

# Electron Beam Floating Zone Melting에 의한 니오븀의 정련 및 단결정 성장에 관한 연구

최용삼\* · 박준섭 · 지응준 · 이강인\* · 윤우영\*\* · 백홍구

연세대학교 금속공학과

\*한국자원연구소 희유금속연구그룹

\*\*고려대학교 금속공학과

## Study on the Purification and Single Crystal Growth of Niobium Metal by Electron Beam Floating Zone Melting

Y. S. Choe\*, J. S. Kwak, E. J. Chi, K. Y. Lee\*,  
W. Y. Yoon\*\* and H. K. Haik

Department of Metallurgical Engineering, Yonsei University

\*Korea Institute of Geology, Mining and Materials.

Rear-earth Metal Research Group

\*\*Department of Metallurgical Engineering, Korea University

### 초 록

### Abstract

EBFZM(Electron Beam Floating Zone Melting)법을 이용하여 니오븀에서의 침입형불순물 정련기구, 단결정 성장기구 및 유동현상을 연구하였다. EBFZM은 산소와 질소의 제거에 효과적이었고, 탄소의 경우 유확산펌프에서의 Backstream으로 인하여 약간 증가하는 경향성을 보였다. 원소재에 집합조직이 존재하는 경우, EBFZM을 시행한 후의 결정성장 방위가 원소재의 집합조직과 일치하였으며, 이로부터 2차 재결정에 의한 단결정 성장기구를 제안하였다. 또한, 용융대의 유동현상을 연구하여 낮은 Prandtl수인 니오븀에서도 Marangoni대류가 존재하여 결정내부의 striation을 유발시키고 산소와 질소에 대한 정련효과를 증대시킴을 밝혔다.

The investigation has been carried out for purification, single crystal growth mechanism and convective phenomena in EBFZM of Nb metal. It is found that the EBFZM refined effectively oxygen and nitrogen, the interstitial impurities in Nb, but carbon was increased slightly by backstream of diffusion pump oil. The mechanism of single crystal growth associated with the second recrystallization in Nb was suggested from the relationship between texture of starting materials and the crystal growth in EBFZM. It was observed from the investigation of convection phenomena in molten zone that the

\*현재주소 : 동양물산기업주식회사 중앙기술연구소 재료연구실

Marangoni convection was dominant in molten zone, which caused the striation in Nb and increased the purification effect of oxygen and nitrogen.

## 1. 서 론

니오븀(Niobium)은, Type II 초전도체의 특성을 갖는 유일한 순금속이며 다른 금속원소와 A15 구조의 화합물을 형성하여 24K까지 초전도성을 나타내므로, 고주파 입자 가속기(high frequency particle accelerators)를 위한 superconducting cavity의 개발에 이용되고 있으며, 이러한 superconducting cavity의 경우, 낮은 온도에서 높은 열전도도를 얻기 위해서는 침입형 불순물인 탄소, 산소, 질소, 수소등의 농도가 매우 미량으로 존재하여야 함이 알려져 있다.<sup>1)</sup> 또한, 체심입방구조(body centered cubic)금속의 방사선유기결함(radiation induced defects), 반응기(reactor)의 고에너지 중성자 검출 등의 연구를 위한 고체물리학분야에서, 금속계 불순물은 수 ppm 이하, 비금속계 불순물은 1-2ppm이하인 초고순도 니오븀의 수요가 증가하고 있다.<sup>2)</sup> 이와 더불어 순금속 내의 미량의 불순물은 금속의 역학적 특성에도 큰 영향을 미치므로 니오븀과 같은 고용점금속의 고순도 단결정은 고용점체심입방구조 금속의 역학적 특성과 악을 위한 기초연구에도 이용되고 있다.<sup>3)</sup>

이러한 고용점금속을 고순도화 또는 초고순도화하기 위한 공정으로 EBFZM(Electron Beam Floation Zone Melting : 전자선 부유대용융)법이 매우 적합한 것으로 알려져 있다. 이는 EBFZM이 전자선을 열원으로 사용하여, 고집적, 고효율의 에너지를 발생하므로 고용점금속의 용융에 적합하며, 표면장력에 의해 용융대가 유지되어 도가니가 없이 용융되는 공정이므로 도가니로부터의 오염이 없고, 진공용해로 인한 정련효과가 매우 우수하기 때문이다. 또한 EBFZM은 정련과 단결정성장을 동시에 가능하게 하는 특징을 갖는데, 일반적으로 1회의 용융대 통과로 단결정 성장이 용이하게 이루어지는 것으로 알려져 있다.<sup>4)</sup> 한편, 정련과 결정성장시 수반되는 유동현상은 열전달 및 물질전달을 주도하여 성장결정의 조성과 결정성에 영향을 미치는데, 부유대 용융법에서는 자연대

류보다 Marangoni대류가 유동장을 주도하는 것으로 알려져 있다.<sup>18)</sup> 그러나, EBFZM법에 의한 불순물의 정련기구, 단결정성장기구 및 유동현상에 관한 연구는 매우 미흡한 실정이다.

이에 본 연구에서는 EBFZM장치를 이용하여, 니오븀의 고순도 단결정성장을 실시하고, 이에 수반되는 침입형 불순물의 거동 및 정련기구를 파악하고자 하였다. 또한 EBFZM의 조업변수에 따른 결정성장방위, 전위밀도등의 결정성평가를 행하여 EBFZM에 의해 제조된 단결정의 특성을 조사하였으며, 본 실험조건에서의 단결정성장기구를 제시하고자 하였다.

입력전력변화에 따른 용융대의 유동현상의 변화를 연구하여, 낮은 Prandtl수( $Pr=0.025$ ) 이어서 열확산에 의하여 열전달이 지배되는 니오븀소재의 용융대에서의 Marangoni대류의 존재와 Oscillatory mode로 천이를 확인하고자 하였으며, 표면주름의 관찰을 시도하여 Marangoni대류의 천이상태와의 관련을 연구하였다. 그리고, Marangoni대류가 정련에 미치는 영향을 파악하기 위한 성분분석을 실시하였다.

## 2. 실험 방법

니오븀 실험소재는 두 종류로 준비하였다. 열원이 동속도와 시편회전수 변화조건의 실험을 위해서는 Johnson Matthey Chemicals사의 순도 99.8%, 직경 6.8mm, 길이 250mm의 봉(棒)상의 니오븀 2개를 두께 4.6-4.8mm으로 냉간압연한 뒤, 직경 4.5, 4.4, 4.2, 4.0mm까지 신선기(伸線 : Wire drawing machine)로 가공하여 직경 4mm, 길이 150mm의 니오븀봉 8개를 준비하였고, 용융부통과회수와 입력전력 변화조건의 실험을 위해서는, Goodfellow사의 순도 99.9%, 직경 5.0mm, 길이 200mm의 니오븀봉 3개를 신선기로 가공하여, 직경 4.0mm 길이 150mm의 니오븀봉 6개를 마련하였다. 한편, 직경 4.0mm 니오븀소재의 신선가공으로 오염된 표면을 세척하고 표면 산화층을 제거하기위해,  $HCl : HNO_3 : HF=2 : 1 : 2$ 로 혼합한 용액과 아세톤으로 시편의 세척을 행하였다.

실험조건으로, 전자총이동속도는 하부시편의 회전없이 분당 1, 2, 3, 4mm속도로 변화시켰고, 용융부의 통과회수는 전자총이동속도 2mm/min에서 하부시편의 회전없이 1, 3, 5, 7pass로 변화시켰다. 용융전력은

가속전압 4kV에서 방출전류 72-73mA로 하여 용융대를 안정하게 형성시켰으며, 진공 용기내 진공도는  $(1.5\sim 5) \times 10^{-6}$  Torr 정도로 나타났다. 또한, Nb-0.3 wt%Mo 소재에 결정성장속도 2mm/min, 결정성장길이 20mm, 가속전압 4kV에서의 방출전류를 각각 67, 69, 71, 73, 76, 79mA로 변화시켜, 입력전력증가에 따른 Marangoni수의 변화로 인한 부유대의 유동현상을 연구하였다. 이와 더불어, RGA(residual gas analyzer)를 설치하고 진공용기내의 침입형불순물의 잔량을 분석하여 EBFZM에 의한 정련기구를 파악하고자 하였다.

