

강 연

凝固結晶의 核生成과 成長

小林紘二郎*

1. 머리말

新材料의 開發 및 品質改良을 目的으로 최근에는 凝固現象을 積極적으로 이용하게 되었다. 특히 急冷凝固法에 依한 結晶粒의 微細化, 溶質의 強制固溶 및 非平衡結晶의 製造뿐만 아니라, 非晶質金屬의 製造도 가능하게 되었다. 이들은 모두 液體를 매우 큰 過冷條件下에서 凝固시키는 것이 기본적 方法이라고 생각된다. 다시 말하면 非晶質 Tape는 液體를 連續적으로, 그리고 均一하게 大過冷凝固시켜 製造하게 된다. 非晶質이든 또는 結晶質이든 간에, 組織을 形成시키는데 있어서 過冷度란 核生成 및 結晶成長과의 關係에 있어 매우 중요한 因子라고 생각된다.

本 講演에서는 結晶質의 凝固組織을 형성하는데 있어서, 金屬의 凝固結晶의 核生成과 成長이란 점에 대하여 생각해 보고자 한다.

2. 大過冷된 金屬液體의 實現

液體金屬이 融點으로부터 어느 一定한 過冷度를 가지게 되면, 그 過冷度에 따른 核生成頻도와 結晶成長速度에 따라 凝固結晶粒의 尺름이 결정된다. 다시 말하면 核生成된 結晶이 큰 成長速度로 成長하여 試料 全體積을 채우게 된다면 다른 核은 生成될 수 없게 되므로, 試料의 結晶粒은 粗大化할 것이다.

結晶粒의 制御機構로서 核制御와 成長制御를 생각할 수 있다. 그런데 최근에 大過冷한 金屬液體를 만드는 方法이 發達하여 위에서 말한 각각의 역할을 설명할 수 있게 되었다. 그러면 大過冷方法으로서 靜的 過冷法 및 動的 過冷法에 대하여 설명하기로 한다.

「小滴法」은 Vonnegut¹⁾이 제안한 것으로서, 液體金屬에 超音波를 작용시켜 油중에, 또는 熔融 glass 중에 떨어뜨려 $\phi 1 \sim 50 \mu\text{m}$ 의 小滴으로 만들고, 不活性 被膜에 따라 分離시킨 것으로부터 凝固機構를 고찰하는 方法이다. 이 경우 核生成에 따라 발생된 結晶은 다른 小滴에 전혀 영향을 미치지 않으며, 또 小滴

에는 거의 異質核을 包含하지 않는다는 점을 이용한 것이다. 이 方法에 의하여 核生成頻度²⁻³⁾의 測定이라든가 또는 過冷度에 따른 準安定相의 연구⁶⁻⁸⁾에 대하여 발표된 바 있다. 그러나 이 方法은 組織의 形成過程에 대한 연구에는 적당하지 않는 方法이라 하겠다.

「Glass-slag法」은 Fehling⁹⁾ 등이 실용화한 方法으로서, 液體金屬을 油膜이나 또는 熔融 glass 膜으로 둘러싸므로 말미암아 異質核生成의 素地를 제거시켜서 冷却시키는 方法이다. 점점 技術이 發達되므로 말미암아 最近에는 최대 $2.27 \text{ kg}^{10)}$ 의 試料를 $0.18T_m$ (T_m : 融點) 정도까지 過冷시킬 수 있게 되었다. 따라서 多量의 試料를 過冷시킬 수 있게 되었기 때문에 過冷도와 凝固組織과의 關係를 쉽게 연구할 수 있게 되었다.

「超急冷法」에서는 非平衡相의 存在를 證明하게 되었으며, 특히 非晶質材料의 연구 및 實用材料의 製작에 매우 有效한 方法이라고 잘 알려져 있다.¹⁴⁻¹⁸⁾ 한편 精確한 冷却速度의 測定이 매우 어려우므로, 結晶의 核生成 및 成長의 定量的 測定·評價에는 곤란한 方法이라 하겠다.

3. 過冷된 金屬液體의 粘性和 溫度依存性

溫度變化에 따른 金屬液體의 粘性變化는 融點以上の 溫度에서는 「아레니우스」式에 잘 맞는다.¹⁹⁾ 그러나 過冷金屬에 대하여서는 實驗値가 알려져 있지 않기 때문에, 非金屬液體의 過冷狀態에서의 經驗式, 즉 Tamman-Hesse²⁰⁾, Vogel²¹⁾, Fulcher²²⁾ 또는 WLF²³⁾의 式이 成立된다고 가정하면, 過冷된 金屬液體의 粘性은 다음 ①式으로 표시할 수 있다.

$\log \eta = A + B / (T_r - T_\infty) \dots\dots\dots ①$

A, B, T_∞ : 溫度에 無關한 定數, $T_r = T/T_m$, 定數는 融點이상의 溫度에서의 實驗値와 glass 轉移溫度 T_g 에서의 粘性値를 $10^{12} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ (10^{13} Poise)라 하고, 融點에서도 兩曲線이 連續된다고 가정하면 쉽게 결정할 수 있다.²⁴⁾ 즉, $\text{Pd}_{84}\text{Si}_{16}$ ²⁵⁾에서는

$\log(\eta/\text{Pa}\cdot\text{s}) = 4.21 + 2.53 \times 10^3 / (T/K) \dots\dots ②$

1983年 秋季 學術發表大會에서 講演한 內容임.
* 京都大學 工學部 工博

로 된다.

4. 核生成 理論

蒸氣로부터 생성된 液滴에서의 核生成 理論, 즉 Volmer-Weber 理論²⁶⁾은 Becker와 Dörig²⁷⁾에 의하여 개량되었으며, 또 embryo가 核으로 되었더라도 다시 본래 상태로 되돌아 갈 수 있다는 점을 고려하여 Zeldovich 因子를 사용하여 統計熱力學的 古典論이 발표되었다. Lohte-Pound²⁸⁾은 embryo란 bulk와 同一한 性質을 가지지 않으며, macro的으로 巨大한 分子라고 생각하고, 回轉 또는 並進 등의 自由度를 統計的으로 취급한 古典論²⁹⁻³⁰⁾에 비교하여 약 10¹⁷ 倍의 核生成速度가 있다고 말하였다.

Turnbull³¹⁻³²⁾ 등에 의하여 古典論은 變縮系에 적용시켰으며, 또 동시에 逆反應도 고려하여 現在 一般的으로 凝固 核生成의 理論으로 알려지게 되었다. 그러나 基本的으로는 Becker-Döring²⁷⁾의 高찰방법과 같은 것이라고 하겠다. 過冷된 液體로부터 單位時間, 單位體積에서 核生成된 數는 다음 式과 같이 표시된다.^{29, 4), 33)}

$$J = [2\nu^{-\frac{2}{3}} \cdot (\gamma kT)^{\frac{1}{2}} / 3\pi a_0^3 \eta] \times \exp [-f \times (\gamma^3 / \Delta G_v^2) (1/kT)] \dots\dots \textcircled{3}$$

ν : 原子의 體積

γ : 固液界面의 自由 Energy

a_0 : 原子의 지름

η : 液體의 粘性

ΔG_v : 液體와 固體의 自由 Energy 差

k : Boltz man 常數

f : 核生成因子

$$(f \text{ 均質} = \frac{16}{1} \pi, f \text{ 異質} = \frac{4}{3} \pi$$

$$(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2,$$

θ : 異物質과 核과의 接觸角)

ΔG_v 는 融解潛熱에 의하여 $\Delta G_v = \Delta H_m \cdot \Delta T / T_m$ 으로 나타낼 수 있다. 이 式에서 ΔH_m 은 單位體積에 대한 融解潛熱을 말한다.

Turnbull³⁴⁾과 Spaepen³⁵⁾은 界面의 假定과 過冷 液體의 粘性에 대한 경험식 ①을 기본으로 하여, 溫度의 函數로서 식 ③을 나타내었다.

$$J(T) = J_0 \exp [-B / (T_r - T_\infty)] \exp \{ -f \times \Delta S_m^{mol} \times (\alpha^3 / R) \times [T_r / (1 - T_r)]^2 \} \dots \textcircled{4}$$

$$J_0 \approx 10^{30} \exp(-A)$$

ΔS_m^{mol} : 原子 1 mol 에 대한 凝固時의 Entropy 變化

α : 金屬의 種類에 따라 결정되는 定數

R : 가스定數

Fujita³⁶⁾ 등은 非晶質로부터 結晶이 核生成하는 것을 電子顯微鏡으로 관찰하여, 表面積 및 體積自由 Energy를 고려한 새로운 model을 제안하였다. 非晶質이란 過冷된 液體로서 粘性이 10¹² Pa·s 인 狀態를 가진 것이다. 다시 말하면 溫度 Tg 이하 즉 原子의 移動이 不可能한(凍結된) 液體狀態라고 생각할 수 있다. 한편 液體로부터 核生成될 때 큰 過冷狀態에서는 驅動力이 크게 되어 폭발적으로 이 現象이 일어나, 非晶質에서는 이 現象이 大端히 천천히 進行될 것이므로 電子顯微鏡으로 結晶化의 初期 過程을 추적해 볼 수 있을 것이다. 非晶質 材料를 제작하므로써 原子의 移動을 遲延시킨 狀態를 이용하여 核生成過程을 연구하면, 液體로부터의 核生成을 규명할 수 있을 것으로 생각된다.

5. 核生成時의 最大過冷度

Turnbull³³⁾은 式③으로 표시한 固液界面의 energy γ 가 融解熱 Hm과 다음과 같은 關係에 있다는 사실로부터,

$$\gamma = \beta N^{-\frac{1}{3}} \cdot V^{-\frac{1}{3}} \cdot H_m \dots\dots\dots \textcircled{5}$$

N : 아브가돌數

β : 固液界面의 原子配列狀況에 따라 결정되는 常數

高融點의 金屬일수록 最大過冷度 ΔT_{max} 가 크게 된다고 설명하였으며, 그리고 $\Delta T_{max} / T_m \lesssim 0.18$ 로 된다고 제안하였다. 이 關係는 Chalmers³⁷⁾가 整理하여 발표한 바 있는 각종 金屬의 ΔT_{max} 와 融點과의 關係(圖 1)와 잘 一致한다. 그리고 試料量이 큰 경우, glass-slag法으로 얻어진 ΔT_{max} 도 0.18 Tm임을 알 수 있다.

최근에는 小滴法으로 0.18 Tm 이상의 大過冷^{7) 8) 38-41)}된 狀態를 관찰할 수 있게 되었다. 表 1에 나타낸 바와 같이 Ga³⁸⁾에서는 0.5 Tm, Bi³⁸⁾에서는 0.41 Tm까지 過冷시킬 수 있었으며, 또 小滴의 지름과 表面處理方法에 따라 Al, Ni, Fe系 合金에서도 大過冷을 실현시킬 수 있다.

