정질 Pb-Sb-Au 합금의 결정화 과정에 관한 연구

A Study on the Crystallization of Amorphous Pb-Sb-Au Alloys

김종오 *

(Chong-Oh Kim)

요 약

Piston and anvil 법으로 제작한 $(Pb_{0.75}Sb_{0.25})_{45}Au_{55}$ 비정질의 결정화 과정을 시차열분석(DTA), X-선 회절, 전기저항의 온도 및 시간변화를 측정하여 결정화과정을 조사하였다.

두단계의 상변태를 거쳐 결정화가 되는데 첫번째 변태온도는 52℃이며 Au_2Pb 의 결정상이 나타난다. 두번째 변태온도는 253℃이며, $AuSb_2$ 의 결정상이 나타난다. 일차변태는 핵생성 및 성장 반응에 의하여 이루어졌으며, 이때의 활성화 에너지는 1.38Kcal/mol이다.

ABSTRACT

The crystallization of amorphous $(Pb_{0.75}Sb_{0.25})_{45}Au_{55}$ alloy has been investigated through the differential thermal analysis, the X-ray diffraction and the change of the electrical resistance to temperature and time variations.

- 1) The amorphous sample is crystallized by the two stage of transformation which has the temperature about 52℃ and 253℃, respectively.

The crystallized product of 52℃ transformation in Au_2Pb and the crystallized product of 253℃ transformation is $AuSb_2$.

- 2) The crystallization process is based on the nucleation and growth. Activation energy for the crystallization is computed as 1.38Kcal/mole.

* 충남대학교 재료공학과

1. 서 론

비정질 금속은 같은 조성의 결정질 금속에 비하여 일반적으로 기계적 및 전자기적으로 성질이 우수하다.^(1,2,3) 그러나 비교적 낮은 온도(400~500℃)에서 급속히 결정화되어 우수한 특성을 상실하는 단점이 있다. 따라서 비정질 금속의 우수한 특성을 유지하면서 열적 안정성을 향상 시키기 위해서는 비정질 금속의 결정화 과정이 구명되어야 한다.^(4,5)

본 연구에서 결정화 기구를 구명하려는 Pb-Sb-Au 비정질 금속은 지금까지 알려진 비정질 금속에 비하여 세가지 특성이 있다.

첫째, 비정질 금속은 일반적으로 비금속을 포함해야만 비정질이 되지만, Pb-Sb-Au 계 비정질 합금은 금속만의 조성으로도 넓은 조성범위에서 비정질이 된다.

둘째, 비정질의 X-선 회절상은 보통 한개의 완만한 극대치(halo상)를 나타내지만 Pb-Sb-Au 비정질은 두개의 완만한 peak를 나타낸다.

즉 A, B의 두개의 비정질 상으로 존재한다.

세째, 조성에 따라 T_c 가 3.3~5.5°K인 초전도성을 나타낸다.⁽⁶⁾

이와같이 특이한 Pb-Sb-Au 계 비정질 합금의 결정화 과정의 규명은 물성 및 공학적 응용의 측면에서 흥미로운 연구 과제이다.

본 연구에서는 Piston and Anvil법으로 조성이 다른 비정질 Pb-Sb-Au 합금을 제조하여 시차열분석(DTA), X-선 회절에 의한 구조 해석 및 전기저항의 온도 및 시간 의존성을 조사하여, 결정화 과정을 반응 속도론적인 방법에 의하여 규명코자 한다.

2. 실험방법

본 연구에 사용된 시료의 조성은 $(Pb_{0.75}Sb_{0.25})_{45}Au_{55}$ 와 $(Pb_{0.5}Sb_{0.5})_{45}Au_{55}$ 두가지를 선정하였다. 이는 조성에 따라 할로상의 상대적 크기 즉 A, B 두상의 양의 변화가 존재하기 때문이다. 모금속은 순도가 99.9% 이상인 Pb, Sb, Au를 평량하여 석영관에 넣고, Ar 분위기중에서 고주파 유도로를 사용하여 용융제조 하였다. 비정질 합금은 약 0.1g의 모금속 조각을 직경이 5mmφ이고 노즐 구경이 1mmφ인 석영관에 넣어 고주파 유도로에서 용융시킨후, 용탕에 Ar을 분사시켜 노즐 밖으로 낙하시킴과 동시에 piston를 작동시켜 piston과 Anvil 사이에서 용탕을 압착하여 급냉시킴으로서 제작하였다. 냉각속도를 높이기 위해서 piston과 Anvil의 끝부분은 잘 연마된 구리판으로 하였다. Fig.1은 본 연구에서 사용한 비정질 제작장치의 개략도이다. 전기비저항의 온도 및 시간적 변화의 측정은 4단자법으로 하였으며 전기로의 온도오차 범위는 ±1℃였다.

