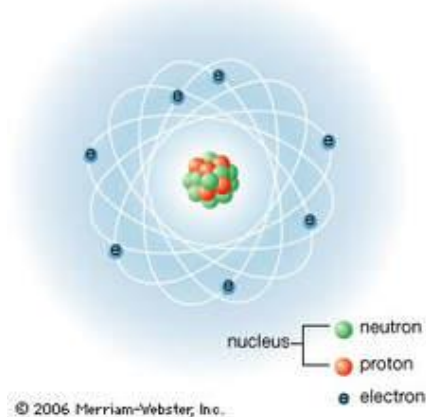
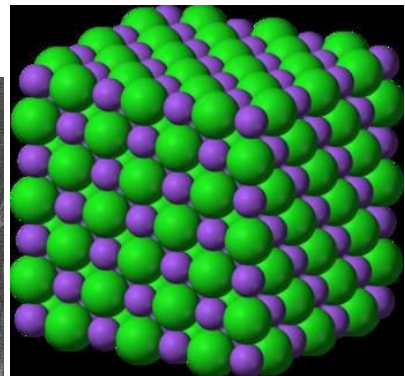
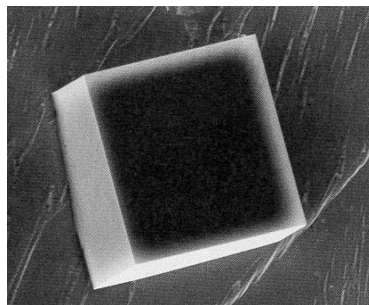


化學的 驅動力에 의한 界面移動 尹德龍

序論

1970년대와 1980년대에 溶質原子가 供給되면 粒界와 粒子 사이의 液狀膜이 움직이는 새로운 現狀이 觀察 되었습니다. 溶質原子는 氣體, 液體, 또는 固體狀態로 供給되었고 움직이는 界面 뒤에 溶質原子를 包含하는 結晶體가 形成 되었습니다. 이 結果들의 一部는 結晶體에서 擴散이나 燒結 등을 研究하던 중 偶然히 觀察되었고 一部는 理論的 豫測을 實驗으로 證明하려는 結果이었습니다. 初期에는 이 現狀이 “擴散에 의한 粒界移動” (diffusion induced grain boundary migration; DIGM) 이라고 알려졌는데 저희는 “化學的 驅動力에 의한 界面移動” (chemically induced interface migration) 이 더 適切하다고 생각합니다(1). 이 問題에 대한 研究는 自然科學의 一般的인 節次를 따라 現狀의 觀察, 理論의 展開와 實驗的 證明으로 展開 되었습니다. 이들 理論 중 하나의 妥當性을 決定的으로 證明한 저희의 實驗結果에 대해서 說明 드리겠습니다.



purple sodium Na^+ , and green chloride Cl^- .

그림 1

이 寫眞은 平平한 結晶面을 보이는 傾向이 있는 소금結晶體들을 보여줍니다. 이 중 하나를 높은 溫度에서 오랫동안 유지하면 이와 같이 完壁한 正六面體

모양을 보입니다. 이것은 單結晶인데 나트륨과 鹽素原子들이 이 그림과 같이 規則적인 方向으로 羅列되어 있습니다. 原子들은 매우 작은 核을 움직이는 電子들이 둘러싼 모양을 갖고 있는데 이와 같이 일정한 크기의 단단한 공같이 때로는 作用합니다. 나트륨原子 (實際로는 이온) 는 鹽素原子 (實際로는 이온) 보다 작습니다. 저희 研究에서도 原子들의 크기가 重要합니다.

電子顯微鏡 사진은 結晶體에서 原子의 規則적인 排列을 보여줍니다. 많은 固體가 이런 結晶體입니다.

方向이 다른 두 개의 結晶體가 만나면 2次元의 粒界를 만듭니다. 이 界面은 結晶體보다 不規則한 構造를 갖기 때문에 다른 原子가 供給되면 이들은 빠른 速度로 界面을 따라 擴散합니다. 예를 들어 텅스텐 (W) 粒界에 크롬 (Cr) 이 供給되면 크롬原子들은 이 粒界面을 따라 빠르게 擴散하고 양쪽 텅스텐粒子로 對稱적으로 擴散하여 合金層이 形成된다고 알려져 왔습니다. 그런데 1970과 1980년대에 이 粒界가 移動하면서 그 뒤에 合金層이 形成되는 “擴散에 의한 粒界移動-diffusion induced grain boundary migration (DIGM)” 現象이 觀察 되었습니다. 우리는 더 넓은 의미에서 이 現象을 “化學的 驅動力에 의한 界面移動—chemically induced interface migration” 이라고 부릅니다.

크롬原子가 텅스텐 粒界속으로 擴散하면서 그 界面들이 이 밖의 位置로 移動했고 흰색 부분이 크롬이 들어간 合金層이 形成되었음을 보여줍니다.

저는 1972 년에 韓國科學技術院 (KAIST) 가 設立되면서 美國에서 KAIST 로 왔습니다. 그때에는 韓國에 産業이 전혀 없었고 自動車組立을 겨우 시작할 때 이었습니다. 그래서 우연히 KAIST 材料工學科에서 粉末冶金 (powder metallurgy) 에 관한 研究를 시작 했습니다. 粉末冶金은 微細한 金屬 또는 세라믹 粉末을 金型에서 壓縮成形한 후 높은 溫度에서 熱處理하여 部品을 生産하는 技術이고 그때에 이미 美國, 日本과 歐羅巴에서는 잘 알려진 技術이었습니다.