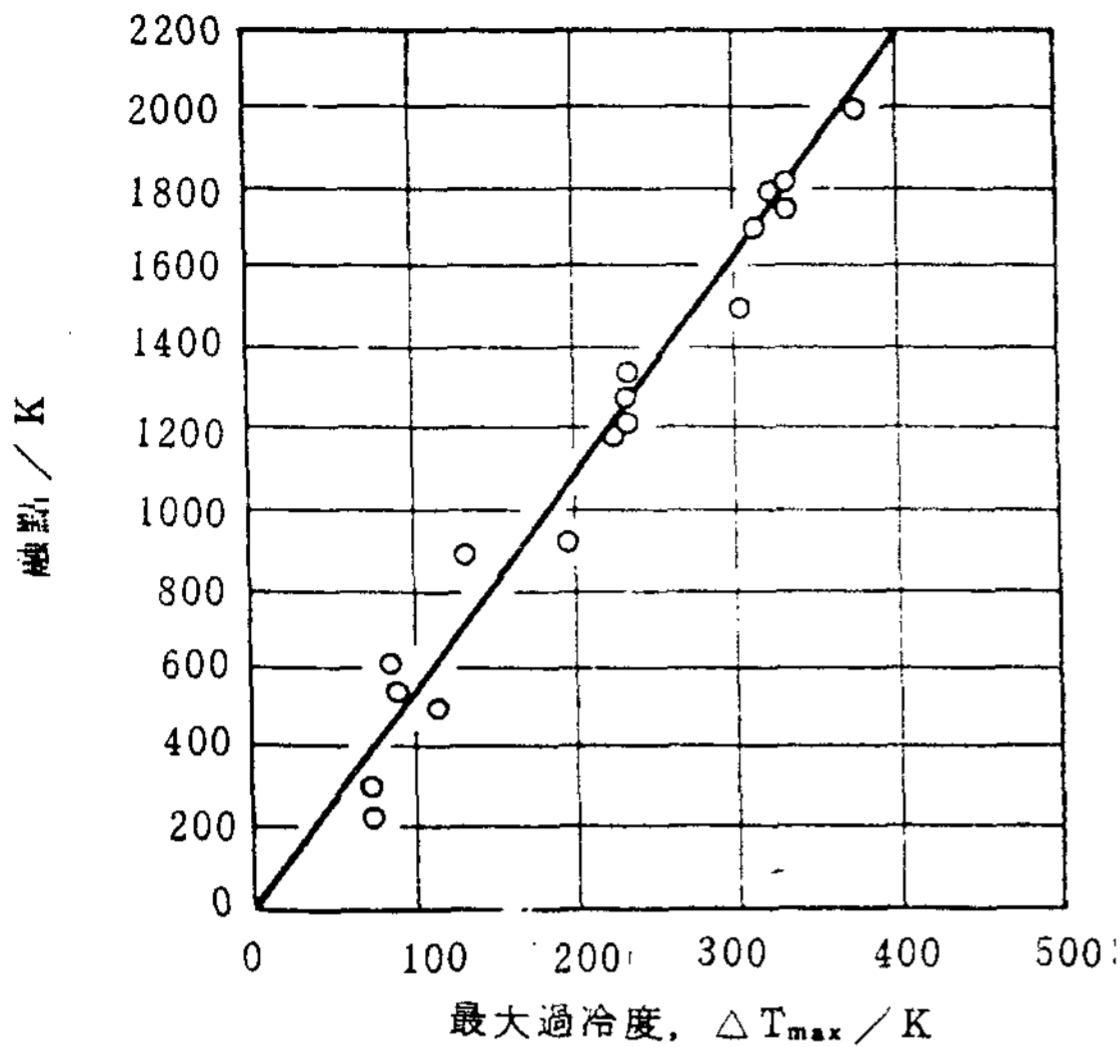


圖 1. 各種 純金屬의 最大過冷度와 融點과의 關係³⁷⁾

表 1. 小滴法으로 測定한 各種 純金屬의 最大過冷度⁴¹⁾

	$\Delta T (K)$	$\Delta T / T_m$
Pb	153	0.26
Bi	227	0.41
Sn	187	0.37
In	110	0.26
Ga	150	0.50
Hg	88	0.38
Te	236	0.32

6. 結晶核의 構造

현재 核의 構造에 대하여서는 거의 解明되지 않은 실정이다. 다만, 微結晶은 體積에 비하여 表面積의 比率이 크므로, 表面積을 될수 있는 한 적게하여 系의 energy를 감소시키려는 작용이 있으므로 核이 形成된다고 생각하고 있다. 따라서 粒子가 작으면 작을수록 表面 energy項이 적게 되려는 작용이 강하게 된다.

稀가스中 蒸發法^{42, 43)}으로 만든 微結晶의 크기는 대체적으로 數 nm에서 數 μm의 범위에 있다. 예외적으로 큰 것을 제외하면 대개 粒徑은 數拾 nm 정도 이하이다. 그리고 粒形은 球狀으로서, 多面體의 結晶面을 나타내지 않는다. 20 nm ~ 30 nm 정도로부터 數百 nm 또는 1 μm 정도의 粒子는 結晶面(晶癖)을 나타내는 경우가 있다고 알려져 있다.

眞空條件下에서 薄膜으로 蒸着시킨 FCC金屬의 微結晶은 表面 energy가 낮은 {111}面으로 둘러싸인 等軸形에 가까워지려는 경향⁴⁴⁾이 있다고 관찰되었다.

{111}面은 거의 모든 條件에서 FCC金屬의 最小 energy面이며, 等軸形은 體積과 表面積의 比率이 最小⁴⁵⁾로 되는 경우이다. 成長面이 {111}面을 취한다는 것은 多重雙晶 粒子의 경우에 가능한 것이며, {111}面을 가진 正四面體가 積重되는 것으로 이해할 수 있다. 圖 2에 나타낸 바와 같이 5개의 正四面體는 1個의 十面體를 만들 수 있고, 20개의 正四面體는 正二十面體를 만들 수 있다.⁴⁶⁻⁴⁸⁾ 이 두가지의 경우, 모두 {111}

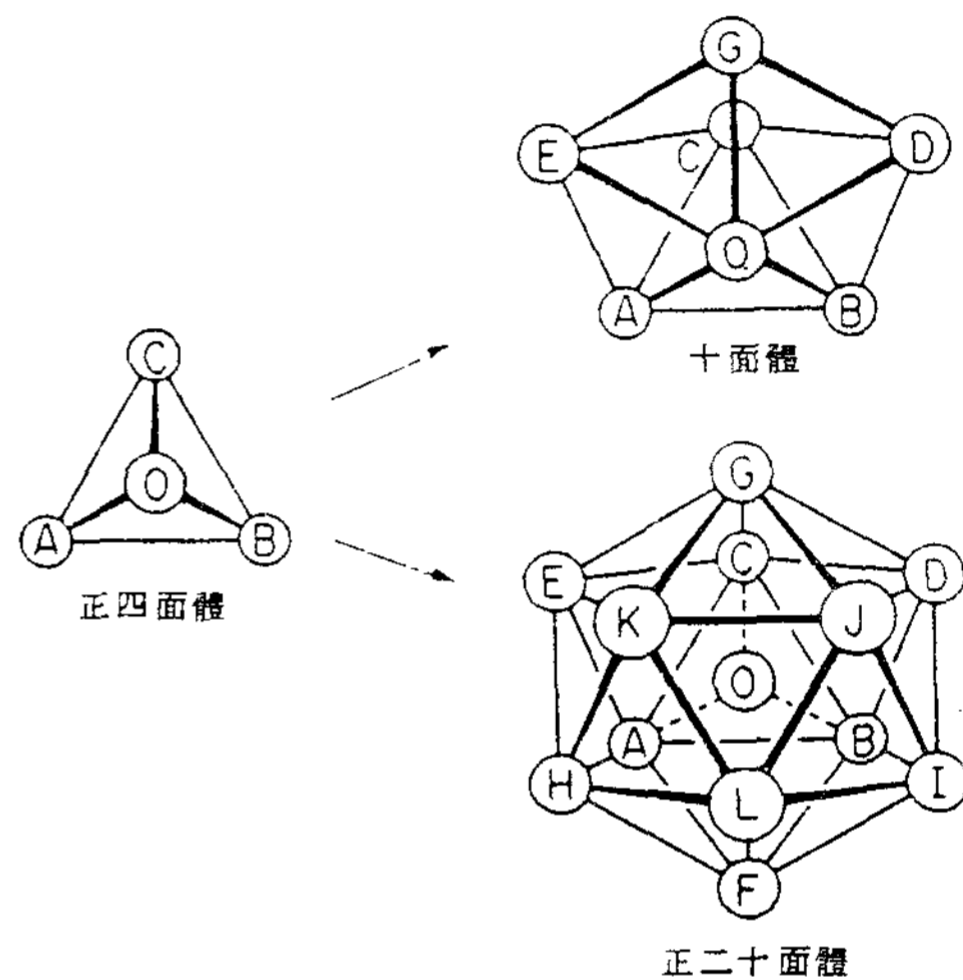


圖 2. 正四面體를 積重시켜 얻을 수 있는 十面體와 正二十面體의 모형

面이 成長面인 等軸形이며 表面構造까지 고려할 때 最密充填構造로 되어 있다. 正二十面體의 粒子가 안정하게 存在될 수 있는 크기⁴⁹⁾는 약 1~10nm 이하이며, 準安定狀態의 크기는 약 1~50nm 이하이고, 十面體粒子는 본질적으로 安定하게 될 수 없으나, 準安定한 것으로 약 50~400nm 이하이다. 1966年⁵⁰⁾에 처음으로 眞空蒸着膜중에서 발견한 이후 이런 型의 多重雙晶粒子는 Au,⁵¹⁻⁵³⁾ Ag,⁵¹⁻⁵⁵⁾ Ni,^{52, 53, 56)} Cu,⁵²⁻⁵³⁾ Pd,⁵⁶⁻⁵⁷⁾ β-Co⁵²⁻⁵³⁾ 및 γ-Fe⁵⁸⁻⁵⁹⁾ 등과 같은 FCC金屬의 蒸着 初期段階에서 관찰되었다.

金屬液體 中에서 核生成하는 경우에도 이와 類似한 것이 glassslag法에 의한 大過冷實驗에서 볼 수 있었다. 이 實驗에서는 거의 모든 異質核을 液體로부터 除去하였으므로^{9), 60)} 核生成은 大過冷된 液體 中에서 일어났다고 생각된다. FCC金屬의 大過冷實驗에서 얻어진 凝固組織에는 대개 結晶粒이 單一核으로부터 成長하여 放射狀으로 성장하고, 粒間에 多少複雜한 雙晶關係가 存在하고 있다.^{11-12) 61)} 이 사실은 結晶化가

하나의 多重雙晶核으로부터 시작되리라는 가능성을 나타내는 것이다. 圖3¹¹⁾에 Cu-5% Ni-0.28% S 系 合金에서 $\Delta T = 180\text{ K}$ 인 경우에 얻어진 凝固組織을 나타낸다.