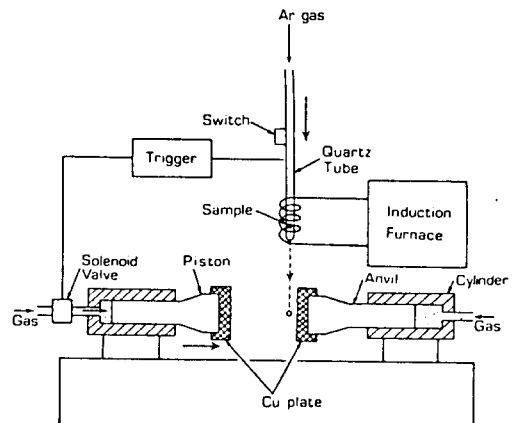


Fig.1 Schematic diagram of amorphous preparation apparatus by piston and anvil method.

3. 결과 및 고찰

시료의 변태점을 측정하기 위하여 시차열분석 장치를 사용하여 heating rate 를 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 하였을 때의 결과는 Fig. 2와 같다.

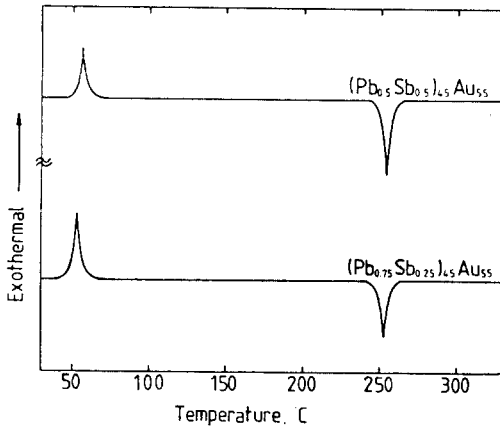


Fig.2 Results of differential thermal analysis for amorphous Pb-Sb-Au alloys.

측정온도 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 사이에 두개의 변태점이 나타나는데 저온쪽 (T_{C1}) 변태점은 발열반응이고 고온쪽 (T_{C2})는 흡열 반응이다. $(\text{Pb}_{0.75}\text{Sb}_{0.25})_{45}\text{Au}_{55}$ 에서는 $T_{C1} \sim 52\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{C2} \sim 253\text{ }^\circ\text{C}$ 이며 $(\text{Pb}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_{45}\text{Au}_{55}$ 의 경우는 $T_{C1} \sim 58\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{C2} \sim 255\text{ }^\circ\text{C}$ 이다.

변태후의 생성물질의 구조를 해석하기 위하여 $(\text{Pb}_{0.75}\text{Sb}_{0.25})_{45}\text{Au}_{55}$ 합금을 일차 변태 온도보다 높은 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 및 이차 변태 온도보다 높은 $280\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 각각 열처리 한후 X-선 회절상 (Cu Target)을 비교 조사하였다.

Fig. 3-(a)에서 보는것과 같이 변태가 일어나기 전의 비정질 상태에서는 특이하게 두개의 완만한 극대치를 보인다. 일차변태가 일어난 후의 X-선 회절상은 Fig. 3-(b)인데 Au_2Pb 의 결정상과 AuSb_2 가 비정질로 존재

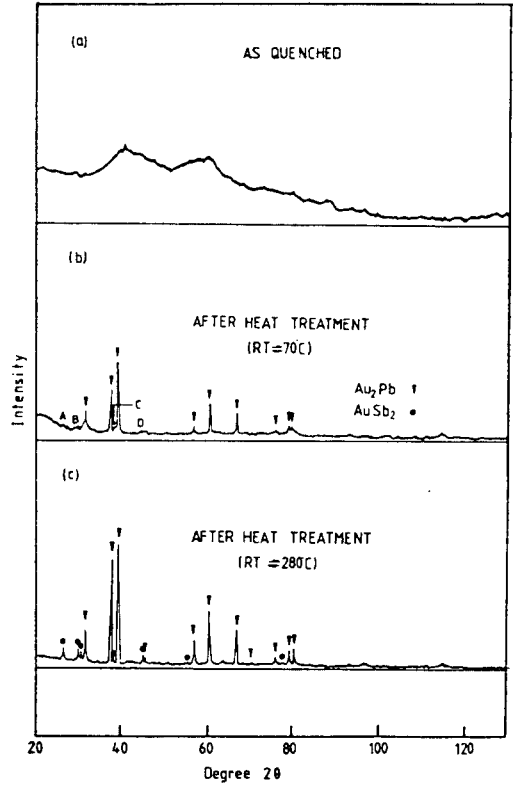


Fig.3 X-ray diffraction pattern of amorphous Pb-Sb-Au alloys. (a) as quenched (b) after heat treatment of $70\text{ }^\circ\text{C}$ (c) after heat treatment of $280\text{ }^\circ\text{C}$. (RT: Room Temp.)