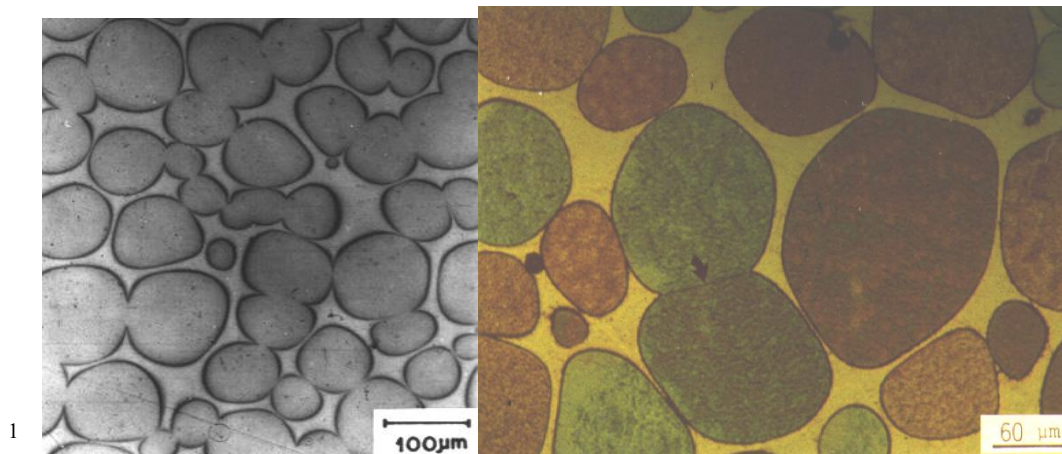
이 粉末冶金技術로 多様な 製品을 만들 수 있는데, 텅스텐, 니켈과 鐵 粉末을 섞어서 軍事用 製品도 生産할 수 있습니다. 對戰車彈의 가운데 軸으로 쓰이는데, 여러 나라에서 保有한 武器입니다. 1970 년대에 저의 研究室에서 이 材料에 대한 基礎적인 研究를 시작했습니다.

現象의 觀察

材料研究에서는 흔히 이와 같은 顯微鏡組織의 觀察이 중요합니다(그림 2). 이 것이 저희가 본보기로 選擇한 70W-30Ni 合金의 光顯微鏡 사진인데, 1540°C 熱處理溫度에서 이렇게 둥근 모양의 것들은 텅스텐에 1%의 니켈이 包含된 單結晶 合金이고, 니켈에 약 30%의 텅스텐이 溶解된 液狀이 이 粒子들을 둘러싸고 있습니다. 이 單結晶粒子들의 表面에 있는 原子들의 位置가 不規則하기 때문에 이런 둥근 모양을 갖게 됩니다.

粒子和 液狀間의 表面에너지 때문에 여기서 보는 것 같이 粒子들이 成長, 즉 Ostwald ripening 을 하는데, 이는 작은 粒子들이 溶解되고 큰 粒子에 析出이 일어 납니다. 이렇게 形成된 粒子들은 液狀과 化學的 平衡을 이루어서 粒子들은 99W-1Ni, 液狀은 70Ni-30W 組成을 維持하게 됩니다. (粒子가 크게 成長하면 그 크기가 組成에 미치는 影響은 작습니다.) 이 粒子成長에 관한 論文을 美國金屬學會誌 Metallurgical Transaction 에 韓國에서는 처음으로 1978 년에 發表했습니다.

T. K. Kang and D. N. Yoon, *Metall. Trans. A*, **9A**, 433-38 (1978).



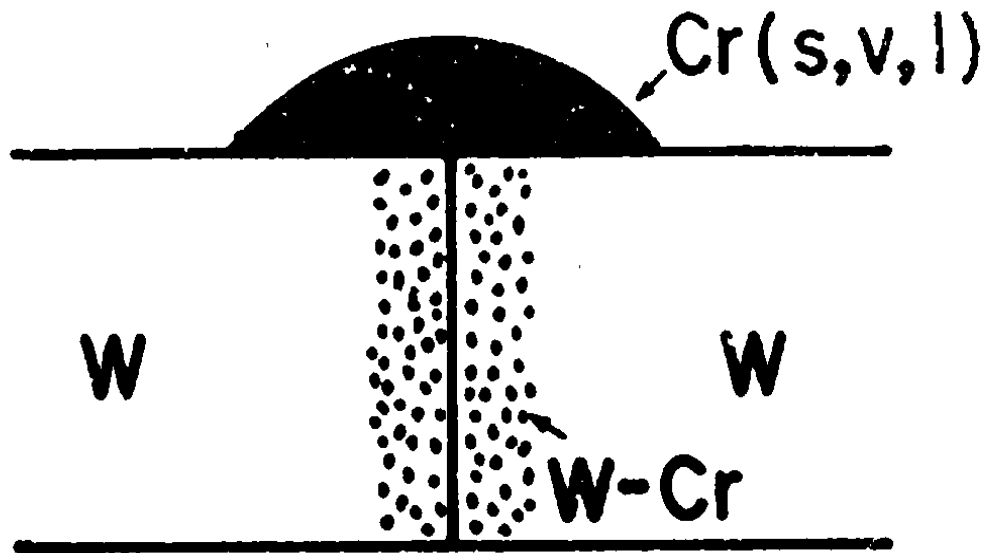
70W-30Ni (wt%)/1540°C 90Mo-10Ni, 1480°C (20 h)