본 연구의 EBFZM에서 얻어진 결정들은 시료의 오염을 방지하기 위해, 성분분석 전까지 진공 배기된 석영관내에서 보관되었고, 탄소의 경우 LECO사의 CS-244장치와 산소, 질소의 경우 LECO사의 TC-436 장치를 이용하여 성분분석을 하였으며, 성분분석을 위한 시료 전처리 과정으로서, 절단된 니오븀을 60% 질산:50% 불산=1:1 혼합용액에서 10초간 산세(酸洗)수세(水洗), 그리고 Aceton에서 초음파세척 후 건조의 과정을 거쳤다. 원소재의 성분분석을 위해서는 시료결정의 끝부분을 절단하여 상기와 동일하게 성분분석을 하였다. 단결정성장의 확인은 성장결정 표면의 Macro etching, 성장결정의 종단면과 횡단면의 조직관찰, Back-reflection Laue pattern을 통하여 이루어졌다.

### 3. 결과 및 고찰

#### EBFZM에서의 정련

Fig. 1에 전자총 이동속도에 따른 니오븀내의 탄소,

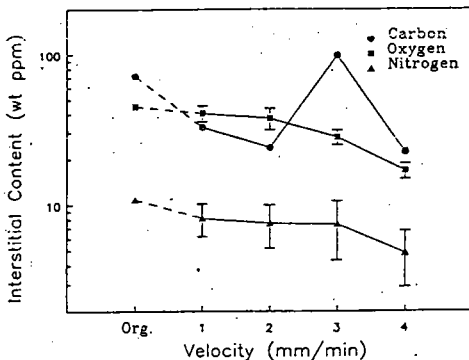


Fig. 1. Interstitial impurity contents in Nb as a function of the growth rate

산소, 질소의 농도의 평균과 표준편차를 나타내었다. 탄소는 원소재농도가 71.9ppm이었으나, 4mm/min 조건에서 22.4ppm, 3mm/min조건에서 98.0ppm, 2mm/min 조건에서 23.9ppm, 1mm/min조건에서 32.6ppm으로, 3mm/min조건에서의 결과를 제외하면, 전자총이동속도가 감소할수록 탄소의 농도는 다소 증가하는 경향을 보였으며, 원소재 중의 탄소가 55~69% 제거된 것으로 나타났다. 산소는 원소재농도 44.9ppm에 대하여 정련된 소재의 산소는 4mm/min조건에서 16.8ppm, 3mm/min조건에서 28.0ppm, 2mm/min조건에서 37.4ppm, 1mm/min조건에서 40.4ppm으로, 전자총이동속도가 감소할수록 산소의 농도는 오히려 증가하는 경향을 보였으며, 원소재 중의 산소가 10~63% 제거된 것으로 나타났다. 질소는 원소재의 농도 17.9ppm에 대하여 정련된 결정의 질소는 4mm/min조건에서 4.8ppm, 3mm/min조건에서 7.5ppm, 2mm/min조건에서 7.6ppm, 1mm/min조건에서 8.2ppm으로, 전자총 이동속도가 감소할수록 질소의 농도는 약간 증가하는 경향을 보였으며, 원소재 중의 질소가 54~73% 제거된 것으로 나타났다.

Fig. 2에 용융대 통과회수에 따른 니오븀내의 탄소, 산소, 질소의 성분분석결과와 농도의 평균과 표준편차를 나타내었다. 탄소는 원소재의 농도 41.8ppm에 대하여, 1pass 조건에서 45.2ppm, 3pass 조건에서 67.6ppm, 5pass 조건에서 96.4ppm으로, 용융대 통과회수의 증가에 따라 정련된 결정내의 탄소 농도는 증가하였으며, 5pass의 경우, 원소재 중의 탄소함량보다 2.1배까지 증가한 것으로 나타났다. 산소는 원소재농도 208.7ppm에 대하여 1pass 조건에서 33.7ppm, 3pass 조건에서 28.3ppm, 5pass 조건에서 26.0ppm

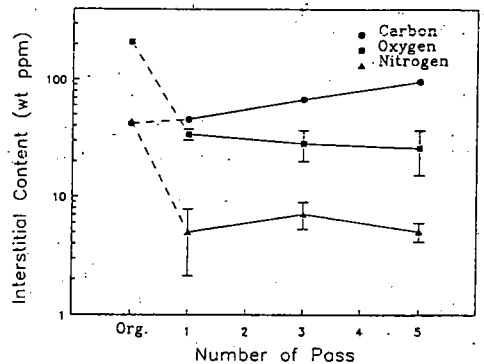


Fig. 2. Interstitial impurity contents in Nb as a function of the number of passes

으로 용융대 통과회수의 증가에 따라 산소농도는 약간씩 감소하였으며, 원소재의 산소농도가 상당히 높았음에도 원소재 중의 산소가 84~88% 제거된 것으로 나타났다. 질소는 원소재의 농도 44ppm에 대하여 1pass 조건에서 5.0ppm으로 가장 낮은 농도를 보였으며, 3pass 조건에서 7.1ppm, 5pass 조건에서는 5.1ppm 이었고, 원소재 중의 질소가 84~89% 제거된 것으로 나타났다.

Fig. 3에 정련된 니오븀결정에서 각 용융대 통과회수에 따른 탄소, 산소, 질소의 길이방향의 농도분포를 나타내었다. 산소의 길이방향의 농도분포는 비교적 균일하였으나, 3pass와 5pass의 끝부분에서 급격한 상승을 보였고, 질소의 길이방향의 농도분포는 용융대 통과회수의 증가에도 거의 균일하게 나타났다. 한편, 산소의 경우, Fig. 3에서 정련된 결정의 처음과 중간위치만을 고려할 때, 용융대 통과회수 증가에 따라 산소의 제거도 증가한 것으로 보이나, 각 pass에서의 평균을

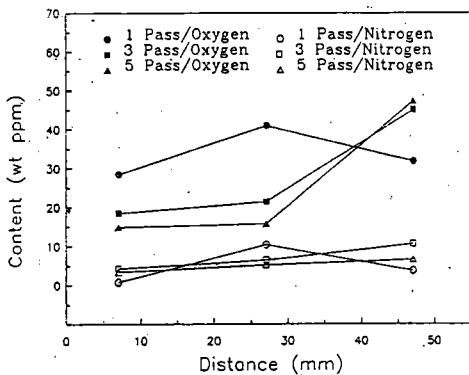


Fig. 3. Interstitial impurity contents along a Nb rod as a function of the number of passes

고려한 Fig. 3에서는 끝부분에서의 농도 증가로 인하여, 용융대 통과회수 증가에 따른 정련효과가 없는 것으로 나타나게 된다.