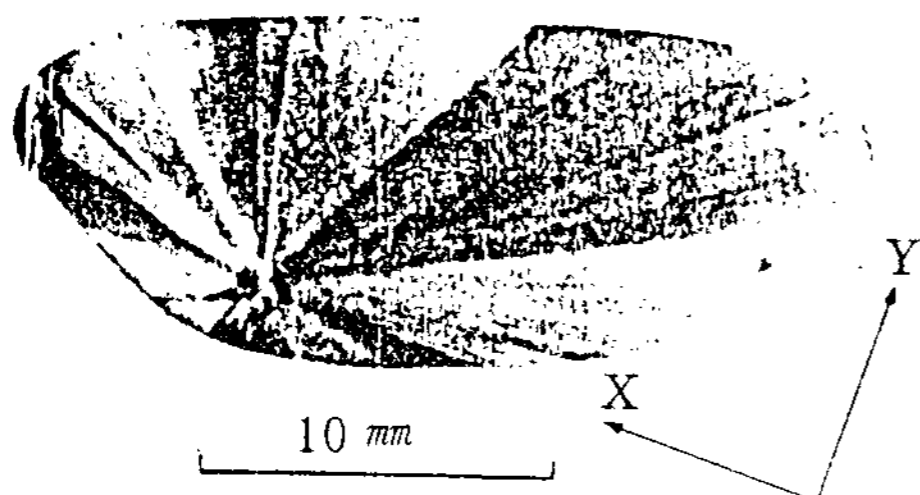


圖3. Cu-5% Ni-0.28% S 合金의 大過冷液體로부터 凝固시킨 放射狀 組織¹¹⁾, $\Delta T = 180\text{ }^\circ\text{K}$

Diamond 構造인 Si와 Ge은 FCC構造와 비슷한 結晶學的 特性을 나타낸다. 즉 {111} 面으로 이루어진 正四面體가 最小單位이며 {111} 面의 表面 energy가 낮고, 雙晶境界 energy도 $3 \times 10^{-2}\text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ 로서 매우 적다.⁶²⁾ 이러한 사실은 多重雙晶粒자를 형성하는데 매우 좋은 조건이라고 예상된다. 著者⁶³⁾ 등은 圖4에 나타낸바와 같이 過飽和金屬液體로부터 晶出시킨 Si이 <110> 方向을 回轉軸으로 하여 70.5° 씩 回轉된 5回對稱임을 Electron Channeling Pattern 法으로 밝힌바 있다. 따라서 結晶核의 形成初期에는 十面體 多重雙晶粒자가 관여할 가능성이 있다고 생각된다.

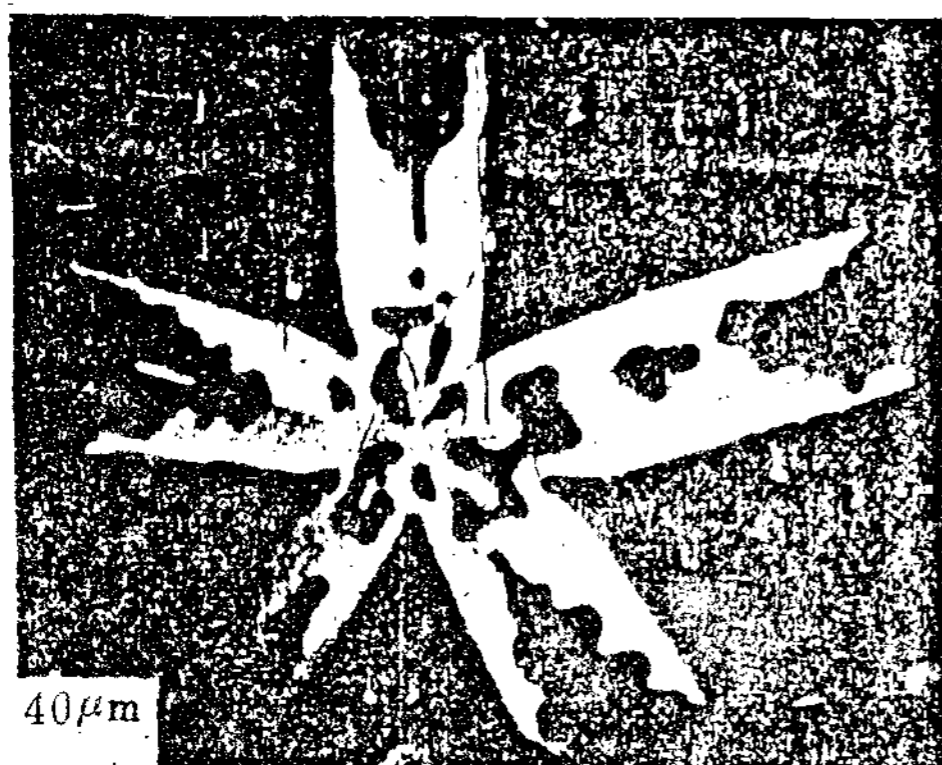


圖4. Al-Si 合金의 凝固組織 中에 나타난 5回對稱의 Si 初晶 (反射電子線像)

Fujita³⁶⁾ 등은 Fe-B 및 Ni-B系 非晶質로부터 核生成過程을 電子顯微鏡으로 관찰하여, 結晶化初期의 超微細 結晶集合體는 그 周圍에 晶癖을 나타내게 되며, 또 表面 energy를 最小化하기 위하여 Matrix로부터 界面層을 통하여 結晶쪽으로 점점 原子配列이 變化한

다고 밝힌바 있다. 超微細 結晶粒들은 서로 境界相을 함께 가지게 되므로 境界 energy가 감소되어 가지만, 結晶化가 진행됨에 따라 不整角을 이루면서 配列된다고 설명하였다. 앞으로 原子顯微鏡의 分解能이 向上되면 原子 몇개가 모인 超微細한 結晶核의 발생단계를 직접 볼 수 있는 때가 오리라고 생각된다. 그리고 앞으로 格子像을 이용⁶⁴⁻⁶⁵⁾ 하여 微小構造를 해석하는 方法이 기대되는 바이다.

7. 異質核生成

異質核生成의 頻度는 接觸角 θ 를 사용한 式⑥으로 나타낼 수 있다. 즉 異物質의 結晶核 發生作用은 異物質과 核과의 Watability의 良否로 표시된다.⁶⁶⁾

$$\cos \theta = (\gamma_{LS} - \gamma_{LN}) / \gamma_{SN} \dots\dots\dots \text{⑥}$$

γ_{LS} : 異物質과 液體間의 界面 energy

γ_{SN} : 異物質과 核間의 界面 energy

γ_{LN} : 核과 液體間의 界面 energy

核生成되려면 γ_{SN} 이 작아야 되므로, 異物質과 核의 結晶構造 및 格子常數가 비슷한 경우이다. 그러나 γ_{SN} 이 작다는 것만으로 核生成이 일어날 수 있는 충분한 조건은 아니다. θ 값이 작게 된다는 것은 核生成을 容易하게 하는 것이므로 $\gamma_{LS} > \gamma_{LN}$ 의 관계도 성립하여야 된다. Turnbull⁶⁷⁾ 등은 異物質과 核의 界面에서의 原子配列에 대하여 不整合率 $\delta = \Delta a_0 / a_0$ 를 정의하여 核生成의 良否를 설명하였다. 이 식에서 Δa_0 란 指數面(低面의)에서의 異物質과 核의 原子間거리의 差를 뜻하며, a_0 는 核의 原子間거리를 나타낸 것이다.

Chadwick⁶⁸⁾은 Al 結晶粒의 微細化에 대한 Cibula⁶⁹⁾의 연구 결과를 검토하고, 微細化劑와 Al과의 整合性이 좋지 않다는 점을 지적하므로써 Turnbull⁶⁷⁾ 등의 理論을 반박하였다. Rama Rao⁷⁰⁾ 등은 Turnbull⁶⁷⁾이 格子의 整合性만으로 界面 energy를 계산하려고 시도한 것에 반하여 異物質과 核사이의 結合력을 변화시키는 因子로서 兩相의 電氣陰性度의 重要性을 지적하였다. 즉 Tiller⁷¹⁾ 등이 발표한 界面 energy와 2 相間의 界面을 형성키 위한 energy와 的 關係式, 그리고 Pauling⁷²⁾ 등이 발표한 2 相界面의 形成 energy와 電氣陰性度와의 關係式으로부터 界面 energy는 2 相間의 電氣陰性度差와 格子의 整合率에 依存한다고 설명하였다. 즉 그들은 Cibula⁶⁹⁾가 발표한 有效微細化劑가 Al과의 格子 整合率이 나쁘더라도 微細化能이 큰 理由는 Al과의 電氣陰性度가 비슷하기 때문이라고 설명하였다.

Sundquist⁷³⁾ 등은 整合성과 관계없이 化學吸着說을 제안하였다. 그리고 그 後에는 Crosley⁷⁴⁾ 등이 서로 直交하는 方向에서의 原子間거리의 差를 더 큰 原子間거리로 나눈 값 δ_1, δ_2 를 사용하여,

$$\delta^2 = \delta_1^2 + \delta_2^2$$

으로서 整合성을 계산하였다. 그리고 다시 Bramfitt⁷⁵⁾ 異質物과 核과의 接觸面內에서 原子配列의 整合성을 Planar registry δ 로서 정의하였다.

$$\delta = \sum_{i=1}^3 \frac{1}{3} \times \{ [d(u, v, w) S^2 \cos \theta - d(u, v, w) N^2 / d(u, v, w) N^2] \} \times 100 \dots\dots\dots \textcircled{8}$$

- $d(u, v, w) S$: 異質物의 低面指數面內의 稠密 原子間거리
- $d(u, v, w) N$: 核의 低面指數面內의 稠密 原子間거리
- θ : 兩相의 稠密方位간의 각도

이상과 같이 설명한 각종 學說은 兩相界面에 存在하는 最隣接原子間의 整合도에 따른 評數法으로서, 실제의 凝固現象을 충분히 설명할 수 없다. 따라서 著者⁷⁶⁾ 등은 Al의 凝固過程에서 微量의 Ti첨가에 의하여 結晶粒의 微細化現象이 나타남을 보고, TiAl₃ 粒子가 核生成觸媒로 된다는 Al의 液相成長 즉 一定한 結晶學的 方位關係가 存在⁷⁷⁻⁸²⁾ 한다는 사실과, 또 종래의 整合성에 대한 評價로부터 옳지 않다는 結晶方位關係⁷⁷⁻⁷⁸⁾ 80) 中에서 出現頻도가 높은 경우가 있다는 사실로부터, 이제까지 發表된 모든 方位關係의 兩相 接合界面의 特徵을 幾何學的으로 異相界面問題를 다시 검토해 보았다. 이들의 界面構造는 ①半整合界面과 ②擬對應格子 model에 따라 설명되는 두개의 類型으로 나눌 수 있음을 제안하였으며, 다음으로 최근에 발달된 相界面構造에 관한 지식⁸³⁾ 과 적당한 假定을 기초로 하여 여러 種類의 方位關係의 優先性에 대하여 半定量的 判斷基準을 제안하였다. 이 基準에 의하여, 종래의 判定法으로서의 整合성이 나쁘다고 판단되었으나 높은 頻도로 實測되는 方位關係는 幾何學的 異相界面問題로서 낮은 energy面을 형성하고 있다는 것이 확실하게 되었다.