그림 2

그림 2 에 W-Ni 合金을 보여주는데 W 대신 Mo 으로 Mo-Ni 合金을 만들면 이와 같이 類似한 둥근 粒子和 液狀組織을 갖게 됩니다. 이와 같이 Mo-Ni 에서는 化學處理를 하면 각 粒子가 다른 色을 보이기 때문에 저희 研究에서는 이 Mo-Ni 合金을 選擇 했습니다. 이들 試片들은 粒子들의 方向에 따라서 이와 같이 粒界나 또는 液狀幕 (liquid film) 을 形成합니다. 이렇게 노란색의 Ni-Mo 液狀에 Co 이나 Fe 등 제 3 의 原素를 添加하면 이 3 原 合金液狀과 平衡을 이루는 3 原

固體合金을 形成하는 驅動力이 생기고 이런 驅動力으로 어떻게 Mo-Ni-Co 3 原 固體合金이 形成되나 하는 問題가 저희研究의 核心입니다.

Symmetric diffusion



Chemically induced interface migration

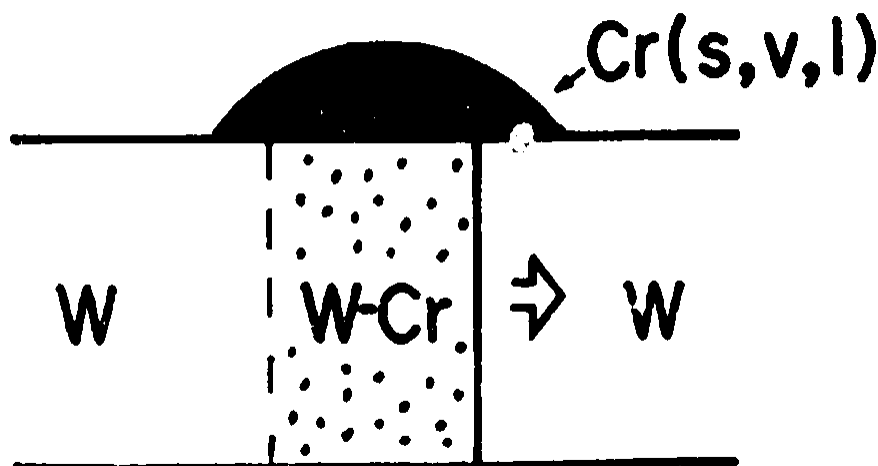


그림 3

그림 3은 Ni-Mo 液狀에 Co 를 添加했을 때 일어나는 粒界와 液狀膜의 變化를 보여줍니다. 지금까지는 이렇게 液狀에서 Co 가 供給되면 Co 原子들은 粒界를 따라 빠른 速度로 擴散하고 兩쪽의 Mo-Ni 粒子로 擴散하여 Ni-Mo-Co 液狀과 平衡을 이루는 Mo-Ni-Co 合金層을 形成하고, 이 擴散層은 熱處理 時間에 따라 커

질 것이라고 생각해 왔습니다. 이 액상막에서도 역시 Co 원자가 양쪽의 Mo-Ni
 粒子 속으로擴散해서 Ni-Mo-Co 액상과 平衡을 이루는 Mo-Ni-Co 合金層을 形
 成할 것이라고 豫測을 했습니다. 이런 豫想과 달리 Co 를 액상에 供給하면 粒界
 와 액상막이 移動하면서 그 뒤에 Mo-Ni-Co 合金이 形成 되었습니다. 이 액상막
 은 움직이는 方向의 앞에 있는 粒子는 녹고 뒤에 있는 粒子에 析出이 일어나서
 움직이게 됩니다. 즉 化學的 驅動力에依한 界面移動 (Chemically induced interface
 migration) 現狀입니다.

85Mo-15Ni 1460°C (20 h) + 20Co (1 h)