위의 결과로부터, 본 연구에서는 EBFZM의 침입형의 정련기구를 현상론적으로 고찰하였으며, 경우에 따라서는 열역학적 평형상태를 가정하여 정성적인 고찰을 시도하였다. Schulze<sup>6)</sup>에 의해 정리된 고온( $T > 200K$ ) 진공상태의 니오븀과 침입형 원소들간의 거동에 대한 개략도를 Fig.4에 나타내었다. 원소재내의 침입형 원소는 원소재 생산단계에서 혼입된 것 이외에도 EBFZM조업시에도 유입될 수 있는데, 탄소의 공급원은 주로 진공 그리스와 로터리 펌프, 유확산 펌프로부터의 Backstream현상에 의해 발생하는 Hydrocarbon과 CO gas이고, 산소의 공급원은 진공용기내의 O<sub>2</sub> gas와 H<sub>2</sub>O이며, 질소의 공급원은 진공용기내의 N<sub>2</sub> gas이다. 한편, 탄소의 제거는 CO gas에 의해 이루어지고, 산소의 제거는 NbO, NbO<sub>2</sub> 산화물의 증발과 CO gas에 의해 이루어지고, 질소의 제거는 N<sub>2</sub> gas에 의해 이루어짐을 알 수 있다.

본 연구에서 전자총의 이동속도가 빠를수록 탄소의 농도는 약간 감소하였다. 또한 Fig. 2의 용융대 통과회수에 대한 탄소, 산소, 질소의 분포에서 용융대 통과회수의 증가와 함께 탄소의 농도도 증가하였다. 이러한 경향은 주위분위기로부터의 탄소재유입 때문이라고 판단된다. 그 이유는 유확산 펌프를 사용하여 진공 배기하며 정련하였으므로, 펌프로부터의 Backstream에 의하여 Hydrocarbon화합물이 혼입되어, 진공 챔버내에는 RGA에 의한 잔류가스 분석결과와 같이 H<sub>2</sub>O와 N<sub>2</sub>, CO가 주로 존재하며, CO gas로 부터 탄

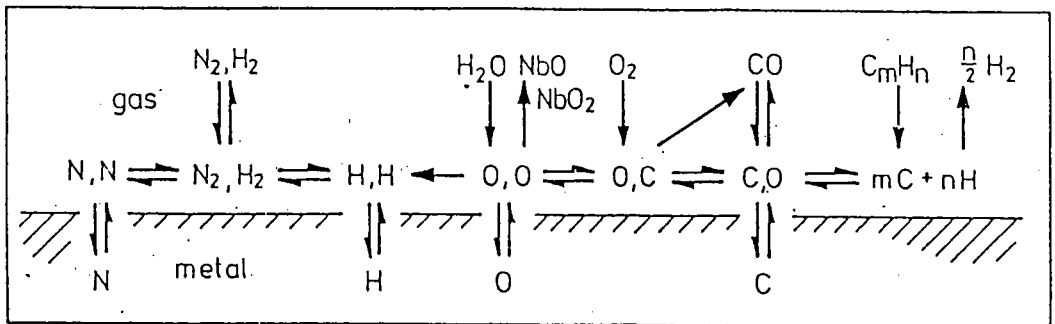


Fig. 4. Equilibrium, steady-state, deoxidation, carburization and decarburization reactions between Nb and H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO, C<sub>m</sub>H<sub>n</sub> containing vacuum, T>2000K

소가 니오븀으로 재유입되었다고 생각할 수 있기 때문이다. 이는 Turbomolecular 펌프를 사용하여 진공 배기한 후 EBFZM법으로 Mo를 정련하였을 때, RGA에 의한 잔류가스 분석결과 H<sub>2</sub>, He, H<sub>2</sub>O가 주로 존재하였고, 전자총 속도가 느릴수록 탄소의 농도가 감소하였다는 결과로부터 확실하게 알 수 있었다.<sup>7)</sup>

Kimura et al<sup>8)</sup>은 니오븀의 Electron beam melting에서 산소/탄소의 비가 4~5일때, 탄소의 제거가 효과적이었다고 하였으나, Reed<sup>9)</sup>는 니오븀의 EBFZM에서 산소/탄소의 비가 2이상일때, 탄소의 제거가 잘 이루어진다고 하였으며, Glebovsky et al<sup>10, 11)</sup>은 탄소의 제거에 있어서 산소/탄소의 비보다는 산소와 탄소의 초기농도차가 중요하며, EBFZM에서 니오븀내의 산소의 농도가 60~150ppm의 임계농도범위일 때, 탄소의 제거가 가장 효과적이라고 하였다. 본 연구에서는 Fig. 2의 용융대통과회수에 따른 탄소, 산소, 질소의 분포에서, 탄소의 초기농도가 41.8ppm이고 산소의 초기농도가 208.7ppm으로 위의 Kimura et al<sup>8)</sup>와 Reed<sup>9)</sup>의 조건을 만족시키고, Glebovsky et al<sup>10, 11)</sup>이 제안한 바와 같이 산소와 탄소의 초기농도차가 충분히 컸으나, 1pass 후 탄소의 제거는 이루어지지 않았고, 오히려 탄소의 농도가 증가하는 경향을 보였다. 이에 대한 원인은 1pass 후 산소의 농도가 급격히 감소하여, 니오븀내의 산소/탄소의 비가 Kimura 등과 Reed가 제시한 비보다 작게 되고, Glebovsky 등이 제시한 산소의 임계농도범위를 벗어났기 때문에, 탄소의 정련은 진행되지 않는 상태에서 전술한 바와 같이 진공용기내로 유확산 펌프의 Backstream에 의해 혼입된 CO gas로부터 니오븀으로 탄소의 재유입이 일어났기 때문인 것으로 생각된다. 또한 Allen<sup>12)</sup>에 의하면 고융점내열금속(Refractory metal)의 경우 용융표면은 230~2300 monolayers/s의 증발금속층에 둘러싸여 있으나 주위의 5×10<sup>-6</sup> Torr의 진공도에서 표면충돌정도는 약 2monolayers/s 정도에 지나지 않으므로 용융표면과 잔류가스의 반응은 거의 이루어지지 못한다고 하였으며, Reed<sup>9)</sup>는 Allen<sup>12)</sup>의 결과를 EBFZM에 적용하여, 용융대의 표면에서는 고융점금속의 높은 증기압으로 인한 증발에 의해 생기는 얇은 막이 있어 진공 중의 잔류가스와 용융대의 반응을 막는 효과가 있으므로 잔류가스와의 반응이 거의 어렵지만, 용융대 주위의 가열된 고상소재의 표면

에서는 위와 같은 막이 없으므로 잔류 가스들이 소재와 반응을 일으킨다고 하였다. 따라서 Fig. 2에서 1pass 후 탄소의 정련효과가 나타나지 않은 이유는, 용융대에서는 CO gas의 형성으로 탄소가 제거되나, 용융대 근처의 고온의 고상표면은 주위의 CO gas와의 반응을 일으켜 탄소가 재유입되어 정련효과를 상쇄시킨 것으로 생각된다. 한편, 본 연구에서의 Fig. 3에 나타난 결과로는, 탄소의 제거조건에 있어서 Kimura et al<sup>8)</sup>, Reed<sup>9)</sup>, Glebovsky et al<sup>10, 11)</sup>가 제시한 조건들 중에서 어느 것이 더 타당성을 갖는가에 대한 평가는 곤란하였다.

산소는 O<sub>2</sub>의 형태로 제거되지는 못하고 CO gas나, 휘발성인 Metal-suboxide의 증발을 통하여 제거되는 것으로 알려져 있다. Ono et al<sup>13)</sup>은 특히 본 연구의 니오븀에서는 Nb-suboxide의 우수한 휘발성으로 인해 짧은 용융시간(약 수분간)에도 산소의 제거는 신속하게 진행된다고 하였다. 그러나, 본 연구에서는 용융시간과 산소의 제거가 비례하지 않았다. 이 이유는 니오븀은 NbO, NbO<sub>2</sub>로서 휘발이 잘 일어나는 것으로 알려져 있으나<sup>14)</sup> RGA에 의한 잔류가스분석결과, 본 연구의 진공용기의 잔류가스에는 H<sub>2</sub>O, CO gas 등이 존재하였으므로 이로부터 산소가 니오븀의 가열된 고상으로 재유입되어, 용융대에서 Metal-suboxide로 제거되는 산소의 양을 상쇄시키거나, 오히려 재유입되는 산소의 양이 더 많기 때문인 것으로 생각된다.