2元共晶組成의 液相中에서 先行되는 結晶相은, 그 부근의 液相中에 다른 相의 核生成을 쉽게하는 組成的 분위기를 만들어 준다. 先行相의 表面에서 他相이 核生成한다는 것은 異質核生成으로서, 液相中에서 獨立적으로 核生成하는 경우보다 매우 용이한 경우이다.

Hollomon⁸⁴⁾ 등과 Sundquist⁸⁵⁾ 등은 小滴法으로 共晶凝固時의 過冷度를 측정함으로써, 先行相이 他相의 異質核生成의 素地로 될 수 있다는 사실과, 또 過冷度는 共晶組成을 경계로하여 크게 달라진다는 사실이 명백하게 되었다. 또 界面 energy의 判정으로 부터 α 相 β 相의 核生成을 쉽게 할 경우에는 β 相은 α 相의 核生成을 어렵게 한다는 one way nucleation說⁷⁴⁾도 提出되었으며, 그후 몇가지의 同一現象이 발견⁸⁶⁻⁸⁷⁾ 되어 현재 검토되고 있다. (88-90)

8. 結晶 成長에 대한 理論

結晶成長速度 V 는 古典的으로 易動度 B 와 驅動力 F 의 곱으로 표시된다. ⁹¹⁾

$$V = B \times F \dots\dots\dots \textcircled{9}$$

$$B = D / RT \quad (D: \text{擴散定數}, R: \text{氣體定數}, T: \text{溫度})$$

$$F = L \Delta T / T_m \quad (L: \text{潛熱}, \Delta T: \text{過冷度}, T_m: \text{融點})$$

界面에서의 原子配置에 따른 因子라든가, 또는 Einstein-Stokes式⁹²⁾에 따른 擴散定數를 粘性으로 바꾸어 놓고, 그리고 粘性의 溫度依存性을 導入하여 過冷液體에서의 結晶成長速度를 다음式⑩과 같이 溫度의 函數로 표시할 수 있다.

$$V(T) = K_0 \Delta H m \exp [-B / (T_r - T_\infty)] \times (1 - T_r) \dots\dots\dots \textcircled{10}$$

$$K_0 := K \exp(-A)$$

$$K := a_0^2 \beta / 3\pi \lambda$$

- a_0 : 液相中에 있는 原子의 지름
- β : 界面에서의 原子配位의 因子
- λ : 界面의 폭

그러나 式⑩은 熱移動을 고려하지 않은 것이므로 실제의 結晶成長을 잘 나타내지 못한다.

過冷된 金屬液體로 부터 核生成된 結晶의 成長速度는 界面에서의 熱移動, 物質移動, 界面의 形상 및 界面의 動力學에 의하여 결정된다. 物質移動에 대하여는 擴散方程式으로 부터 解를 구함으로써, 또 熱移動에 대하여서는 熱擴散方程式의 解로 부터 구할 수 있다. 前者로 부터 線型理論이 算出되었으며, 後者를 一定한 境界條件으로 하여 解를 구하게 되어 여러가지 非線型理論도 나타나게 되었다. Ivantsov⁹³⁾의 解에서는 固液界面의 溫度를 融點溫度라고 가정하여 定常解를 구하여 그 形상이 포물체라고 해석하였다. 이 解에서는 熱收支條件과 最大成長速度를 가정하더라도 成長速

도와 結晶先端의 曲率半徑이 한거번에 결정되지 않는다는 결점이 있다.

따라서 Temkin⁹⁴⁻⁹⁶⁾ 등은 Gibbs-Thomson 效果⁹⁷⁾에 따른 過冷과 結晶成長에 수반되는 動的過冷을 導入시켜 이러한 缺點을 보완하였다. 이와같은 嚴密解는 Trivedi⁹⁸⁾와 Holzmann⁹⁹⁾에 의하여서도 求하게 되었다. 즉 이들의 解는 樹枝狀晶의 形狀을 포물체라고 가정하여 얻은 것이므로, 固液界面에서의 熱收支는 先端部 以外에서는 만족스럽지 못하다. Nash¹⁰⁰⁾ 등은 界面形狀에 대한 가정은 설정하지 않고, 自由境界問題로 취급하였으나, 이는 樹枝狀界面의 복잡성과 2次 Arm의 先端으로부터의 熱流를 고려하지 않았다는 點을 Trivedi¹⁰¹⁾ 등이 지적하였다.

界面의 不安定性에 대하여서는 Mullins¹⁰²⁻¹⁰³⁾ 등이 설명하였으나, 최근 다시 Langer¹⁰⁴⁻¹⁰⁵⁾ 등이 針狀結晶의 側面과 先端部에서의 arm 발생에 대하여 非線型性을 고려하고, 이때 얻어진 解析으로 부터 先端의 曲率 ρ 를 결정하는 방법을 발표하였다. (LM-K 理論) 즉 $V\rho^2 = \text{Constant}$ 라는 사실로 부터 ρ 를 결정하기 위한 조건을 제안하였다. Trivedi¹⁰⁶⁾ 는 球狀結晶界面의 安定性을 조사한 Coriell¹⁰⁷⁾ 등의 結果를 검토하여 LM-K 理論의 安定條件에 대하여 論하였다. 즉, 얼음이나 또는 砒安化에치렌의 固體¹⁰⁸⁾ 및 臭化암모니아움의 樹枝狀成長¹⁰⁹⁾에서 實驗과 $V\rho^2 = \text{Const.}$ 라는 理論이 잘 一致한다고 보고하였다. 그러나 이들은 충분한 해석이라고 생각되지 않으며, 새로운 觀點에서 시작한 Smith¹¹⁰⁾ 등의 研究結果가 기대된다.

鈴木¹¹¹⁾는 液體의 轉位論을 전개하여, 結晶化란 液體중의 轉位를 없애는 과정이라 생각하였으며, 結晶成長速度와 그 異方性을 轉位網의 易動度에 의하여 설명하였다. 결론적으로는 V 는 $\Delta T^{1.5}$ 에 비례된다는 理論¹¹²⁾을 제안하였다.

合金系의 成長에 대한 理論은 매우 적다. 合金에 있어서는 溶質의 分配 및 溶質濃化에 따른 液相線溫度의 變化등을 고려하여야 한다. 合金이 成長하기 위한 驅動力은 固液界面에서의 過冷이며, 또한 界面의 曲率과 平衡溫度에 대한 Gibbs-Thomson 效果⁹⁷⁾에 의한 突出部에서는 融點이 내려간다. 따라서 이 部分에서의 실제 過冷度는 작아지게 되므로, 過冷度 ΔT 는 다음과 같이 표시할 수 있다.

$$\Delta T = \Delta T_H + \Delta T_S + \Delta T_E + \Delta T_K$$

ΔT_H ; 熱移動에 따른 過冷
 ΔT_S ; 溶質移動에 따른 過冷

ΔT_E ; 突起部の 실제 過冷

ΔT_K ; 動的過冷

Trivedi¹⁰¹⁾ 등은 ΔT_S 와 ΔT_H 의 比가 界面에서는 一定하다고 가정하였으나, 界面에서의 溶質濃化를 고려하지 않은 것이다.

共晶系에 있어서 共晶을 構成하는 兩相間의 界面 energy가 等方的인 경우, 第2相의 體積比가 28~50%¹¹³⁻¹¹⁴⁾으로 되면 層狀組織이 된다.

2相은 層狀成長에 대하여 Tiller¹¹⁵⁾는, Zener¹¹⁶⁾의 가정 즉 鋼의 pearlite變態에 있어서 一定溫度에서 나타나는 pearlite層 간격은 pearlite組織이 γ 相중에서 成長하는 速度에 따라 결정된다는 理論을 層狀共晶凝固에 應用하여, 凝固速度가 一定한 조건하에서는 層間의 간격은 界面의 過冷度를 最小로 줄이려는 경향으로 일어난다고 해석하였다. (Extremum condition의 假定) 卽 界面에서의 過冷度 ΔT 는 界面에서의 溶質擴散을 進行시키는데 필요한 過冷 ΔT_C 와 相境界를 형성하는데 필요한 過冷 ΔT_B 의 합으로 표시된다.

$$\Delta T = \Delta T_C + \Delta T_B$$

固液界面에 증가된 溶質濃度에 따라 결정되는 過冷 ΔT_C 는 液相線의 기울기로 부터 결정되고, 또 ΔT_B 는 2相간의 간격이 λ 인 層을 형성하는 경우, 共晶의 單位體積에 대한 相境界의 총면적 $2/\lambda$ 와 境界 energy와의 곱으로 표시된다. 여기에서 過冷도와 成長速度의 관계는 다음 ⑬式과 같다.

$$\Delta T = AV^2$$

A : 定數

Jackson¹¹⁷⁾ 등은 固液平滑界面에서 얻어진 溶質擴散方程式의 解를 이용하여 未知의 形狀因子를 제거시켰다. 自由 energy 消費率極小의 條件¹¹⁸⁾을 이용한 理論에서도 똑같은 結果를 유도하였다. 固液界面에서의 溶質濃度分布에 대한 解는 “후-리에” 級數로 나타낼수 있으나, 界面에서 液相側과 固相側에서의 溶質濃度差가 증가됨을 고려하면 V 가 클 경우에는 λ 가 짧게 된다고 최근에 발표한 논문¹¹⁹⁾는 急冷凝固에 대한 研究에 크게 기여되리라고 생각한다.

9. 結晶成長速度의 測定

結晶成長에 관한 많은 實驗結果에 대하여 아직 理論적으로 설명되지 않은 것이 많다. 즉, 理論的 發展이 충분하지 못한 것은 사실이나, 實驗者에게도 책임이 있다고 본다. 예를들면, 純金屬에 대한 實驗結果를

圖 5에 나타낸 바와 같이, Rosenberg¹²⁰⁾ 등의 결과와 Orrok¹²¹⁾, Nikonova¹²²⁾ 등 Powell¹²³⁾ 등과 著者¹²⁴⁾ 등의 實驗結果에서 純錫의 過冷度로부터 實測한 成長速度에는 서로 너무 큰 차이가 나타났다. 즉 實驗적으로 確定시키지 못한 狀況이다. 특히 이 문제는