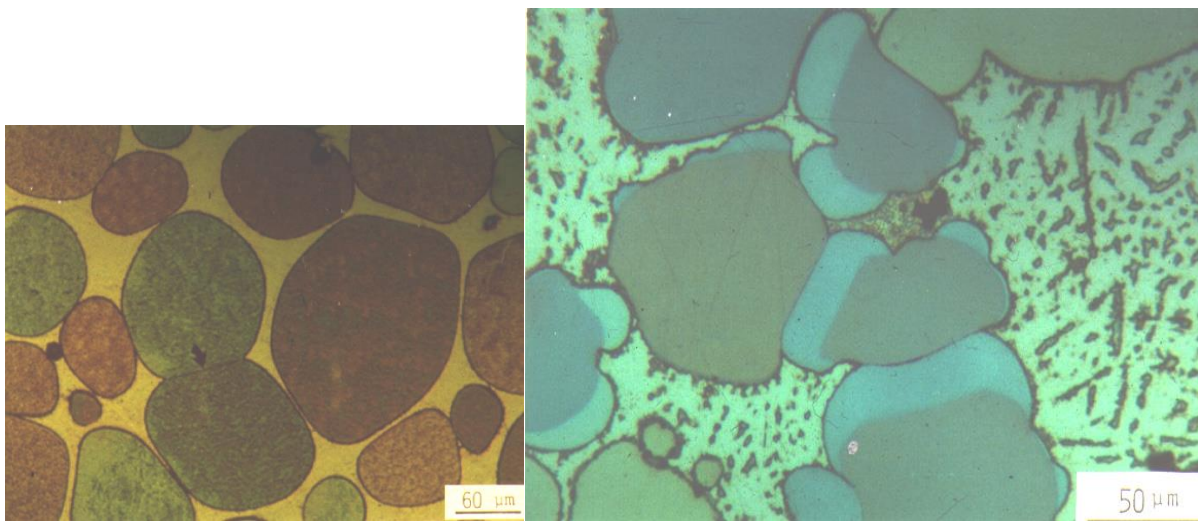


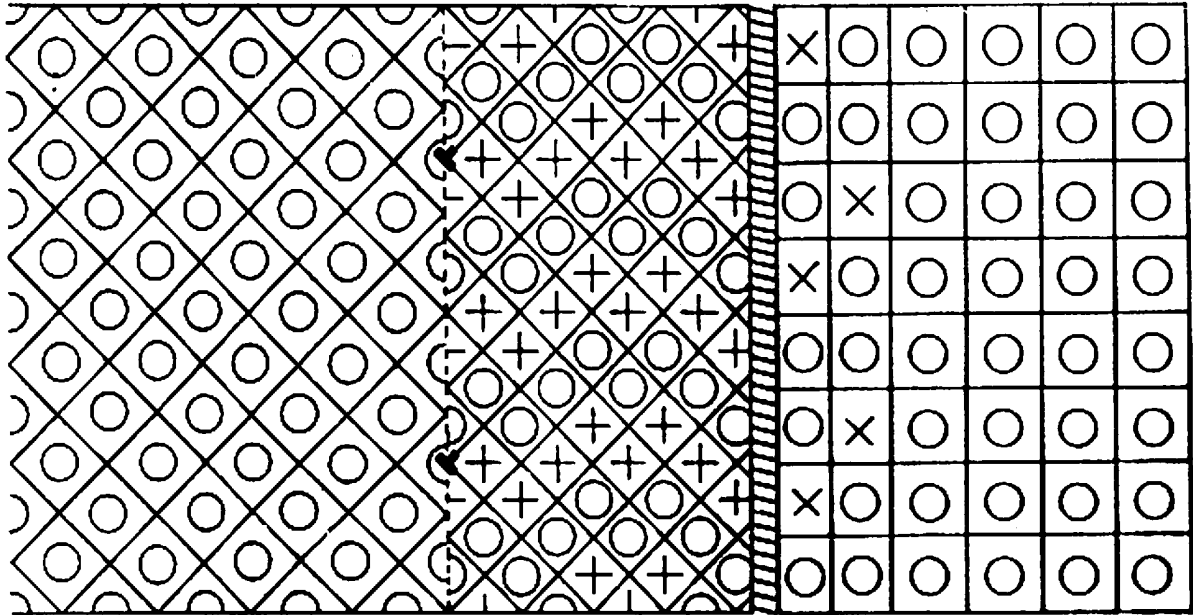
그림 4

20 時間 동안 熱處理한 Mo-Ni 試片의 액상에 Co 를 添加해서 다시 1 時間 熱
 處理하면 이렇게 粒界와 액상막들이 移動하였고 그들 뒤에 파란색의 Co 가 包含
 된 合金層이 形成되었습니다. 이런 組成의 變化는 電子顯微鏡 觀察로 確認할 수
 있습니다. 이런 組成變化에 따른 界面移動은 Ag-(Cu), Ag-(Pd), Cu-(Sn), Fe-(Zn), Ni-
 (Cu), W-(Cr), Al₂O₃-(Cr₂O₃) 等の 合金과 酸化物系에서 觀察되었습니다(1). 이제 여
 기서 核心이 되는 問題는 왜 이런 界面移動이 일어나는가? 즉 이런 界面移動의
 驅動力은 무엇인가? 라는 것입니다.

理論

이 組成變化에 따른 界面移動 現象은 1970 과 1980 年代에 物理冶金과 材料科學分野에서 觀心을 끌게 되었고 美國의 M.I.T., 스웨덴, 캐나다 등의 學者들이 多様な 理論을 提示했습니다.

Liquid Film Migration



$$C_{\beta}(x) = C_e \exp\left(-\frac{x}{D/v}\right); \quad F = V_m Y(\hat{n}_r) \delta^2$$

$$v = \frac{D_l}{C^l - C^s} \frac{\Delta C^l}{\lambda}; \quad \Delta C^l \propto F$$

그림 5

우리는 이들 理論 중에서 핀랜드의 M. S. Sulonen 과 스웨덴의 M. Hillert 가 提示한 凝集性變形 (coherency strain) 理論이 妥當하다고 생각했습니다 (2,3). 이 理論은 비슷한 界面移動現象인 不連續析出 (discontinuous precipitation) 의 理論으로 오래전에 提示되었고 이 理論을 間接적으로 뒷받침하는 實驗的證據도 있었습니다. 그리고 저희는 이 理論의 妥當性を 確實하게 평가할 수 있는 實驗方法을 알고 있었습니다. 이 理論은 材料科學에서 잘 알려진 原理들에 바탕을 두고 있고, 粒界보다는 液狀膜에 더 確實하게 適用됩니다. 그림 5 는 元來 "o" 原子로 構成된 粒子 사이에 "+" 原子로 구성된 液狀薄膜이 이렇게 오른쪽으로 움직이는 것을 보