질소는 N<sub>2</sub>의 형태로 제거되는 것으로 알려져 있다. 한편, 액상 니오븀내의 질소의 용해도는 다음 식으로 표시된다.<sup>15)</sup>

$$\log C_N = 1/2 \log P_{N_2} + 0.28$$

(P<sub>N<sub>2</sub></sub> in mbar, C<sub>N</sub> in at. %, <15 at. % N, 2530°C)

위의 식을 본 연구에 적용하여 진공용기내의 질소 분압에 따른 액상 니오븀내의 질소 용해도를 계산한 결과, 질소 분압이 10<sup>-6</sup> Torr일 경우, 질소의 용해도는 2.41wt. ppm(16.5at. ppm)이고, 질소 분압이 10<sup>-7</sup> Torr일 경우, 질소의 용해도는 0.7wt. ppm(5.2at. ppm)였다.

또한 고상의 니오븀내의 질소의 용해도는 다음 식으로 표현된다.<sup>15)</sup>

$$\log C_N = 1/2 \log P_{N_2} - 3.1 + 9300/T$$

(P<sub>N<sub>2</sub></sub> in mbar, C<sub>N</sub> at. %, 1500~2200°C)

질소의 분압을  $10^{-6}$ Torr로 가정하면, 니오븀내의 질소의 고용도는, 1500°C에서는 16 wt. ppm, 2000°C에서는 4.5wt. ppm, 2200°C에서는 0.17wt. ppm임을 알 수 있다. 따라서 본 연구에서 나타난 니오븀의 높은 정련효과는 위에서 평형 열역학 자료에서 고찰한 바와 같이 Superheating된 니오븀 melt내의 매우 낮은 질소 용해도에 기인한다고 판단된다. 또한, 본 연구의 Fig. 1, 2, 3에서처럼 니오븀내의 질소가 액상의 용해도 0.7-2.41wt. ppm보다 많은 4-8wt. ppm이 존재하게 된 이유는, 본 실험의 정련반응은 엄밀한 의미의 평형상태가 아니며, 용융대에서는 과포화된 질소의 방출이 활발히 일어나지만, 1500°C와 2000°C 정도로 가열된 고상에서는 질소의 고용량이 증가하므로 주위 분위기의  $N_2$  gas로부터 용융대 근처의 고상으로 질소가 재유입되었기 때문인 것으로 생각된다.

위의 실험결과로부터, EBFZM에서 침입형 불순물의 효과적인 정련을 위해서는 진공용기 내의 분위기로 부터 불순물의 혼입 또는 재유입을 방지하여야 하므로 초고진공 배기계를 사용하여 진공도를 개선해야 할 것으로 판단된다.

### EBFZM에 의한 니오븀의 단결정성장

본 연구의 모든 실험조건에서 니오븀은 별도의 seed없이 단결정으로 성장하였으며, 이로부터 본 실험 조건의 결정성장속도와 회전속도, 용융대 통과회수 범위내에서는 각각의 실험변수와 무관하게 EBFZM에 의하여 니오븀이 단결정으로 성장한 것을 알 수 있었다. EBFZM에 의해 성장된 결정부분은, 결정립계가 관찰되지 않아, 단결정인 것으로 확인되었으며, EBFZM이 시작된 부분의 하부와 최종적으로 응고된 부분의 상부에는 2차 재결정에 따른 결정립 성장이 관찰되었다. 한편, 니오븀의 Macro etching후 단결정성장이 이루어진 부분의 표면에서는 성장방향에 평행하게 광택을 갖는 띠와 광택이 덜한 띠가 번갈아 나타났는데, 이러한 띠의 존재는 봉상(棒狀) 단결정의 Macro etching시에 나타나는 특징이며, 표면의 결정방위와 관계가 있는 것으로 보고된 바 있다.<sup>16)</sup> 니오븀 단결정의 최종응고부분의 종단면 Macro etching사진을 Photo. 1에 나타내었다. Photo. 1에서, 니오븀의 응고계면은 관찰되지 않았고, 최종 응고부분인 용융

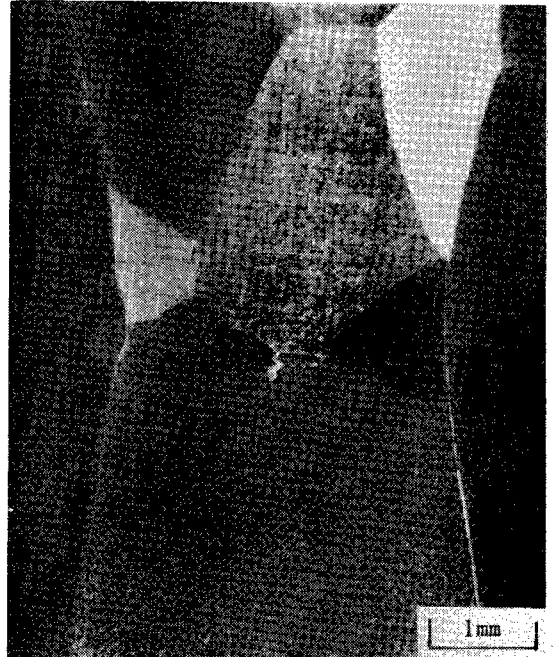


Photo. 1. Section of molten zone of Nb crystals grown by EBFZM Growth Rate:4mm/min, Rotation Speen:8rpm

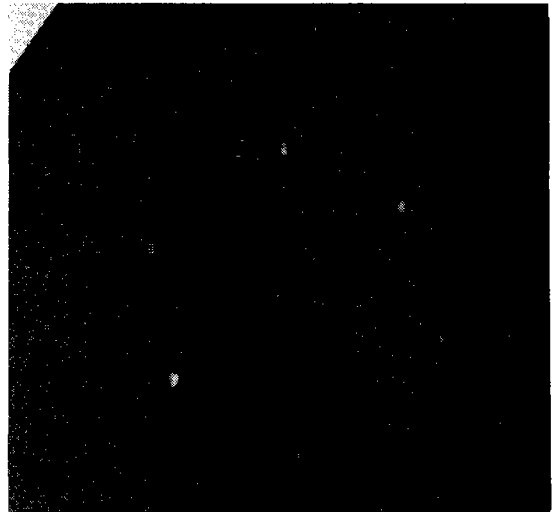


Fig. 5. Nb single crystal (growth rate:2mm/min, 3 zone pass) diffraction spots of back-reflection Laue Pattern

대의 상부에서는 조대한 다결정립이 관찰되었으며, 용융대의 하부에서는 단일 결정립이 관찰되어, 단결정성장이 이루어진 것을 확인할 수 있었다. 니오븀의 단결정성장은 Back-reflection Laue pattern으로도

Table. 1 Growth condition and orientation of niobium single crystals

Velocity (mm/min)	Rotation (rpm)	Zone Pass	Processing (Cold Work.)	Starting Material	I.D. No. of Specimen
1	0	1	Roll., W.D.	6.8 → 4.0 ϕ	1
2	0	1	Roll., W.D.	6.8 → 4.0 ϕ	2
3	0	1	Roll., W.D.	6.8 → 4.0 ϕ	3
4	0	1	Roll., W.D.	6.8 → 4.0 ϕ	4
4	4	1	Roll., W.D.	6.8 → 4.0 ϕ	5
4	8	1	Roll., W.D.	6.8 → 4.0 ϕ	6
4	12	1	Roll., W.D.	6.8 → 4.0 ϕ	7
4	16	1	Roll., W.D.	6.8 → 4.0 ϕ	8
2	0	1	W.D. 5→4.0ϕ	<011> Texture	9
2	0	3	W.D. 5→4.0ϕ	<011> Texture	10
2	0	5	W.D. 5→4.0ϕ	<011> Texture	11
2	0	7	W.D. 5→4.0ϕ	<011> Texture	12