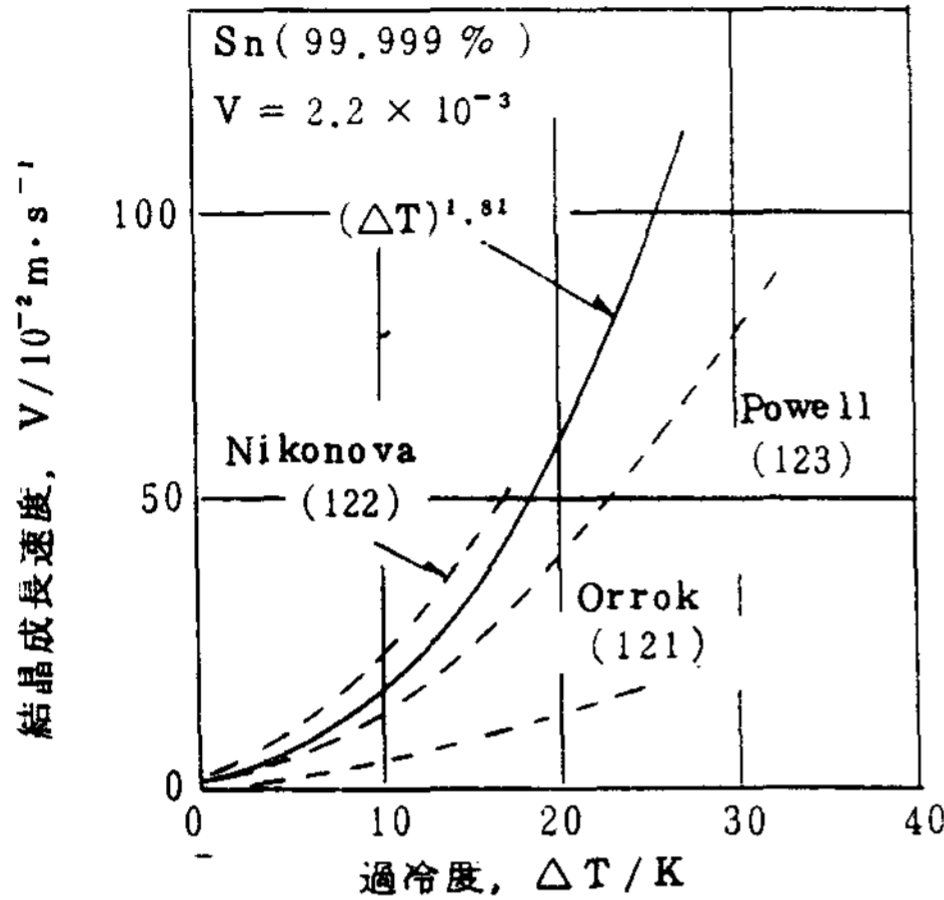


圖 5. Sn의 結晶成長速度를 測定한 結果¹²⁴⁾

한정된 金屬에 대하여서만 研究되었을 뿐이다. 그러므로 앞으로 理論과 實測에 대한 對應試驗이¹²⁵⁻¹²⁷⁾ 擴大되어야 할 것이다.

純金屬에 溶質元素가 첨가되면 過冷度, 즉 驅動力의 一部가 溶質擴散에 消費되어 樹枝狀結晶의 成長速度가 점점 느리게 된다.¹²⁴⁾ 따라서 溶質量의 增加에 따라 成長速度가 느리게 되나, 溶質量이 極微量인 경우에는 純金屬보다 成長速度가 더 빠르게 된다는 實驗結果¹²⁸⁻¹³⁰⁾가 있다. Langer¹³¹⁾은 界面의 安全性이란 觀點에서 이런 現象을 理論적으로 설명하였다. 즉 少量添加한 경우, 溶質의 擴散은 熱擴散에 비하여 느리기 때문에 固液界面이 안정하게 되며, 樹枝狀晶의 先端이 예리하게 되고 成長速度가 빨라진다고 해석하였다. 그러나 이는 完成된 설명이라고 말할 수 없다. 溶質量이 增加된 領域에서 過冷度가 어느 一定值 이상으로 커지면 成長速度는 급격히 증가한다.¹³²⁾ 즉 同一組成에서 液體와 固體의 自由energy가 같게 되는 溫度 T_0 를 넘어서 過冷되면,¹³³⁻¹³⁴⁾ 그 組成의 液體는 그대로 固體로 될 수 있는 驅動力을 가지고 있기 때문에 成長速度가 빨라지는 것이며, Kucherenko¹³²⁾ 등이 이러한 사실을 측정한 例가 있다.

凝固速度를 一定하게 한 一方向性凝固法에 의하여 共晶層狀組織의 成長을 연구하고 있다.¹³⁵⁾ 예를 들면 代表的 二元共晶으로 알려진 Sn-Pb系에서 Jordan¹³⁵⁾ 등은 $\Delta T \cdot V^{-1/2} = 128 \text{ K} \cdot \text{m}^{-1/2} \cdot \text{S}^{1/2}$ 로 된다는 사실을 實驗적으로 구하였다. 이 關係는 成長速度가

$10^{-4} \sim 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 이라는 극히 느린 범위에서 측정 한 값이다. Cline¹³⁶⁾ 등은 $6 \times 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 까지의 성장속도에 대하여 보고하였으나, 이 결과는 前者의 報告의 연장에 불과한 것이었다. 著者^{124), 137)} 등은 過冷度를 약 $10 \sim 35 \text{ }^\circ\text{K}$ 까지 냉각시키고, 成長速度 $10^{-2} \sim 10^{-1} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 의 急成長速度 범위까지 측정하여 $V = 3 \times 10^{-5} \cdot \Delta T^{2.48} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ 의 關係를 얻었다.

圖 6에 나타낸 바와 같이 ΔT 가 5 K 정도까지는 從來의 報告와 같은 傾向이었으나, ΔT 가 5 K 이상으로 커지면 從來의 報告보다 훨씬 成長速度가 빠르게 되었다.

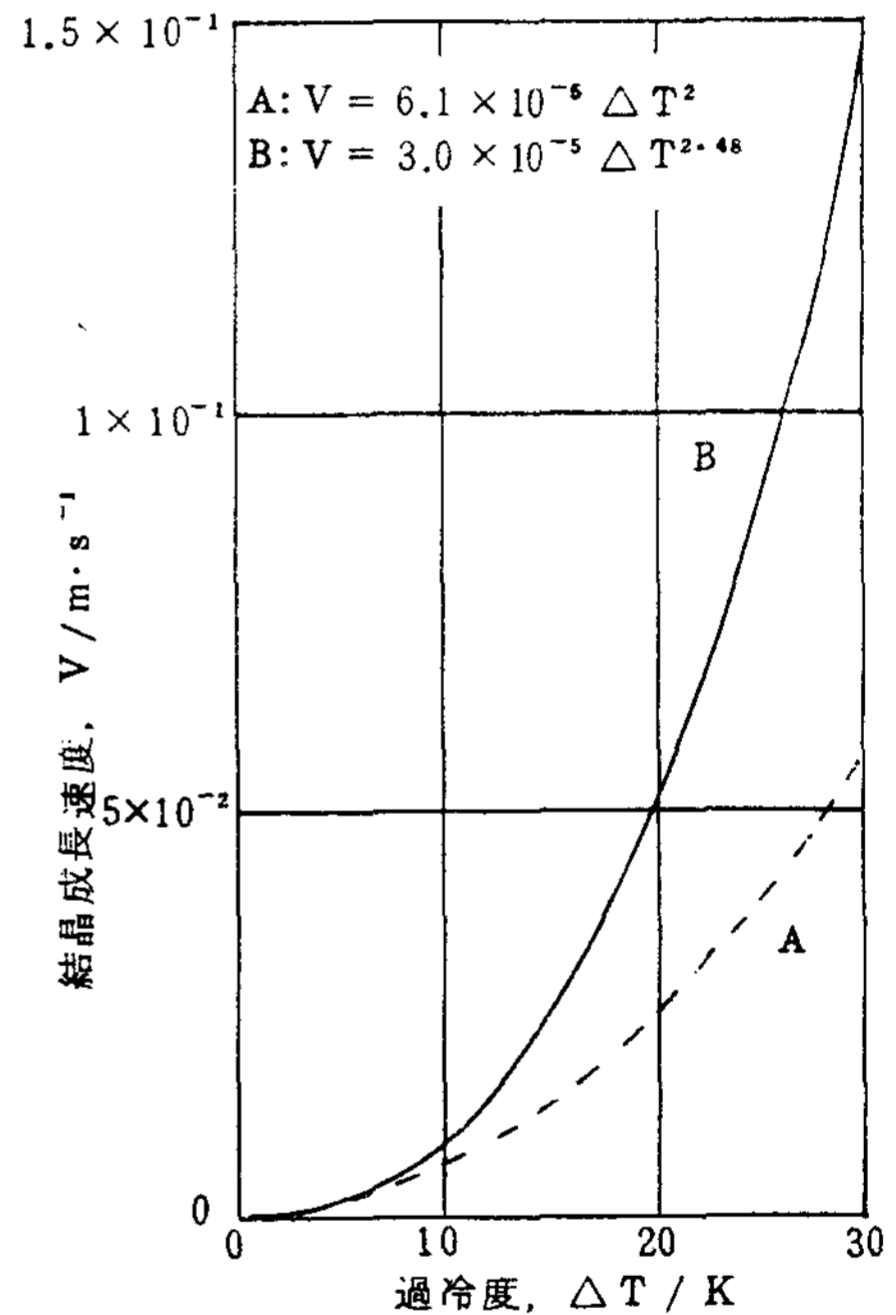


圖 6. 過冷度和 Sn-Pb 層狀共晶의 成長速度
 { A : Jordan¹³⁵⁾ 등의 研究結果의 外插曲線
 { B : 著者^{124), 137)} 등의 實測值

10. 大過冷液體에서 形成되는 凝固組織

融點으로부터 크게 過冷된 液體에서 形成되는 凝固組織은 그 溫度에서의 核生成頻度和 成長速度에 關係된다. 古典論的 核生成理論에 따르면 過冷度가 $0.18 T_m$ 에 가까울수록 核生成頻度が 폭발적으로 증가한다. 그러나 실제 문제에 있어서는 單純하게 설명되지 않는 現象이 많이 있다. 이제부터 여러가지 過冷凝固法에 의한 研究내용을 설명하겠다.

「小滴法」에서는 核生成速度에 대한 溫度依存性이라든가, 또는 一定冷却條件에 대한 核生成速度의 溫度依存性을 測定하므로 實驗적으로 均質核生成速度式 또는

異質核生成速度式을 구할 수 있다. ²⁻⁵⁾

$$J = E \exp \left[-\frac{F}{T (\Delta T)^2} \right] \dots\dots\dots (14)$$

E, F: 定數

Pound⁽²⁾ 등과 Turnbull⁽³⁾ 및 Miyazawa⁽⁴⁾ 등은 相變態時의 體的變化를 熱膨脹計로 측정하였으며, 또 Rasmussen 등⁽⁵⁾은 示差走査熱分析에 의하여 E 및 F를 결정하였다. Takahashi⁽³⁸⁾ 등은 小滴의 지름 d와 過冷度와의 관계를 다음 式(15)와 같이 나타내었다.

$$\log d = A_0 - A_1 (\Delta T / T_s) \dots\dots\dots (15)$$

A₀, A₁: 定數

T_s: 凝固溫度

Hirth⁽³⁹⁾는 均質한 微粉을 만들 때 必要한 急冷凝固에서, 大過冷이란 의미를 核生成理論을 가지고 검토하였다.

小滴의 組織에 대하여 Perepezhko^(8) 39) 41) 등은 反射電子線像으로 조사하였으며, Bebenroth 등⁽⁴⁰⁾은 光學的方法⁽⁴¹⁻⁴²⁾으로 小滴表面에 나타난 結晶特性을 조사하고, 表面 energy의 異方性과의 관계로부터 Ag, Cu, Au, Ag-Au, Cu-Au의 경우를 해석하였다. Lacy 등⁽⁴³⁾은 低重力條件下에서 Nb小滴을 32m의 원통중에서 落下시켜 525 K 過冷시켰으며, 凝固된 試料는 粗大粒으로 형성되었다고 보고하였다.