하고 있다. 이와같은 결론은 그림에서 표시된 A, B, C, D의 완만한 Peak가 Fig. 3-(c)에서는 완전히 AuSb_2 의 결정상 peak로 변화된 것으로 알 수 있다.

$(\text{Pb}_{0.75}\text{Sb}_{0.25})_{45}\text{Au}_{55}$ 비정질의 일차 결정화 과정을 속도론적인 방법으로 해석하기 위하여, DTA 해석에서 얻어진 결정화 온도보다 약간 낮은 온도인 $30\text{ }^\circ\text{C}$, $35\text{ }^\circ\text{C}$, $40\text{ }^\circ\text{C}$ 및 $45\text{ }^\circ\text{C}$ 의 각각의 일정한 온도에서 등온 소둔시의 전기 저항의 시간적 변화를 측정하였다. 등온

소둔의 전기 저항의 시간적 변화로부터 변태율은 쉽게 구할 수 있다. 또한 전기저항의 변화로부터 변태율을 구하는 방법은 측정이 용이하며 정밀하게 측정할 수 있는 장점이 있다.

Fig.4는 일차 변태를 해석하기 위하여 시료의 전기 저항이 완화된 시각을 $t = 0$ 로 하고 각 시간의 전기저항의 값을 $t = \infty$ 때의 값으로 규격화시킨 것이다. Fig.4와 같은 전

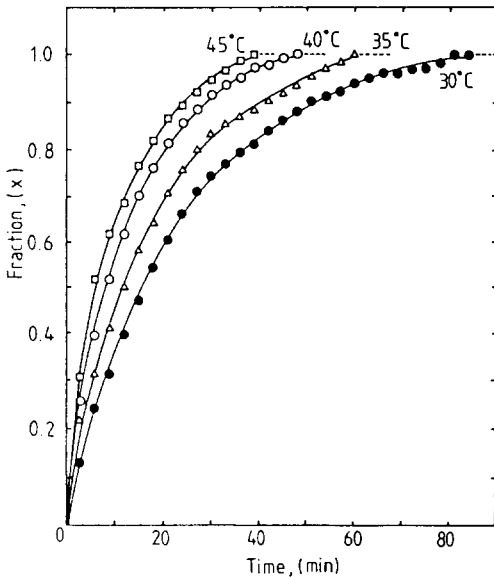


Fig.4 Transformation fraction vs isothermal annealing time of amorphous $(Pb_{0.75}Sb_{0.25})_{45}Au_{55}$ alloy.

기저항의 완화 곡선으로 임의의 시간 t 가 경과된 후의 변태율 $X(t)$ 는 다음과 같은 식에 의하여 구할 수 있다.

$$X(t) = R_0 - R_t / R_0 - R_\infty \dots\dots\dots (1)$$

여기서, R_0 는 등온소둔한 시료가 소정의 온도에 도달한 시간 $t=0$ 에서의 저항이고, R_∞ 는 등온소둔하여 전기저항의 완화곡선이 더 이상 변화되지 않는 포화경향을 나타낼때의 저항이며, R_t 는 어느시간 t 에서의 전기저항의

값이다.

일차변태의 결정화 기구를 조사하기 위하여, 고체의 상변태에서 때때로 나타나며 속도론적으로 가장 간단한 자기촉매 반응식⁽⁷⁾과 금속의 각종 상변태의 등온 변태속도를 실험적으로 나타낼 수 있는 Johnson-Mehle-Avrami⁽³⁾ 식에 Fig.4의 결과를 적용시켜 보았다.

Johnson-Mehle-Avrami 식은 ;

$$x = 1 - e^{-(Kt)^n} \dots\dots\dots (2)$$

로 표현되며 여기서 K 는 반응속도 정수이며, n 은 시간지수 (time exponent) 이다.

이식을 변형시켜 양변에 대수를 취하면

$$\ln \{ \ln [1/(1-x)] \} = n \ln t + n \ln k \dots\dots (3)$$

이 된다.