\*Roll: Cold rolling, W, D: Wire-drawing

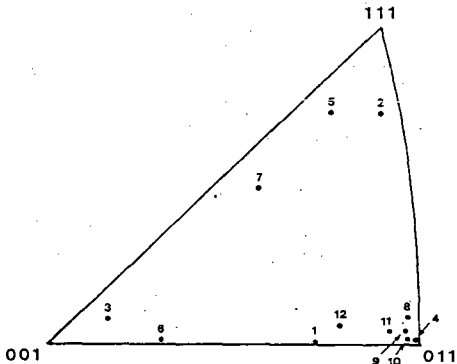


Fig. 6. Stereographic projection of axial orientations of Nb single crystals

확인되었는데, 성장된 결정의 하부와 상부의 Laue pattern은 동일한 Laue 반점의 분포를 보여, EBFZM에 의해 용융대가 통과한 전범위에 걸쳐 단결정성장이 이루어졌음을 재확인할 수 있었다.

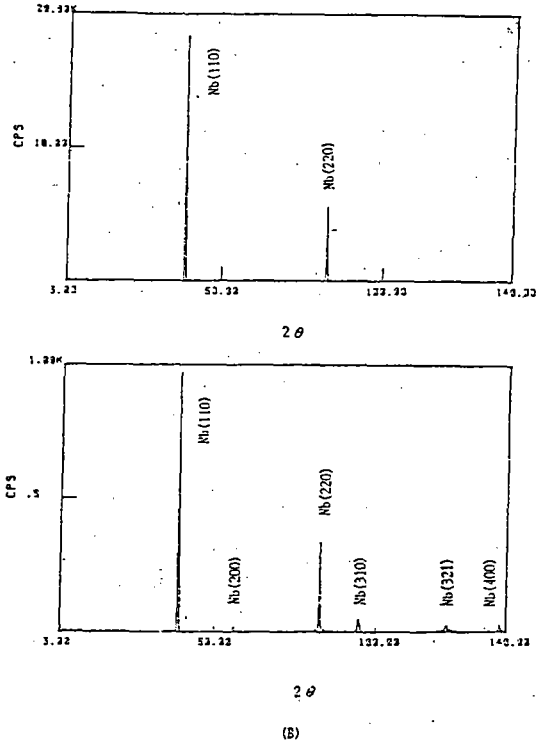


Fig. 7. X-ray diffraction pattern of Nb before EBFZM (a) 5mm ϕ Nb as received (b) 4mm ϕ Nb as wire-drawn

니오븀 단결정에 대해서 각 성장조건에 따라 Back-reflection Laue pattern을 관찰한 결과, 니오븀 단결정에서는 격자변형이나 아결정립이 없었으며, 이로부터, 본 실험의 결정성장조건내에서는 결정성장조건에 따라 Laue spot으로 감지될 정도의 격자변형이나, 결정내부결함은 발생하지 않은 것으로 사료된다. Fig. 5에 결정성장속도 2mm/min, Zone pass 수 3회의 조건에서 <001>방향에서 3° 편기되어 성장한 니오븀 단결정의 Laue Pattern을 위의 일례로 제시하였으며, 다른 결정성장조건에서의 Laue Spot의 양상도 Fig. 5와 동일하였다.

각 성장조건에 따른 결정성장방위를 Table 1, Fig. 6에 나타내었다. Table 1에는 결정성장조건과 시료를 구분하기 위한 번호를 표시하였으며, Fig. 6에서는 각 단결정의 성장방위를 Table 1에 나타낸 시료번호로 구분하여 Standard stereographic triangle에 표시하였다. 회절상의 분석을 위해서는 Greninger chart와 Wulff net를 사용하였다<sup>17)</sup>.

Fig 6의 Laue pattern의 분석 결과, 압연 및 신선

가공(伸線-wire drawing)을 거친 소재의 경우, 결정성장방향에 어떤 경향성이 존재하지 않았으나, 신선가공만으로 마련된 소재에서는 EFBZM에 의한 결정성장방위가 모두  $\langle 011 \rangle$  방향을 향하였으며, 편기된 범위는  $2^\circ \sim 9^\circ$  정도였다. 이러한  $\langle 011 \rangle$  성장의 원인을 조사하기 위하여 신선가공만을 거친 소재와 신선가공전의 원소재의 X선 회절분석을 행한 결과, Fig. 7 (a), (b)에 나타난 바와 같이, 원소재와 신선가공만을 거친 소재 모두  $\langle 011 \rangle$  방향의 집합조직을 갖는 것으로 나타났다. 이러한  $\langle 011 \rangle$  방향의 집합조직은, 원소재의 경우 니오븀과 같은 체심입방결정의 인발가공시 우선방향이  $\langle 011 \rangle$  이므로 원소재 제조과정중의 인발과정에서 도입되었고, 신선가공만을 거친 소재의 경우 신선과정에서 우선방향이 존재하게 된 것으로 판단된다. 한편, 원소재로 EBFZM을 행한 결과,  $\langle 011 \rangle$  방향으로 단결정이 성장된 것으로 나타났다. 따라서, EBFZM의 소재의 집합조직은 단결정성장시 결정성장방위를 주도하여 단결정의 성장방위가 집합조직의 우선방위와 동일하게 되는 것으로 생각된다.

한편, 본 연구에서는 Photo. 2에서 관찰된 바와 같이 시료소재에 2차 재결정이 발생하였는 바, 이러한 2차 재결정의 발생으로 집합조직의 방위와 단결정 성장방위가 차이를 보일 수도 있을 것이다. 그러나, 니오븀과 같은 체심입방구조의 고용점금속인 몰리브덴 선재의 2차 재결정기구를 연구한 Ohba<sup>(8)</sup>의 연구결과로부터 위의 가능성을 배제할 수 있다. Ohba<sup>(8)</sup>는 2000°C에서  $\langle 011 \rangle$  방향의 집합조직을 갖는 순도 99.5%의 몰리브덴을 소둔(annealing)한 결과, 1차 재결정 후에는  $\langle 011 \rangle$  방향이 주방위이고,  $\langle 023 \rangle$ - $\langle 012 \rangle$  방향이 부방위였으나, 2차 재결정 후에는  $\langle 023 \rangle$ ,  $\langle 135 \rangle$  방향이 주방위이고,  $\langle 011 \rangle$  방향은 부방위가 되어, 1차 재결정과 2차 재결정에서 결정들의 배향경향이 변하지만, 2300°C에서 국부적인 소둔(locally anneal)을 행한 결과,  $\langle 011 \rangle$  배향을 갖는 2차 재결정립들의 성장이 용이하게 일어났다고 하였으며, 이는 고온으로 인해, 1차 재결정된  $\langle 011 \rangle$  입계의 이동도(mobility)가 주변 입계의 기하학적인 배향형태와 무관하게 되는 사실에 기인한다고 하였다. 본 연구의 EBFZM에서는 용융대



Photo. 2. Macrostructures of longitudinal cross sections of the Nb single crystals at various growth rate (Solid arrows indicate the starting points of EBFZM, Circles represent the position of Laue pattern)



가 형성되기 전까지 시료소재에 용점 직하까지의 상당한 고온과 온도구배가 부과되므로, Ohba<sup>18)</sup>의 국부적인 고온 소둔조건에 의한 결과를 본 연구에 적용할 수 있다고 판단되며, 따라서, 전술한 바와 같이 2차 재결정의 발생으로 집합조직의 방위와 단결정성장 방위가 다르게 나타날 가능성은 배제할 수 있다고 생각된다.