「glass-slay 法」에서는 過冷程度에 따라 細粒-粗粒-細粒이라는 不連續變化가 많은 合金系에서 나타난다. ¹¹⁻¹³⁾ 이 結果를 圖 7에 정리하였다. 過冷度에 따라 粒度가 현저하게 變化하는 현상은 많은 研究者에 의하여 보고되었으나, 아직 그 原因은 밝혀지지 않았다. 그리고 同一한 合金系에서도 組成에 따라 組織變化가 일어난다. ¹¹⁻¹³⁾

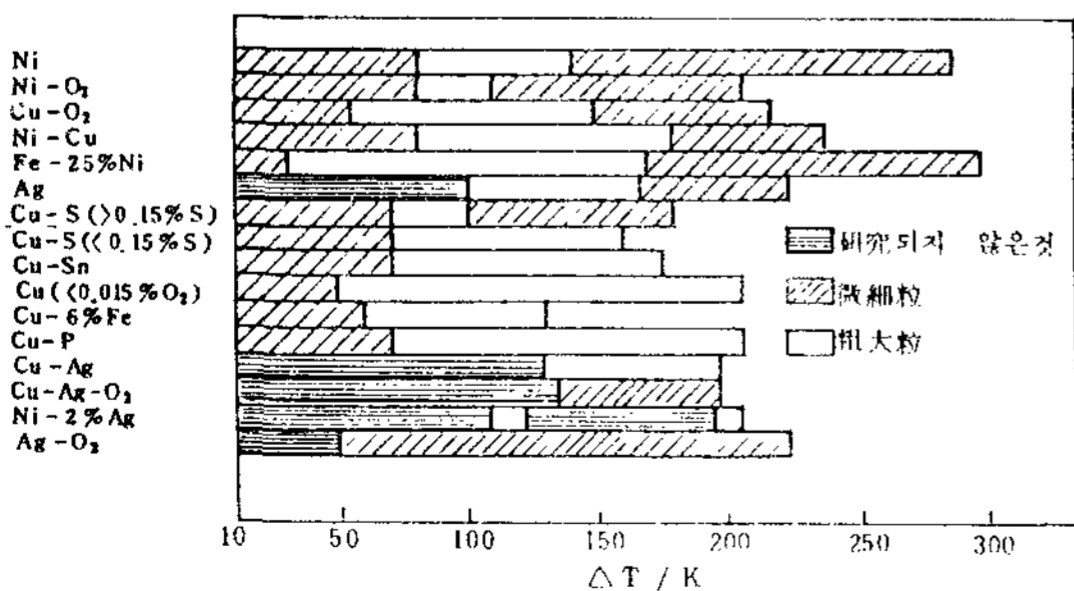


圖 7. 各種 合金에서 過冷度와 凝固結晶粒度

圖 8은 大過冷液體로 부터 凝固한 超微細組織을 나타낸 것이다. ¹¹⁾

圖 3의 조직과 비교해 주시기 바랍니다. 이러한

사실의 原因으로 생각되는 것은 (i) 結晶粒의 지름은 凝固溫度範圍 $P = -[m(1-k_0)C_0]/k_0$, (m: 液相線의 기울기, k₀: 容質分配係數, C₀: 容質濃度)에 依存한다. ¹⁴⁴⁾ (ii) 急速한 結晶成長으로 發生된 cavitation은 核發生을 유도한다. ¹⁴⁵⁾ (iii) 樹枝狀晶의 arm은 潛熱로 말미암아 熔斷分離된다. ¹⁴⁶⁾

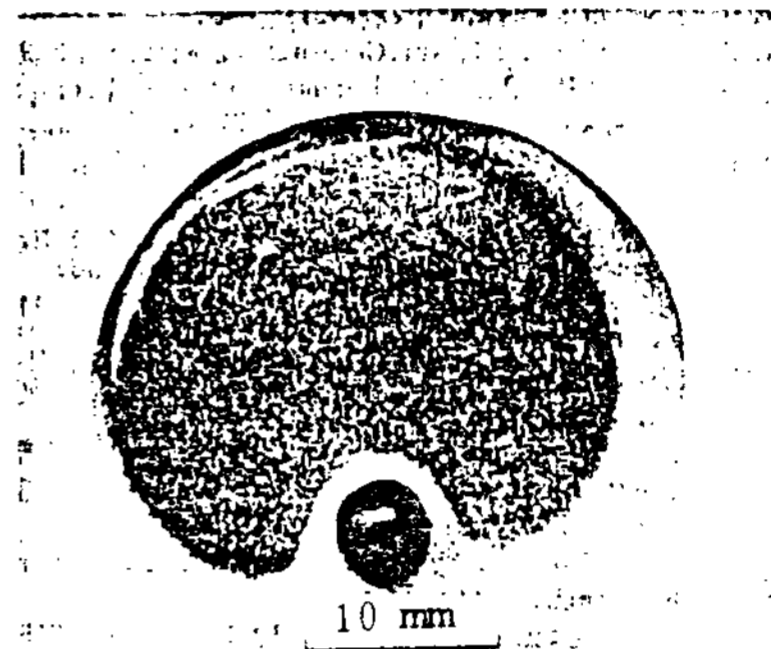


圖 8. Cu-5%, Ni-0.42%, S 合金의 大過冷液體로 부터 超微細 等軸晶으로 凝固한 組織 ¹¹⁾
: ΔT = 177 K

(iv) 急速히 형성된 凝固組織은 再結晶되면 微細化한다. ¹¹⁾ (v) 凝固收縮을 수반하는 液體의 流動은 樹枝狀 結晶의 先端부근의 Arm을 절단하여 微細核을 增殖시킨다. ¹²⁾는 것 等이다. 실제로는 結晶核의 發生온도, 成長形態와 성장속도, 組織의 형성과정 등등이 複雜하게 작용할 것으로 생각한다.

「超急冷法」으로 大過冷시킨 경우 均質核生成이 일어난다면, 核數는 매우 많게 될 것이다. 따라서 그 溫度에서 結晶의 成長速度가 느리다면 超微細粒을 얻을 수 있게 된다.

圖 9에 Cu의 過冷度와 核生成速度 및 成長速度를 著者등이 계산한 例를 나타낸다.

相變態를 核生成과 成長이란 觀點에서 고찰한 Johnson-Mehl model⁽⁴⁷⁾이 있다. 즉 核生成位置가 無秩序하나 核生成速度가 一定하고, 더우기 다른 生成相과 만날때까지 同一한 速度로, 또 等方的으로 성장한다는 假定下에서 相變態率을 생각한 것이다. Auram⁽⁴⁸⁾는 核生成數가 制限된 條件에 관한 model을 제안하였으며, 또 最近에는 Mahin 등⁽⁴⁹⁾이 變態初期에 無秩序하게 위치하였던 모든 核이 同時에 發生하여 성장하는 cellular-model을 제안하였다.

사실 이러한 이론은 結晶粒徑의 制御方法에 應用되기 시작하였다. ¹⁵⁰⁾

또, 超急冷法에서 非晶質을 형성시키기 위한 臨界冷

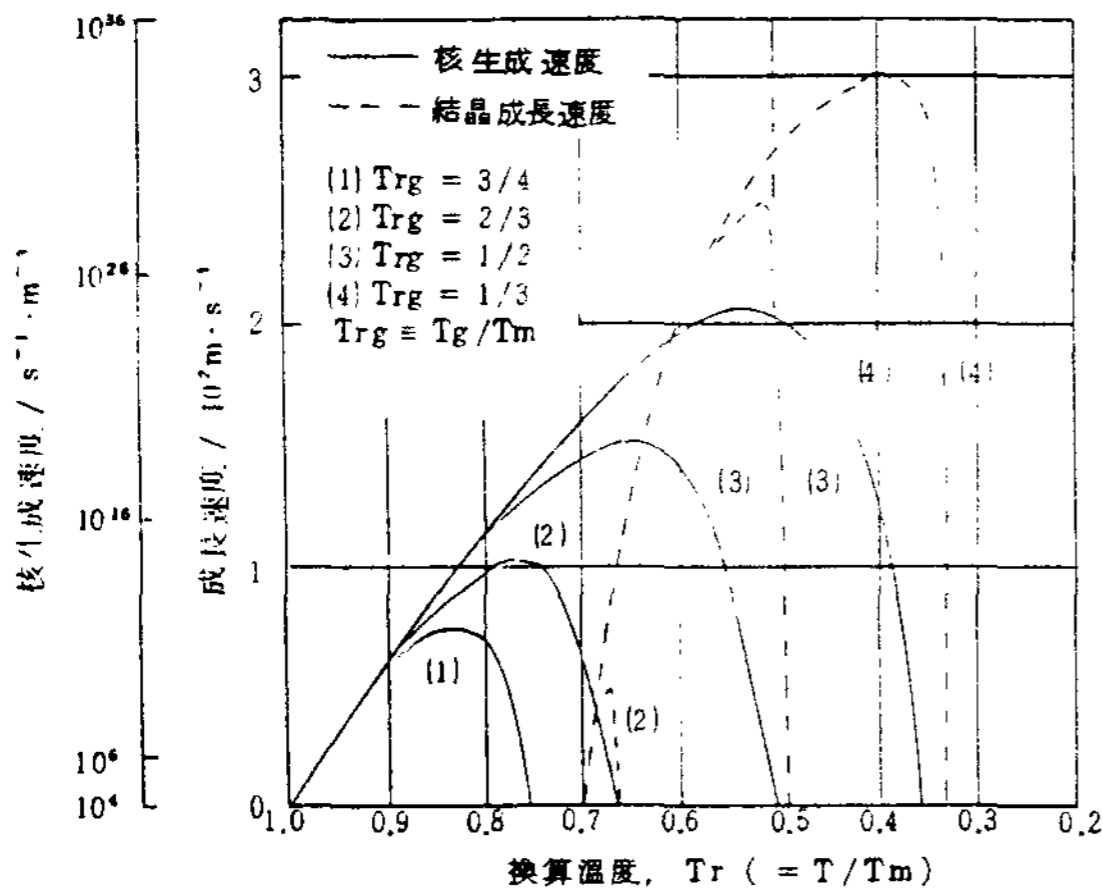


圖 9. 式 ④ 및 式 ⑩을 利用하여 計算한 Cu의 均質 核 生成速度 및 結晶成長 速度의 溫度變化

却速度의 예측에도 이 理論이 應用되고 있다.

Uhlmann¹⁵¹⁾은 冷却하고 있는 液體에서 固體結晶이 正출하는 相變態率 X를 時間 t로 다음 式 ⑩과 같이 나타내었다.

$$X \cong (1/3)\pi(Vt)^3 J \cdot t$$

式 ⑩에서 溫度變化에 따른 V와 J값을 알면 10⁻⁴ 정도의 매우 작은 X값을 알게된다. 따라서 이런 작은 값에 따른 TTT 曲線 (相變態率과 等溫保持 時間과의 關係曲線)이나, 連續冷却에 따른 CCT 曲線을 그릴 수 있으므로 非晶質 形成條件과 臨界冷却速度를 검토 하게 되었다.¹⁵¹⁻¹⁵²⁾ 圖 9에 표시한 바와 같이 核 生成과 結晶成長速度를 基準으로 하여 작성한 Cu의 TTT 및 CCT 曲線을 圖 10에 나타내었다. 그러나 核生成速度, 成長速度 및 過冷液體의 粘性에 대한 實驗值가 極히 적다. 따라서 우수한 實驗結果가 많이 發表되어 축적되기를 바라마지 않는다.