여주는데 이 오른쪽 粒子의 液狀과 接한 面은 溶解되고 이 왼쪽 粒子의 前面에서는 "o" 와 "+" 原子의 合金層이 形成됩니다. 이 合金層은 이 母體가 된 粒子와 같은 結晶構造와 方向性を 갖는데, "+" 原子의 크기가 "o" 原子보다 작고 이 合金層의 두께가 커지면 이렇게 組成이 변하는 界面에 不整合轉位 (misfit dislocation) 가 생기고 이 合金層은 이 母體結晶보다 작은 固有의 格子常數 (lattice constant) 를 갖게 됩니다. 反面 "+" 原子가 "o" 原子보다 크면 合金層의 格子는 原來의 結晶보다 크게 됩니다. 이 合金層의 組成, 즉 "+" 原子量은 液狀膜과 化學平衡을 이루는 값이고, 이 合金層에는 그 組成 固有의 格子常數가 維持됨으로 變形 (strain) 과 應力 (stress) 이 없습니다. 한편 表面이 녹으면서 뒤로 一定한 速度로 움직이는 이 오른쪽 粒子속으로는 "+" 原子들이 繼續擴散해서 一定한 두께의 合金層을 維持합니다.

粒子의 表面에서는 液狀과 平衡인 溶質原子의 濃도가 유지됩니다. 이 溶質原子의 擴散層은 두께가 매우 작기 때문에 이 母體粒子和 凝集성 (coherency) 을 維持하여 이 表面의 垂直方向으로는 格子間隔이 一定하게 되고 따라서 凝集性變形 (coherency strain) 이 있게 됩니다. 즉 이 擴散層에는 凝集變形 에너지 (coherency strain energy) 가 생기고 이때문에 이 오른쪽 粒子의 表面은 溶解되고 그 反對面 表面에서는 析出이 일어나 이 液狀膜이 움직이게 됩니다. 즉 이 液狀膜이 움직임의 驅動力은 凝集變形 에너지 (coherency strain energy) 이고, 이는 결국 溶質原子와 母體粒子原子의 크기가 다르기 때문에 생기게 되는 것입니다. 原子 크기의 差異 때문에 液狀膜이 움직인다는 뜻이고, 따라서 溶質과 溶媒原子의 크기가 같으면 이런 界面의 움직임은 일어나지 않을 것입니다. 여기서 우리는 이 理論을 決定的으로 證明할 實驗의 根據를 찾을 수 있었습니다.

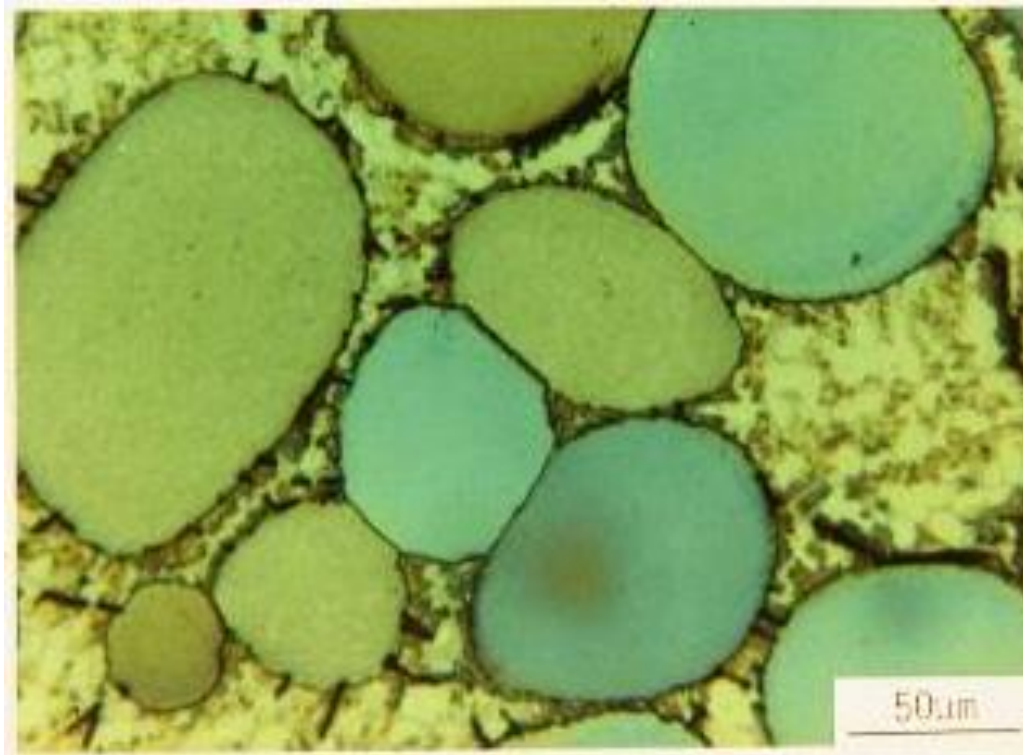
凝集變形理論 (coherency strain theory) 을 要約하면 다음과 같습니다. 다른 原子들은 大體로 다른 크기를 가지며 따라서 溶質原子가 들어간 合金層에 凝集變形이 생겨서 界面移動의 驅動力이 됩니다. 그러므로 溶質原子의 크기가 母體粒子原子의 크기와 같으면 界面이 移動하지 않을 것이고 이 實驗結果는 凝集變形理論의 決定的인 證據가 됩니다.