한편, 압연과 신선가공된 소재에서의 결정성장방위가 다양하게 나타난 것은 6.8mm  $\phi$  원소재의 압연시 시편의 비틀림이 발생하였고, 압연의 가공도가 균일하지 못하여, 신선가공된 4mm  $\phi$  소재에 집합조직이 불균일하게 형성되었다는 사실에 기인한다고 생각된다. 그러므로, 위의 결과들로부터, EBFZM을 이용한 고온도 단결정 제조시 원소재의 소성가공상태는 단결정성장시 성장방위에 영향을 미치며, 소성가공을 제어함으로써 seed결정을 사용하지 않고 결정성장방위를 조절할 수 있을 것으로 예상되나, 이에 대해서는 더 많은 연구가 뒷받침되어야 할 것으로 판단된다. 현 단계에서는 인발, 신선가공을 이용하여 <011>방향으로의 결정성장이 가능하다고 할 수 있다.

일반적으로 EBFZM에서는, 전자선에 의한 급격한 온도구배와 도가니없이 이루어지는 공정으로 인해, seed나, selector, necking을 사용하는 다른 결정성장법과는 달리, 단결정 성장이 용이하게 이루어지는 것으로 알려져 있으나, 이에 대해 EBFZM에서의 응고계면의 안정성만 논의되었을 뿐, 단결정 성장기구에 대하여는 보고된 바 없다. 본 연구에서는 니오븀 성장결정의 조직관찰과 Back-reflection Laue pattern을 조사하여 EBFZM에 의한 순금속의 단결정성장기구를 제시하고자 하였다.

Photo. 2 (a), (b), (c), (d)에 각각 결정성장속도 1, 2, 3, 4mm/min에서 원소재의 다결정부와 단결정성이 개시된 부분의 종단면의 조직사진을 나타내었다. Photo. 2에서 수직방향의 화살표는 결정성장방향을 가리키며, 수평방향의 화살표( $\rightarrow\leftarrow$ )는 EBFZM에 의해 용융대의 형성이 시작되었던 부분의 하부 응고계면의 위치를 가리키고 있다. 즉, 수평방향의 화살표의 위쪽은 단결정으로 성장한 부분을, 아래쪽은 원소재 다결정부분을 나타내고 있다. 본 연구의 니오븀소재에서는 2차 재결정이 발생하였는데, Photo. 2로부터, 최초 용융대에서 원소재의 하단에 걸쳐, 용융대부근

에서는 단일의 결정립과 비교적 조대한 결정립이 관찰되었으며, 온도가 낮은 부분일수록 결정립의 크기는 감소하여, 원소재의 하단에서는 미세한 결정립이 관찰되었다. 용융대 직하의 원소재 부분의 단일 결정립의 크기는 결정성장속도가 증가함에 따라 감소하였다. 한편, 용융이 발생한 용융대와 용융되지 않은 용융대 직하의 원소재부분은 표면관찰로서 명확히 구분되었으나, 내부결정조직상으로는 구별되지 않았으며, 초기 응고계면의 흔적은 관찰되지 않았다. 또한 Photo. 2 (a), (b)에서 원( $\bigcirc$ )으로 표시한 지점의 Back-reflection Laue pattern으로 위의 두 부분의 결정방위를 확인한 결과, 동일한 결정방위를 갖는 것으로 나타났다.

위의 관찰된 결과를 바탕으로 하여 본실험의 EBFZM에서의 단결정성장기구를 아래에 서술하였다. EBFZM에서는 용융대 형성과정으로, 열원을 정지시킨 상태에서 입력전력을 점차로 상승시켜, 입력전력이 용융대를 형성하기에 충분하게 공급해 준 후, 시료소재와 결정지지대의 온도구배가 정상상태에 도달하게 되면, 용융대가 안정하게 형성되어, 이 때부터 열원을 상승시켜 EBFZM의 정련과 결정성장을 수행하게 된다. 또한 EBFZM에서 사용되는 시료소재는 순도가 높고, 인발의 소성가공을 받아 내부에 가공집합조직이 발달해 있으므로, 2차 재결정화의 진행이 용이하게 된다고 생각된다. 한편, 재결정화 속도는 온도가 높을수록 급격히 증가하므로, 용융대를 형성하기 위해 입력전력을 상승시키는 약 수분간에 걸쳐 전자선이 집중되는 지점에서부터 재결정이 급속히 일어나, 2차 재결정으로 결정립이 조대화되면서, 용융대가 형성되어지는 부분에는 Photo. 2에서 관찰된 단일결정립으로 성장하며, 시료소재의 온도가 상승하여 용융대가 형성되면, 이러한 단일결정립의 일부가 용융되고, 단일결정립의 용융되지 않은 부분이 seed역할을 하여, Photo. 2의 조직관찰과 Laue pattern으로 확인된 바와 같이 단일 결정립의 용융되지 않은 부분의 결정방위를 따라 용융대가 Epitaxial Growth하여 단결정으로 성장하는 것으로 생각된다.

Photo. 2에서 관찰된 단일 결정립생성의 원인은 다음의 사실에 기인한다고 생각된다. 일반적으로 strain-anneal법에서와 같이, 재결정으로 인한 결정립 성장으로 단결정을 성장시키기 위해서는 여러가지 조건이

충족되어야 한다. 그러나, Ohba<sup>18)</sup>은 99.95%의 몰리브덴선재의 2차 재결정실험에서 선재시편의 전체를 소둔할 경우, 결정립의 평균크기가 약간 증가하고, 단순한 1차 재결정집합조직의 생성으로 인해, 2차 재결정의 진행이 어려워지나, 적절한 온도구배의 국부적인 가열로 선재를 소둔하면, 온도가 가장 높은 지점이나, 그 근방에서 “단일의 우선적인 2차 재결정 핵생성 위치(single preferential site)”에서 하나의 2차 재결정이 발생하여, 다른 2차 재결정화된 결정립이 성장하기 전에, 단일 재결정립이 성장한다고 하였다. 그러므로 본 연구에서의 EBFZM에서는 입력전력이 증가하면서, 시료소재에 있어 Ohba<sup>18)</sup>가 제시한 온도구배가 만족되면서, Photo. 2와 같이 시료소재의 용융대근처에 단일 결정립이 발생한 것으로 판단된다.

### EBFZM에서의 Marangoni 대류

본 실험에서는 결정성장속도 2mm/min, 결정성장길이 20mm, 가속전압 4kV에서 방출전류(emission current)를 각각 67, 69, 71, 73, 76, 79mA로 증가시킨

조건에서 Nb-0.3wt% Mo소재의 EBFZM을 행하여, 입력전력증가에 따른 Marangoni수의 변화로 인한 부유대의 유동현상을 연구하였다.