Boettinger¹⁵³⁾은 Pd-Cu₆-Si₁₇ 合金의 一方向 凝固實驗한 結果, 凝固速度가 增加되면 樹枝狀→ Coupled 共晶 - 非晶質組織으로 變化한다고 發表하였다. 即 凝固速度 2.5 × 10⁻³ m/s에서 共晶界面이 非晶質로 變化하였다.

이러한 사실은 非晶質이 형성됨으로 核生成이 抑制된 것이 아니라, 共晶界面에서의 原子移動이 溫度低下로 말미암아 抑制된 結果라고 생각한다.

11. 끝맺는 말

液體에서 형성되는 凝固組織은 超塑性 材料나 또는 粉末材料 뿐만 아니라, 모든 材料나 성질에 큰 영향을

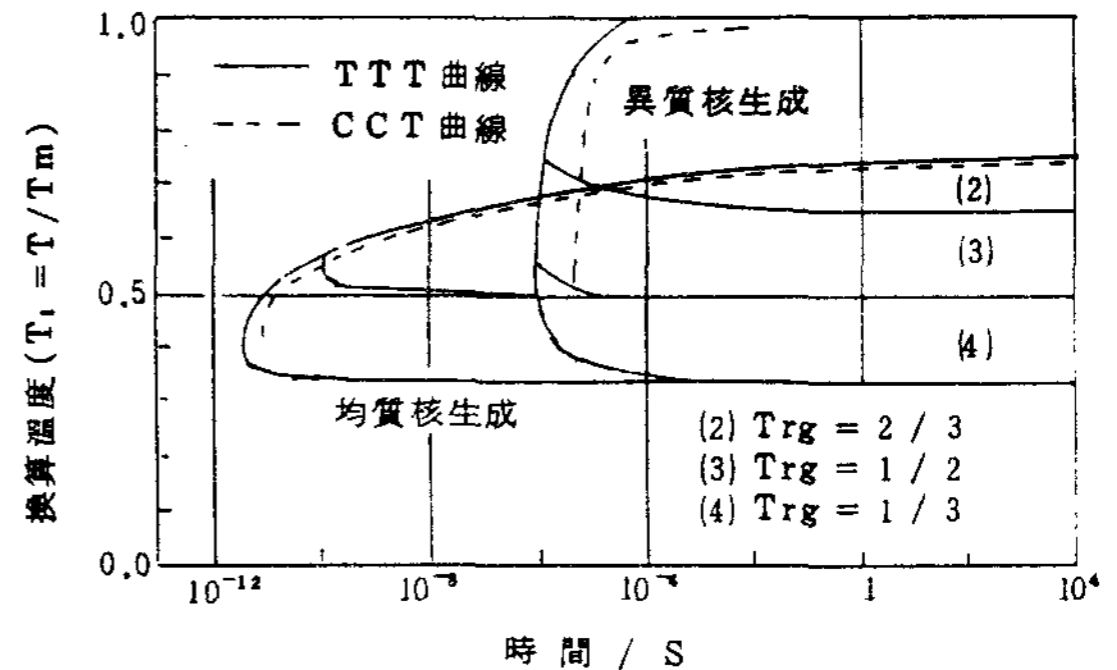


圖 10. 圖 9에 나타낸 均質核生成速度와 結晶成長速度에 대한 資料를 根據로 하고, 式 ⑩에 따라 計算한 相變態率에 대한 Cu의 TTT 및 CCT 曲線

미치는 요인으로, 最近에는 이 分野에 많은 關心을 가지게 되었다. 따라서 新材料의 개발 및 品質改良이 급속히 進전되고 있다. 例를 들면 大過冷液體 또는 非晶質固體로 부터의 結晶化를 이용한다면, 核生成溫度를 낮출 수 있고, 結晶成長速度가 매우 낮은 溫度에서 變化시킬 수 있는 最適條件을 찾을 수 있으며, 超微細한 結晶粒度和 溶質偏析이 적은 均一한 組織을 형성시킬 수 있다. 이와같이 研究에 있어서는 核生成과 成長이라는 概念을 기본적으로 應用하지 않을 수 없다. 따라서 過冷도와 나타나는 相, 그리고 각 相의 自由 energy의 變化 등등 기초적 研究은 不可缺의 문제라고 생각하며, 이 분야의 연구에 一層 더 發展있기를 기대하는 바이다.

끝으로 本 原稿를 작성하는데 여러가지 助言을 주신 京都大學工學部 新宮秀夫教授님께 깊은 감사를 드리는 바입니다.

(本 原稿는 日本金屬學會會報 第 22 條第 8 號(1983) P.745~754를 羅亨用이 번역한 것임)

參 考 文 獻

1. B. Vonnegut: J. Colloid Sci., 3 (1948), 563.
2. G.M. Pound and V.K. LaMar: J. Am. Chem. Soc., 74 (1952), 2323.
3. D. Turnbull: J. Chem. Phys., 20 (1952), 411.
4. Y. Miyazawa and G.M. Pound: J. Cryst. Growth., 23 (1974), 45.
5. D.H. Rasmussen and C.R. Lper, Jr.: Acta Met., 24 (1976), 117.
6. L. Bosio, R. Cortes and A. Defrain: J. Chem.

- Phys., 70 (1973), 357.
7. J.H. Perepezko and I.E. Anderson: Synthesis and Properties of Metastable Phases, Ed. by E.S. Machlin and I.J. Rowland, A Publication of the Metallurgical Society of AIME, Warrendale, (1980).
 8. J.H. Perepezko, I.E. Anderson and K.P. Cooper: Proc. of the 4th International Conf. on Rapidly Quenched Metals, Vol. 1, Ed. by T. Masumoto, The Japan Inst. of Met., (1982), 107.
 9. J. Fehling and E. Scheil: Z. Metallk., 54 (1962), 593.
 10. T.Z. Kattamis and M.C. Flemings: Trans. Met. Soc. AIME, 236 (1966), 1523.
 11. K. Kobayashi and L.M. Hogan: Metals Forum, 1 (1978), 165.
 12. A.J. McLord and L.M. Hogan: Met. Trans., 9A (1978), 987.
 13. 小林紘二郎, L.M. Hogan, 新宮秀夫: 日本金屬學會講演概要, (1980. 10月), 410.
 14. R. Mehrabian, B.H. Kear and M. Cohen: Rapid Solidification Processing, Principles and Technology, Claitor's Pub., Reston, I, (1978), II, (1980).
 15. 増本 健, 深道和明: アモルフェス合金, アグネ, (1981)
 16. H. Herman: Ultrarapid Quenching of Liquid Alloys, Treaties on Materials Science and Technology, Vol. 20, Academic Press, New York, (1981).
 17. H. Jones: Rapid Solidification of Metals and Alloys, the Inst. of Metallurgists, Monograph No. 8, (1982).
 18. 新宮秀夫, 小林紘二郎: 輕金屬, 31 (1981), 491.
 19. R.T. Beyer and E.M. Ring: Liquid Metals, Chemistry and Physics, Ed. by S.Z. Beer, Deckker, New York, (1972), 431.
 20. G. Tammann and W. Hesse: Z. anorg. u. allg. Chem., 156 (1926), 245.
 21. H. Vogel: Phys. Z., 22 (1921), 645.
 22. G.S. Fulcher: J. Am. Ceram. Soc., 6 (1925), 339.
 23. M.F. Williams, R.F. Landel and J.D. Ferry: J. Am. Ceram. Soc., 77 (1955), 3701.
 24. 新宮秀夫, 尾崎良平: 日本金屬學會會報, 15 (1976), 171.
 25. 西 義武, 加山延太郎, 木内昭二, 鈴木謙爾, 増本 健: 日本金屬學會誌, 44 (1980), 1336.
 26. M. Volmer and A. Weber: Z. Phys. Chem., 119 (1925), 277.
 27. R. Becker and W. Doring: Ann. Phys., 24 (1935), 719.
 28. J. Lothe and G.M. Pound: J. Chem. Phys., 36 (1962), 2080; 45 (1966), 630; Phys. Rev., 182 (1969), 339. Nucleation, Ed. by A.C. Zetlemoyer, Deckker, New York, (1969), 109.
 29. 西岡一水: 日本物理學會誌, 30 (1975), 116, 515.
 30. J.W. Christian: The Theory of Transformations in Metals and Alloys, 2nd Ed., Pergamon Press, Oxford, (1975), Part 1, 418.
 31. D. Turnbull: Phase Transformation, Solid State Physics, Vol. 3, Ed. by F. Seitz, Academic Press, New York, (1956).
 32. D. Turnbull and J.C. Fisher: J. Chem. Phys., 17 (1949), 71.
 33. D. Turnbull: J. Appl. Phys., 21 (1950), 1022.
 34. D. Turnbull: Contemp. Phys., 10 (1969), 473.
 35. F. Spaepen: Acta Met., 22 (1975), 731.
 36. H. Fujita, K. Hashimoto and T. Tabata: Met. Sci. and Engg., 45 (1980), 221.
 37. B. Chalmers: Principles of Solidification, John Wiley and Sons., New York, (1964), 62.
 38. L. Bosio, A. Defrain and I. Epelboin: J. DePhys., 27 (1966), 61.
 39. J.H. Perepezko, C. Galaup and D.H. Rasmussen: Proc. of 3rd European Symp. on Material Science in Space, Grenoble, (1979), 375.
 40. J.H. Perepezko, D.H. Rasmussen, I.E. Anderson and C.R. Loper, Jr.: Proc. of Sheffield Int. Conf. on Solidification and Casting of Metals, Metal Society, London, (1979), 169.