實驗結果

母體粒子的 A 原子와 液狀의 B 原子的 크기가 같으면 AB 合金層에 凝集變形 (coherency strain) 이 없으므로 이 液狀膜이 移動하지 않고 B 原子的 擴散이 이와 같이 兩쪽 粒子 속으로 일어날 것입니다. 反面 W 과 Ni 같이 原子的 크기가 다르면 이렇게 液狀膜 移動이 일어나고 이 境遇에는 凝集變形理論 (coherency strain theory) 의 實驗的 證據가 되지 않습니다. 크기가 같은 原子를 사용하는 決定的인 實驗을 Harvard 大學의 D. Turnbull 教授와 NIST (National Institute of Standards and Technology) 의 J. Cahn 教授가 提案하여 母體로 金 (Au) 粒子和 原子的 크기가 거의 같은 銀 (Ag) 을 溶質로 使用했습니다. 그런데 豫想과는 달리 粒界의 느린 移動이 觀察되었고 熱膨脹 때문에 實際로 그 實驗을 한 높은 溫度에서는 金과 銀 原子的 크기가 같지 않다는 事實을 認知하게 되어 이 實驗으로는 確實한 結論을 얻을 수 없었습니다. 實際로 크기가 같은 두 가지 原子를 찾기는 거의 不可能합니다.

이 狀況에서 저희는 母體粒子的 原子보다 크기가 작은 原子와 큰 原子를 同時에 使用해서 溶質原子的 平均 크기를 變化시키는 方法을 쓰기로 했습니다 (4). 母體粒子的 原子보다 溶質原子가 크거나 작으면 이 合金層에 陽이나 陰의 凝集變形 (coherency strain) 을 誘發하게 되고 따라서 이 크거나 작은 두 가지 溶質原子的 量을 調節하여 凝集變形을 陽에서 陰으로 變化시킬수 있고 凝集變形이 0 이 되는 狀況에 接近할 수 있습니다.

이제 저희 實驗結果에 대해서 說明드리겠습니다. 앞에서도 보셨지만 90Mo-10Ni 粉末混合體를 1480°C 에서 20 時間 熱處理하면 이 Mo-Ni 單結晶粒子들이 成長하고 이 粒子들은 Ni 이 主成分인 液狀과 平衡을 이루어 約 1.8% 의 Ni 이 들어간 Mo-Ni 合金입니다. 이렇게 接觸되어있는 두 粒子的 相互方向性에 따라 粒界나 또는 液狀膜이 形成됩니다. 이 Mo-Ni 試片의 液狀에 Co 를 添加해서 다시 1 時間 熱處理하면 이렇게 粒界와 液狀膜들이 移動하였고 그들 뒤에 Co 가 包畵된 파란색의 合金層이 形成되었습니다. 이런 組成的 變化는 電子顯微鏡 으로 確認할 수 있습니다. Co 原子는 Mo 보다 작기 때문에 Co 를 添加하면 陰의 값을 가진 凝集變形이 생겨서 界面이 움직입니다. 이 凝集變形은 이렇게 움직이는 界面들의 앞에 있는 粒子表面의 擴散層에 존재하고 이 擴散層의 두께는 매우 작아서 電子顯微鏡 으로도 觀察할 수 없습니다. 添加한 Co 量이 增加하면 界面의 움직이는 速度도 빨라집니다. 이 Mo-Ni 試片의 液狀에 朱錫 (tin; Sn) 을 添加하면 Ni 을 稀釋시키는 效果가 있어서 陽의 凝集變形이 생기고 界面이 움직입니다.



85Mo-15Ni 1460°C (20 h) – (8Co + 12Sn) 1460°C (2 h)

그림 6

즉 Co 나 Sn 을 添加하면 각각 陰 또는 陽의 값을 가진 凝集變形을 誘發하고 이 두 가지 原素를 同時에 添加하면 凝集變形이 서로 相殺되어 두 添加된 原素量이 適切하면 總 凝集變形이 0 에 가깝게 됩니다. 이 顯微鏡組織 寫眞 (그림 6)은 8% Co + 12%Sn 을 液狀에 添加한 試片인데 界面移動이 안 생기고 8%의 Co 와 12%의 Sn 이 誘發하는 陰과 陽의 凝集變形의 絶對값이 거의 같아 總 凝集變形이 0 에 近接하기 때문입니다. 이 試片의 液狀에서 觀察되는 검은 析出物은 液狀에서 冷却되면서 凝固된 것입니다. 이 試片에 8%Co 나 12%Sn 을 따로 첨가하면 같은 速度로 界面들이 移動합니다.