Nb-0.3wt% Mo소재의 용융시 Mo foil의 용융은 니오븀의 용융대 형성과 동시에 이루어져, 용융된 Mo가 용융대에 섞여 들어가는 것이 관찰되었으며, 니오븀표면에 감은 Mo foil은 유체유동에 영향을 주지 않았다. Photo. 3에 성장조건에 따른 결정의 외관과 용융대의 종횡비(aspect ratio)를 나타내었다. 방출전류가 증가함에 따라 종횡비는 증가하였으며, 최초 용융부분의 표면이 아래로 치지는 정도도 증가하였다. 표면에 감겨져 있었던 Mo foil의 흔적은 전혀 나타나지 않아, 니오븀소재로의 합금화가 제대로 일어났음을 확인하였고, 최종응고부분에서는 응고수축으로 인한 수축공을 관찰할 수 있었다. 용융대내의 유체유동의 양상은 용융체의 불투명성으로 인해 관찰은 불가능하였으나, 표면 유동의 양상은 용접용 차광유리를 통한 육안관찰이 가능하였다. 방출전류가 73mA이상에서는 매우 복잡한 유동이 용융대의 상하부에서 서로 다른 양상으로 운동하는 것이 관찰되었으며, 하부

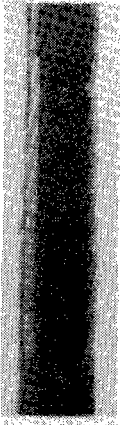

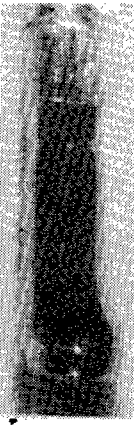



						
Emission current	(a) 67mA	(b) 69mA	(c) 71mA	(d) 73mA	(e) 76mA	(f) 79mA
Aspect ratio A=l/d	0.65	0.85	0.95	1.1	1.25	1.4

Photo. 3. Nb-0.3wt% Nb single crystal refined by electron beam floating zone melting (Accel Volt. :4kV, Growth Rate:2mm/min)

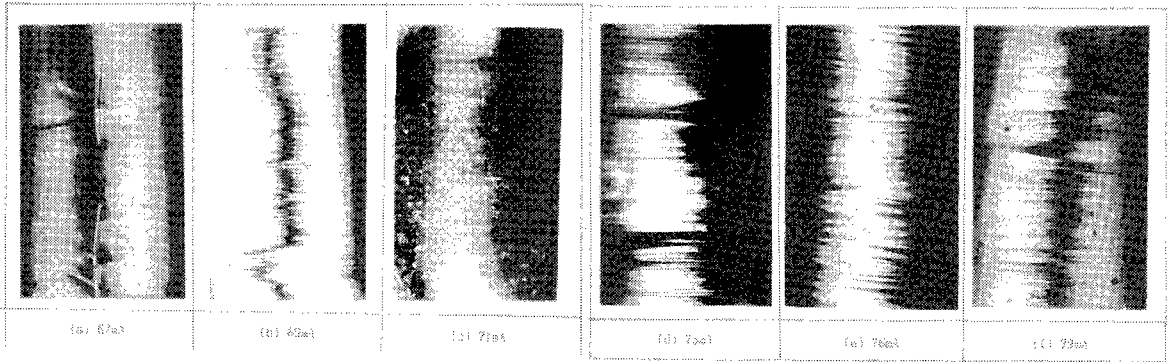


Photo. 4. Micrographs of the surface of zone melted specimens at various emission

대의 경우 운동하는 유체가 좌우로 불규칙하게 회전하는 것이 관찰되었다.

한편, 성장결정의 표면주름사진을, 시편 요철의 관찰을 용이하게 하는 Carl Zeiss사의 Axioplan의 DIC(differential interference contrast) mode를 이용하여, 62.5배로 촬영하였다(Photo. 4). Photo. 4(a)인 67mA조건에서는 표면의 주름이 없었고, (b)의 69, (c)의 71mA에서는 미약한 표면주름이 관찰되었으며, (d), (e), (f)의 73, 76, 79mA에서는 더욱 분명해진 표면주름이 관찰되었다. 표면주름의 요철(凹凸)의 정도를 정량적으로 구할 수는 없었으나, DIC mode현미경의 관찰로부터, 69, 71mA의 표면관찰에서 표면주름의 요철의 정도가 미세한 것으로 판단되며, 73, 76, 79mA에서는 전자보다는 표면주름의 요철의 정도가 심한 것으로 추정된다. 한편 69, 71, 73mA에서는 결정성장축에 수직인 주름만이 존재하였으나, 76, 79mA에서는 결정성장축에 수직인 주름이외에 왼쪽이나 오른쪽으로 치우치는 주름도 관찰되었다. 71mA에서의 표면주름이 69mA보다 미약하게 나타난 이유는, Photo. 3 (c)에서 관찰되는 바와 같이 결정아래부분이 블록해지면서 결정의 직경이 증가한 사실에 기인한다고 생각된다. 이는 동일한 용융전력이 공급될 경우, 결정의 직경이 증가하면 용융대의 유동이 안정화되기 때문이다.

본 실험의 Photo. 4에서 관찰된 표면주름의 발생요인을 가정하면, 첫째, 전자선 발생장치의 전기적 불안정으로 인한 용융전력의 미소변화, 둘째, 구동부 및 진공펌프 등 주변장치와 건물의 기계적 진동, 셋째, 진공챔버내의 압력변화, 넷째, 용융대에서의 비정상상

태의 자연대류의 존재, 다섯째, 주기적 변동상태나 비정상상태의 Marangoni대류의 존재 등을 들 수 있다. 그러나, 본 실험의 67mA조건에서는 표면주름이 발생하지 않았으므로 첫째, 둘째, 셋째 요인은 무시할 수 있고, 본 실험의  $Bo_{dyn}$  수와 결정성장방향으로부터, 넷째 요인도 무시할 수 있게 된다. 따라서, 본 연구에서 고찰한 바에 근거할 때, Photo. 4에서 표면주름의 원인은 정상상태의 Marangoni대류가 주기적 변동상태나 비정상상태의 Marangoni대류로 천이한 후 수반되는 온도변동, 유동형태와 자유표면변형등의 주기적 변동에 기인한다고 생각된다. 한편, Jurisch<sup>19)</sup>는 고융점금속의 용융대에서의 표면온도진동을 연구한 결과, 전자방출전류의 불안정성이나 가속전압의 일시적인 상승이 표면온도의 진동에는 영향을 주지 못하고, 표면온도진동은 주기적 변동하는 Marangoni대류와 직접적인 관계가 있다고 보고한 바 있으므로, 표면온도진동과 밀접한 관련이 있는 표면주름의 원인은 Marangoni대류에 기인한다는 본 실험의 고찰의 타당성을 뒷받침해주고 있다. 그러므로, 본 연구에서 Photo. 4의 표면주름은 정상상태의 Marangoni대류가 비정상상태 Marangoni대류로 천이함에 따라 발생하였다고 제시할 수 있으며, 이는 니오븀에서 처럼 작은 Prandtl수( $Pr=0.025$ )의 EBFZM에서도 Marangoni대류가 존재한다는 증거가 된다고 판단된다.

표면주름이 비정상상태 Marangoni대류에 기인한다고 볼 수 있는 또 다른 근거로 본 연구와 Jurisch<sup>19)</sup>의 연구결과와의 연계성을 들 수 있다. Jurisch는 입력전력의 변화시에 발생한 용융대 표면온도의 주기적 변동을 작은 Pr에서 Marangoni대류가 정상상태에서

비정상상태로 천이하는 증거로 제시하면서, 본 실험과 동일한 크기인 직경 4mm 니오븀결정에서 입력전력이 292W에서 293W로 증가할 때, 용융의 상태가 Marangoni 대류의 single-mode oscillation인 조화변동(harmonic fluctuation)에서 무질서한 변동(chaotic fluctuation)으로 천이한다고 하였다. Jurisch의 실험조건과 본 연구의 실험조건을 비교할 때, 본 실험의 가속전압 4kV, 방출전류 73mA 조건은 입력전력이 292W이므로 Jurisch의 연구의 조화변동 상태에 해당되며, Photo. 4 (d)의 결정성장축에 수직한 표면주름은 용융대가 Marangoni대류의 single-mode oscillation인 조화변동(harmonic fluctuation) 상태이었음을 나타낸다고 볼 수 있다. 한편, 방출전류 76, 79mA 조건은 입력전력 304, 316W이므로, 입력조건으로 판단할 때, 용융대가 Jurisch가 표현한 무질서한 변동(chaotic fluctuation) 상태이었다고 할 수 있으나, 표면주름사진으로 판단할 때 Photo. 4 (e), (f)의 좌우로 번갈아 경사진 표면주름의 주기성이 남아 있으므로 Chun<sup>5)</sup>의 연구의 Oscillatory flow의 multi-mode를 나타낸다고 볼 수 있다.