41. J.H. Perepezko: Rapid Solidification Processing, Principles and Technology, II, Ed. by R. Mehrabian et al., Claitor's Pub., Reston, (1980), 56.
42. 紀本和男: 超微粒子, 固體物理特集號,(1975. 12月), 46.
43. K. Kimoto : 日本結晶成長學會誌, 6(1979), 122.
44. H. Sato and S. Shinozaki: Surf. Sci., 22 (1970), 229.
45. M.R. Hoare and P. Pal: J. Cryst. Growth, 17 (1972), 77.
46. S. Ino: J. Phys. Soc. Japan, 21 (1966), 346.
47. S. Ino and S. Ogawa: J. Phys. Soc. Japan, 22 (1967), 1365.
48. S. Ogawa and S. Ino: J. Vacuum Science and Technology, 6 (1969), 527.
49. 紀本和男: 日本結晶學會誌, 14(1972), 119.
50. K. Mihama and Y. Yasuda: J. Phys. Soc. Japan, 21 (1966), 1166.
51. K. Kimoto and I. Nishida: J. Phys. Soc. Japan, 22 (1967), 940.
52. K. Kimoto and I. Nishida: Jap. J. Appl. Phys., 6 (1967), 1047.
53. T. Hayashi, T. Ohno, S. Yatsuya and R. Uyeda: Jap. J. Appl. Phys., 16 (1977), 705.
54. K. Kimoto and I. Nishida: Jap. J. Appl. Phys., 16 (1977), 941.
55. K. Ueda: 應用物理, 44 (1975), 611.
56. J.G. Allpress and J.V. Sanders: Surf. Sci., 7 (1967), 1.
57. S. Ogawa, S. Ino, T. Kato and H. Ota: J. Phys. Soc. Japan, 21 (1966), 1963.
58. Y. Fukano: Jap. J. Appl. Phys., 13 (1974), 1001.
59. 深野泰茂: 日本金屬學會會報, 15(1976), 639.
60. G.L.F. Powell: J. Aust. Inst. Met., 10 (1965), 223.
61. A.J. McLeod and L.M. Hogan: J. Cryst. Growth, 8 (1971), 61.
62. S. Ino: J. Phys. Soc. Japan, 27 (1969), 941.
63. K. Kobayashi and L.M. Hogan: Philos. Mag. A, 40 (1979), 399.
64. T. Komoda: Jap. J. Appl. Phys., 7 (1968), 27.
65. 石田洋一: 文部省科學研究費總合研究B 「高分解能電子顯微鏡格子像による金屬組織の解析」報告書, (1982.3月)
66. 大橋徹郎, 淺野剛一: 「凝固理論と連續鑄造」, 日本金屬學會 세미나 텍스트, (1975), 1.
67. D. Turnbull and R. Vonnegut: Ind. Eng. Chem., 44 (1952), 1292.
68. G.A. Chadwick: Metals and Materials, 3 (1969), 77.
69. A. Cibula: J. Inst. Met., 76 (1949), 321.
70. A.V. Rama Rao and P.R. Khangaokar: Trans. Indian Inst. Met., Sep., (1970), 1.
71. W.A. Tiller and T. Takahashi: Acta Met., 17 (1969), 483.
72. L. Pauling: The Nature of the Chemical Bond, 3rd Ed. by Cornell Univ. Press, New York, (1963), 92.
73. B.E. Sundquist and L.F. Mondolfo: Trans. AIME, 221 (1961), 607.
74. P.B. Crosley, A.W. Douglas and L.F. Mondolfo: The Solidification of Metals, No. 110, ISI, London, 111 (1967), 10.
75. B.L. Bramfitt: Met. Trans., 1 (1970), 1987.
76. S. Hashimoto, K.F. Kobayashi and S. Miura: Z. Metallk., to be published.
77. I.G. Davies, J.M. Dennis and A. Hellawell, Met. Trans., 1 (1970), 275.
78. J.A. Marcantonio and L.F. Mondolfo: J. Inst. Met., 98 (1970), 23.
79. J. Cisse and G.F. Bolling: J. Cryst. Growth, 13/14 (1972), 777.
80. K. Asboll and N. Ryum: J. Inst. Met., 101 (1973), 212.
81. D.H. St. John and L.M. Hogan: J. Aust. Inst. Met., 22 (1977), 160.
82. L. Arnberg, L. Backerund and H. Klang: Met. Tech., 9 (Part 1) (1982), 7.
83. 橋本 敏: 日本金屬學會會報, 22(1983), 151.
84. J.H. Hollomon and D. Turnbull: A.I.M.E. Trans., 191 (1951), 803.

85. B.E. Sundquist and L.F. Mondolfo: TMS: AIME, 221 (1961), 157.
86. G.L.F. Powell and G.A. Colligan: Met. Trans., 2 (1971), 849.
87. K. Kobayashi, P.H. Shingu, H. Kanbara and R. Ozaki: Trans. JIM, 17 (1976), 545.
88. R.D. Doherty: Scripta Met., 12 (1978), 591.
89. R.T. Southin and G.A. Chadwick: Acta Met., 26 (1978), 223.
90. B. Cantor and R.D. Doherty: Acta Met., 27 (1979), 33.
91. D. Turnbull: Trans. AIME, 191 (1951), 661.
92. J. Frenkel: Kinetic Theory of Liquids, Dover Pub. Inc., New York, (1955), 193.
93. G.P. Ivantsov: Dokl. Akad. Nauk. USSR, 58 (1947), 567.
94. D.E. Temkin: Dokl. Akad. Nauk. USSR, 132 (1960), 1307.
95. G.F. Bolling and W.A. Tiller: J. Appl. Phys., 32 (1961), 2587.
96. G. Horvay and J.W. Cahn: Acta Met., 9 (1961), 695.
97. M.C. Flemings: Solidification Processing, McGraw-Hill, New York, (1974), 265.
98. R. Trivedi: Acta Met., 18 (1970), 287.
99. E.G. Holzmann: J. Appl. Phys., 41 (1970), 1460.
100. G.E. Nash and M.E. Glicksman: Acta Met., 22 (1974), 1283, 1291.
101. R. Trivedi and W.A. Tiller: Acta Met., 26 (1978), 671, 679.
102. W.W. Mullins and R.F. Sekerka: J. Appl. Phys., 34 (1963), 323; *ibid.*, 35 (1964), 444.
103. R.F. Sekerka: Crystal Growth, Ed. by P. Hartman, North Holland, (1973), 403.
104. J.S. Langer and H. Muller-Krumbhaar: J. Cryst. Growth, 42 (1977), 11.
105. J.S. Langer and H. Muller-Krumbhaar: Acta Met., 26 (1978), 1681, 1689, 1697; 29 (1981), 145.
106. R. Trivedi: J. Cryst. Growth, 47 (1979), 389.
107. S.R. Coriell and R.L. Parker: Crystal Growth, Ed. by H.S. Peiser, Pergamon, Oxford, (1967), 703.
108. J.S. Langer: Rev. Mod. Phys., 52 (1980), 1.
109. H. Honjo and Y. Sawada: J. Cryst. Growth, 58 (1982), 297.
110. J.B. Smith: J. Comput. Physics, 39 (1981), 112.
111. 鈴木秀次: 日本金属学会会報, 16 (1977), 566.
112. H. Suzuki: Dislocation Modelling of Physical Systems, Ed. by M.F. Ashby et al., Pergamon, Oxford, (1981), 400.
113. A. Hellawell: Metals and Materials, 1 (1967), 361.
114. D.J.S. Cooksey, D. Munson, M.P. Wilkinson and A. Hellawell: Philos. Mag., 10 (1964), 745.
115. W.A. Tiller: Liquid Metals and Solidification, ASM, Cleveland, (1958), 276.
116. C. Zener: Trans. AIME, 167 (1946), 550.
117. K.A. Jackson and J.D. Hunt: Trans. Met. Soc. AIME, 236 (1966), 1129.
118. P.H. Shingu: J. Appl. Phys., 50 (9), (1979), 5743.
119. R. Sellger and W. Loser: Crystal Research and Tech., 16 (1981), 1181.
120. A. Rosenberg and W.C. Winegard: Acta Met., 2 (1954), 342.
121. G.T. Orrok: Ph. D. Dissertation, Harvard Univ., (1958).
122. V.V. Nikonova and D.E. Temkin: Growth and Imperfections of Metallic Crystals, Ed. by D.E. Ovsienko, Consultants Bureau, New York, (1967), 43.
123. G.F.L. Powell, G.A. Colligan, V.A. Surprenant and A. Urquhart: Met. Trans., 8A (1977), 971.
124. K. Kobayashi and P.H. Shingu: Proc. of the International Conf. on Rapidly Quenched Metals, Vol. 1, Ed. by T. Masumoto et al., The Japan Inst. of Met., (1982), 103.
125. M.E. Glicksman, R.J. Schaefer and J.D. Ayers: Met. Trans., 7A (1976), 1747.
126. S.C. Huang and M.E. Glicksman: Acta Met., 29 (1981), 701, 717.

127. S.R. Coriell and D. Turnbull: *Acta Met.*, 30 (1982), 2135.
128. C. Lindenmeyer: Ph. D. Dissertation, Harvard Univ., (1959).
129. T. Fujioka: Ph. D. Dissertation, Carnegie-Mellon Univ., (1978).
130. A.W. Urguhart, G.A. Colligan and G.L.F. Powell: *Met. Trans.*, 8A (1977), 1291.
131. J.S. Langer: *Physico Chemical Hydrodynamics*, 1 (1980), 41.
132. E.S. Kucherenko: *Russian Metallurgy*, 2 (1978), 97.
133. J.W. Cahn: *Rapid Solidification Processing, Principles and Technologies, II*, Ed. by R. Mehrabian, et al., Claitor's Pub. Reston, (1980), 24.
134. J.C. Baker and J.W. Cahn: *Thermodynamics of Solidification*, ASM, Metals Park, Ohio, (1971), 23.
135. R.M. Jordan and J.D. Hunt: *Met. Trans.*, 2 (1971), 3401; 3 (1972), 1385.
136. H.E. Cline and J.D. Livingston: *Trans. Met. Soc. AIME*, 245 (1969), 1987.
137. 瀬古保次, 小林紘二郎, 新宮秀夫,: 日本金屬學會講演概要, (1982. 9月), 447.
138. T. Takahashi and W.A. Tiller: *Acta Met.*, 17 (1969), 643.
139. J.P. Hirth: *Met. Trans.*, 9A (1978), 401.
140. E. Bebenroth and E. Menzel: *Z. Metallk.*, 72 1 (1981), 534.
141. E. Menzel, H. Melle and H.B. Brillert: *Optik*, 46 (1976), 219.
142. E. Menzel: *Optik*, 8 (1951), 295.
143. L.L. Lacy, M.B. Robinson and T.J. Rathz: *J. Cryst. Growth*, 51 (1981), 47.
144. L.A. Tarshis, J.L. Walker and J.W. Rutter: *Met. Trans.*, 2 (1971), 2589.
145. J.L. Walker: Cited by B. Chalmers, *Principles of Solidification*, John Wiley and Sons, New York, (1964), 122.
146. K.A. Jackson, J.D. Hunt, D.R. Uhlmann and T.P. Seward III: *Trans. Met. Soc. AIME*, 234 (1966), 149.
147. W.A. Johnson and R.F. Mehl: *Trans. AIME*, 135 (1939), 416.
148. M. Avrami: *J. Chem. Phys.*, 7 (1939), 1103; 8 (1940), 212; 9 (1941), 177.
149. K.W. Mahin, K. Hanson and J.W. Morris, Jr.: *Computer Simulation for Materials Application*, Ed. by R.J. Arsenault et al., NBS, (1976), 31; *Acta Met.*, 28 (1980), 443.
150. 森 福孝, 三浦維四: 日本金屬學會誌, 46 (1982), 244 ; 47 (1983), 62.
151. D.R. Uhlmann: *J. Non-Cryst. Solids*, 7 (1972), 337.
152. H.A. Davies, J. Aucote and J.B. Hull: *Scripta Met.*, 8 (1974), 1179.
153. W.J. Boettinger, F.S. Biancaniello, G.M. Kalonji and J.W. Cahn: *Rapid Solidification Processing, Principles and Technologies, II*, Ed. by R. Mehrabian et al., Claitor's Pub. Reston, (1980), 50.