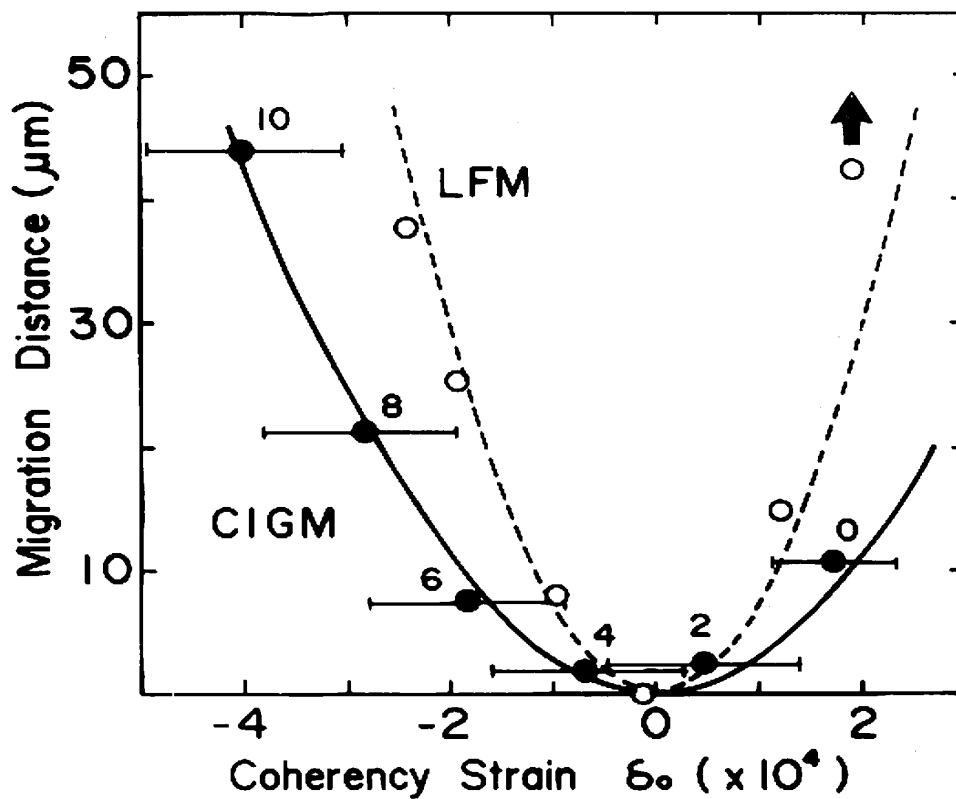


그림 7

이 그림 7은 이렇게 量의 比가 다른 Co와 Sn을 液狀에 添加했을 때 생기는 粒界와 液狀膜의 移動距離를 보여주는데 그 移動速度가 推定된 凝集變形의 2次 函數式을 따르고 이 結果는 凝集變形理論의 豫測과 一致합니다. 즉 이 結果는 凝集變形理論의 妥當性을 決定的으로 보여줍니다 (4).

지금까지 液狀膜이나 粒界가 이 方向으로 繼續 움직이는 理由는 이 움직이는 界面의 앞쪽으로 溶質原子가 擴散해서 凝集變形 (coherency strain) 이 있는 合金層을 維持하기 때문이라는 理論과 이를 證明하는 實驗結果에 대해서 說明 드렸습니다. 이제 남은 問題는 왜 처음부터 이 한 方向으로 움직이기 始作하느냐 하는 것입니다.

溶質原子를 添加한 初期에는 兩쪽의 粒子 속으로 擴散이 일어나 凝集變形層이 생기는데 粒子表面의 方向에 따라 彈性係數 (γ) 가 變하고 따라서 凝集變形 에너지도 變하기 때문에 이 界面은 彈性係數 (γ) 가 큰 表面을 가진 粒子方向으로 움직이게 됩니다. 이 豫測은 이렇게 實驗으로 立證되었습니다.

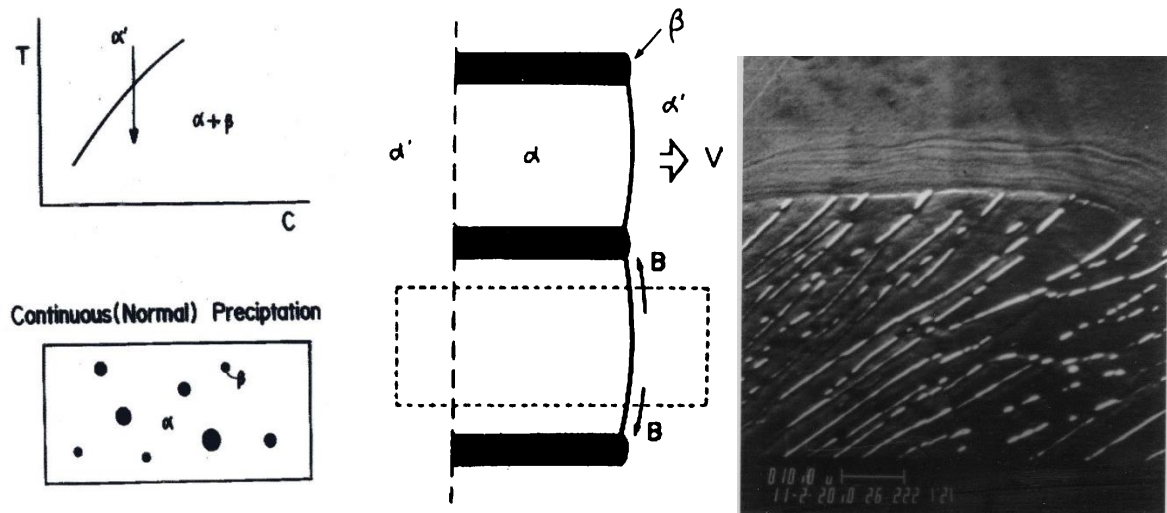


그림 8

그림 8 은 Al-Cu, Al-Zn 等の 合金을 熱處理할 때 일어나는 不連續 析出과의 關係입니다. 이런 合金을 낮은 溫度에서 熱處理하면 α 母體狀에 B 原素가 많은 微細한 β 狀이 析出되어 析出硬化 (precipitate hardening) 現象이 일어납니다. 어떤 合金에서는 粒界가 이렇게 움직이는 不連續析出이 생기는데 이때에 B 原子들은 粒界를 따라 板 (lamella) 形態의 β 狀으로 移動하여 그 樣相이 지금까지 보여 드린 “化學的驅動力에 의한 粒界移動 (chemically induced grain boundary migration)” 과 같게 됩니다. 다만 여기서는 溶質原子들이 母體狀으로부터 빠져나 오고 있습니다. 이 不連續析出의 原因에 대해서도 많은 研究를 해왔는데 저희는 두 가지 溶質原子의 크기 差異를 利用해 그 驅動力이 亦是 凝集變形 (coherency strain) 임을 決定的인 實驗으로 證明했습니다.