한편, Marangoni대류가 비정상상태로 천이할 경우, 용융대내의 불안정한 흐름특성으로 인해 용융대의 온도변동이 발생되고 성장된 결정에 조성적 불균일인 줄무늬(striation)등을 발생시켜, 결정의 질을 저하시킨다는 사실은 이미 전술한 바와 같다<sup>20)</sup>. 따라서, 이상의 연구결과를 종합할 때, 이러한 표면주름의 관찰로부터 성장결정의 용융대에서의 유체유동의 상태가 정상상태인지, 비정상상태인지를 추정할 수 있고, 이에 따른 결정 품질의 간접적인 평가가 가능할 것으로 생각된다.

또한, 본 연구에서는 방출전류 증가로 인한 입력전력의 증가가 정련효과에 미치는 영향에 대하여 고찰하였다. Fig. 7에 방출전류에 따른 결정들의 산소와 질소에 대하여 성분분석한 결과를 나타내었다. 산소의 경우 초기농도가 233ppm이었는데, 방출전류가 67mA에서 73mA로 증가함에 따라 81.1, 50.6, 37.1, 25.7ppm으로, 계속적인 농도의 감소를 보이다가 76, 79mA부터는 28.5, 32.8ppm으로 약간의 증가를 보였으며, 질소의 경우 초기농도가 66.9ppm이었는데, 방출전류의 증가에 따라 39.0, 38.9, 31.1, 28.7, 25.2, 17.4ppm으로, 꾸준한 농도의 감소를 보였다. 이러한 경향에 대

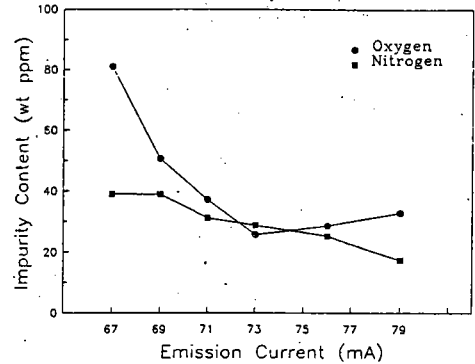


Fig. 8. Impurity contents as a function of the emission current

한 원인은 다음 두가지 요인으로 생각된다. 첫째, 용융전력의 상승으로 인한 정련효과로서, 용융전력이 상승하면 온도상승에 의해 불순물 증발의 구동력이 증가되고, 용융대의 표면적이 증가되어 정련효과가 증대된 것으로 생각된다. 둘째로, 입력전력이 증가함에 따라 용융대내의 유동이 정상상태의 Marangoni 대류에서 비정상상태의 Marangoni대류로 천이할 것으로 추정되는 바, 이와 같은 비정상상태의 유동이 불순물의 자유표면으로의 이동과 용융대내의 교반을 도와 불순물의 정련효과를 높인 것으로 생각된다. 즉, Patberg et al<sup>21)</sup>은 Marangoni대류가 기액계면에서 존재할 경우, 액상과 주위 기체간의 물질이동속도는 2배 정도 증가한다고 하였으나, 이 연구는 정상상태의 Marangoni대류만을 고려한 것으로 비정상상태의 Marangoni대류가 물질전달에 미치는 영향은 연구하지 않았는데, 본 연구의 정련효과가 Marangoni대류에 의해 주도된다면 Fig. 7의 결과는 비정상상태의 Marangoni대류가 정상상태의 Marangoni대류보다 우수한 정련효과를 나타낸다고 볼 수 있다. 그러나, 현재의 연구결과만으로는 어느 요인이 정련효과에 주도적이라고 단언할 수는 없고, 이에 대해 더 깊은 연구가 필요하다고 사료된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 고용점금속의 고순도 단결정 성장을 위한 EBFZM장치를 이용하여 니오븀과 EBFZM에서의 단결정성장과 유동현상을 연구하여 다음과 같은

결론을 얻었다.

1. EBFZM은 Nb의 침입형 불순물인 O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>의 제거에 효과적이었으며, C의 경우 주위 분위기로부터의 유입에 의하여 증가하는 경향성을 보였다. EBFZM에서는 정련효과가 진공용기내의 분위기와 밀접한 관련이 있으며, 정련효과를 증대시키기 위해서는 C의 오염을 방지하고 진공도를 개선하여야 한다.
2. EBFZM에 의해 본 연구범위의 모든 조건에서 Nb는 단결정으로 성장하였고, 본 실험조건의 Nb에 대해서는 2차 재결정에 의한 단결정 성장기구가 제시되었다.
3. 니오븀 원소재의 집합조직은 EBFZM의 결정성장방위와 일치하였고, 결정성장방위는 시료소재의 초기상태에 의해 주도되었다. 따라서, 원소재의 가공방법을 조절함에 따라 결정성장방위를 제어할 수 있을 것이다.
4. 낮은 Prandtl수 (=0.025)인 본 연구에서도 Marangoni대류가 존재하며, 입력전력이 증가함에 따라 Marangoni대류가 정상상태에서 여러 Oscillatory mode로 천이함을 확인하였으며, 결정표면주름과 Marangoni대류의 천이상태에 대한 연구를 통하여 표면주름과 Marangoni대류가 밀접한 관계에 있음을 제시하였고, 이러한 표면주름의 형태로부터, 결정내부의 striation을 예상할 수 있을 것으로 추정된다.

## 감사의 글

이 연구는 교육부의 신소재 연구비로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

## 참고 문헌

1. H. Padamsee, *J. Less-Common Metals* 139 (1988), 167
2. Klaus K. Schulze, *J. Metals* 33(1981), 33
3. W. G. Pfann, *Why Ultra-Pure Metals?*, in *Ultra-High-Purity Metals*, American Society for Metals, Reinhold Publishing Corp., (1962), 1
4. R. Bakish, *Electron Beam Refining*, in *Introduction To Electron Beam Technology*, John Wiley & Sons, New York, (1962), 184
5. Ch.-H. Chun, *Acta Astronautica* 6(1979), 1073
6. K. Schulze, O. Bach, D. Lupton, and F. Schreiber, *Purification of Niobium*, in *Proc. Int. Symp. Niobium*, H. Stuart, ed., AIME, New York, (1981), 163
7. Y. S. Choe et al., unpublished result
8. Hirozo Kimura, Yasuo Sasaki, and Shigeaki Uehara, *J. of Japan Inst. Metals* 29(1965), 924
9. R. E. Reed, *J. Vac. Sci. Technol.* 9(1972), 1413
10. V. G. Glebovsky and B. M. Shipilevsky, *J. Crystal Growth* 60(1982), 369
11. V. G. Glebovsky et al., *J. Crystal Growth* 74(1986), 529
12. B. C. Allen, *Trans., Metall. Soc. AIME*, 227 (1963), 1175
13. Katsutoshi Ono, *Metall. Rev. MMIJ* 4(1987), 50
14. Katsutoshi Ono and Joechiro Moriyama, *Metall. Trans. B*, 13B(1982), 241
15. E. Fromm, E. Gebhardt, *Gase und Kohlenstoff in Metallen* Springer-Verlag, Berlin, (1976), 465
16. E. Sanitsky, *Single Crystals of Platinum Metals in Physical Metallurgy of Platinum Metals*, MIR Publishers, Moscow, (1978), 86
17. B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction 2nd ed.*, Addison-Wesley Publishing, (1978)
18. Y. Ohba, *Acta Metall.* 34(1986), 1329
19. M. Jurisch, *J. Crystal Growth* 102(1990), 223
20. M. Jurish and W. Löser, *J. Crystal Growth* 102(1990), 214
21. W. B. Patbergh et al, *Chemical Engineering Science* 38(1983), 917