Fig.5에서 $\ln \ln \{ 1/(1-x) \}$ 대 $\ln t$ 의 관계가 직선이 되므로 비정질 $(Pb_{0.75}Sb_{0.25})_{45}Au_{55}$ 합금의 일차 변태반응은 Johnson-Mehle-Avrami 식에 잘 일치하고 있다. 따라서 결정

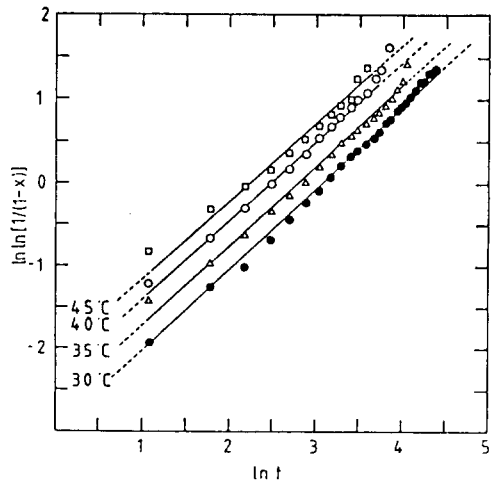


Fig.5 Plot of $\ln \{ x/(1-x) \}$ vs $\ln t$ for amorphous $(Pb_{0.75}Sb_{0.25})_{45}Au_{55}$ alloy.

화는 핵생성 및 성장반응에 의해서 이루어짐을 알 수 있다.

이 직선의 기울기에서 시간지수 n 를 구한 값은 Table 1과 같다.

직선이 되므로 기울기 $(-Q/R)$ 에서 결정화에 필요한 활성화에너지 Q 를 구한 결과 1.38 Kcal/mol이다.

Table.1 Time exponent crystallization reaction at various temperature for amorphous $(Pb_{0.75}Sb_{0.25})_{45}Au_{55}$ alloy.

Sample	Rate equation	Annealing temp. (°C)	Time exponent	Q (Kcal/mol)
$(Pb_{0.75}Sb_{0.25})_{45}Au_{55}$	$X=1-[-(KT)^n]$	30	1.02	1.38
		35	1.04	
		40	0.94	
		45	1.01	

Table 1에서 시간지수 n 의 값은 온도에 따라 약간 차이가 있으나 평균값은 $n=1.00$ 이다.

결정화가 이루어질때의 활성화에너지를 구하기 위하여 Fig.5에서 반응속도정수 K 를 구한 후 Arrhenius 식($K=Ae^{-Q/RT}$)을 이용한 $\ln k$ 대 $1/T$ 를 그래프로 나타낸 결과 Fig.6을 얻었다. Fig.6에서 $\ln k$ 대 $1/T$ 의 관계가

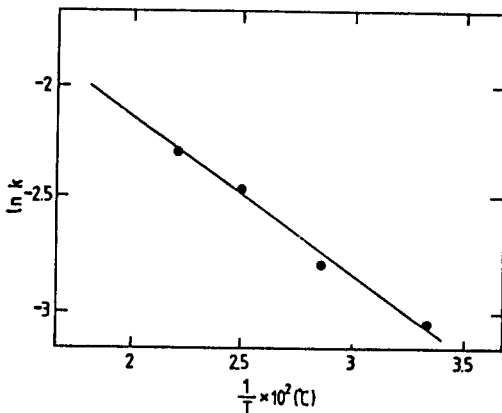


Fig.6 Arrhenius plots of $\ln k$ vs $1/T$ for amorphous $(Pb_{0.75}Sb_{0.25})_{45}Au_{55}$ alloy.

4. 결 론

비정질 $(Pb_{0.75}Sb_{0.25})_{45}Au_{55}$ 합금의 결정화 기구를 구명하기 위하여 piston and anvil 법으로 제조하여, 시차열분석(DTA), X-선 회절에 의한 구조해석 및 전기저항의 온도 시간 의존성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 완전 결정화 될때까지 두개의 변태점이 나타나는데 일차 변태온도 T_{c1} 은 약 52°C이고, 이차 변태온도 T_{c2} 는 약 253°C였다.
- 2) 일차 변태는 Johnson-Mehle-Avrami 식에 따르므로 핵생성 및 성장반응에 의하여 이루어 졌으며, 이때의 활성화 에너지는 1.38 Kcal/mol 이었다.

본 연구는 한국학술진흥재단 연구비에 의해 이루어졌기에 이에 감사로 드립니다.

참 고 문 헌

- 1) F.E. Luborsky and J.L. Walter; *J.Appl.Phys.* 47, 3648(1976)
- 2) M.Takahash, C.O. Kim, M. Koshimura and T.Suzuk; *Japan. J.Appl.Phys.* 17-10, 1911 (1978)
- 3) T. Masumoto and R. Maddin; *Acta.Met.* 19, 725(1971)
- 4) H. Kimura and T. Masumoto; *Scripta.Met.* 9, 211 (1975)
- 5) H.S. Chan and T.T.Wang; *J.Appl.Phys.* 41, 5338 (1970)
- 6) C.O.Kim and W.L. Johnson; *Phy.Rev.* 23-1, 143 (1981)
- 7) J.Burke; *The Kinetics of Phase Transformation in Met*, Pergamon press, 46(1965)
- 8) J.Burke; *The Kinetics of Phase Transformation in Met*, Pergamon press, 48(1965)