不連續析出의 驅動力이 凝集變形 (coherency strain) 임을 보여주는 間接적인 證據도 있습니다. Al 二元合金에서 溶質原子 크기가 Al 原子와 비슷하면 不連續析出이 잘 안 일어나고 原子들 크기의 差異가 클수록 不連續析出이 잘 일어납니다. 不連續析出이 일어나는 合金에 水平으로 引長應力을 適用하고 熱處理하면 垂直方向의 粒界에서 不連續析出이 甚하게 일어납니다. 이 結果는 凝集變形理論의 豫測과 一致합니다.

앞에서 說明드린 바와 같이 이렇게 뒤로 움직이는 面속으로 溶質原子들이 擴散해서 凝集變形이 있는 合金層을 形成하기 때문에 界面移動이 일어납니다. 그런데 너무 높은 溫度에서는 溶質原子의 擴散速度가 빨라져 이 合金層의 두께가 너무 커지기 때문에 凝集變形이 維持될 수 없습니다. 따라서 높은 溫度에서는 界面移動이 일어나지 않고 溶質原子의 擴散만 일어난다고 豫測할 수 있고 比較적 높

은 溫度에서 熱處理한 이 試片에서 그 豫測이 確認 되었습니다. 즉 凝集變形理論은 이런 界面移動이 낮은 溫度에서만 일어난다고 豫測하고 있고 實驗結果도 이와 一致하고 있습니다.

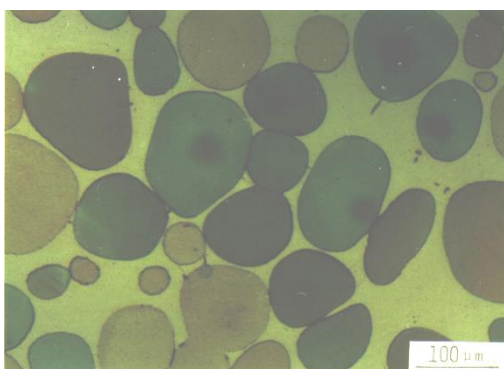
이런 組成變化에 따른 界面移動은 여러 狀況에서 일어납니다. Cu—Ni 合金이 酸化될때 粒界移動이 일어납니다. Lead lanthanum zirconate titanate (PLZT) 세라믹에서 PbO 가 蒸發할때도 粒界移動을 보여줍니다. 이와 같이 溶質原子가 나올때에도 이런 粒界移動이 일어납니다.

組成變化가 甚하면 再結晶現象이 일어나는데 液狀燒結한 90Mo-10Ni 試片의 液狀을 Cu-10Fe 로 바꾼 후 다시 熱處理하면 둥근 單結晶의 表面에 Fe 를 包含하는 粒子들이 생겨서 再結晶이 일어납니다. 이 새로 形成된 粒子들은 組成變化가 생기면서 母體粒子의 안쪽으로 자랍니다.

이 結果들은 1995 년 International Materials Reviews 에 綜合적으로 發表되었고 美國의 Gordon Conference, J. Cahn, M. Hillert 의 70 歲 紀念 symposium 등에서도 發表되었습니다. 이때로부터 材料關聯學界 에서는 이 現象의 基本的인 問題는 解決되었다고 생각했고 저희도 1990 年代 後에는 이 問題에 對한 研究를 하지 않았습니다.

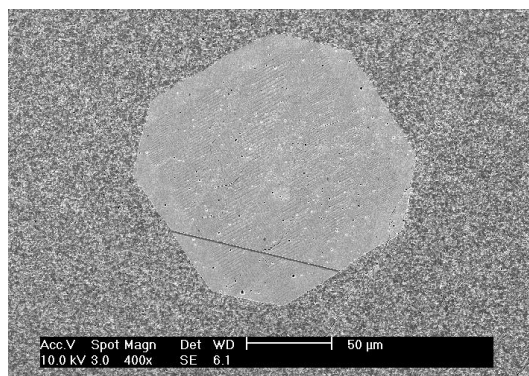
Interface Roughening Transition and Grain Growth (Normal or Abnormal) in Metals and Ceramics

normal growth



85Mo-15Ni, 1520°C, 20h

abnormal growth



BaTiO₃ with 0.2% excess
TiO₂ -1250°C/24h

그림 9

저희 實驗室에서는 1980 年代부터 界面의 不規則 (roughening) 性이 粒子의 正常 또는 非正常 成長에 미치는 影響에 대해서 研究를 해 왔습니다. 이 寫眞은

表面의 原子組織이 不規則해서 模樣이 둥근 粒子들이 正常成長 하는 것을 보여주고 이것은 平平한 singular 界面을 가진 이 커다란 粒子가 周圍의 작은 粒子 領域으로 非正常 成長하는 것을 보여 줍니다. 저희 研究에서는 粒子成長에서 粒子表面構造의 不規則性이 重要함을 보여 주었습니다.

REFERENCES

1. D. Y. Yoon: International Mater. Rev., 1995, 40-4, 149-179
2. M. S. Sulonen: Acta Metall., 1960, 8, 669-676
3. M. Hillert: Scr. Metall., 1983, 17, 237-240
4. W.H.Rhee and D. Y. Yoon: Acta Metall., 1989, 37, 221-