Journal of Korean Powder Metallurgy Institute
Vol. 6, No. 3, 1999

P M 리 뷰

입계 각짐 현상의 이론적 고찰

이성보 · 윤덕용
한국과학기술원 재료공학과 및 재료계면공학연구센터

Theoretical Review of Grain Boundary Faceting

Sung Bo Lee and Duk Yong Yoon
Department of Materials Science and Engineering and the Center for Interface Science and Engineering of Materials, Korea Advanced Institute of Science and Technology, Taejon 305-701, Korea

1. 서 론

표면 또는 입계면이 원래의 평균방위를 가지지 못하고 다수의 입계면으로 쪼개지는 것을 faceting이라 한다 (hill-and-valley structure). Faceting 구조가 안정할 수 있는 것은, faceting을 구성하는 각각의 입계면의 단위 면적 당의 에너지가 낮아, 이에 따른 감소가 표면적의 증가에 따른 전체 에너지의 증가를 상쇄할 수 있기 때문이다.

Faceting을 수반하는 표면 또는 입계의 구조전이는, 나중에 자세히 살펴보겠지만, 계(system)의 열처리 온도나 분위기에 따라 커다란 영향을 받는다. 온도가 증가하여 계면 entropy 효과가 커지면, 계면 에너지가 입계나 표면의 방위에 대해 등방적이 되어, 입계면이나 표면은 그 자체의 방위를 가진 채로 안정할 수 있으나, 온도가 감소하게 되면 계면 에너지가 상대적으로 이방적이 되어 입계면이나 표면은 그 자체로 안정하지 못하고 안정한 방위를 가지는 면으로 쪼개지게 된다(faceting). 분위기의 변화에 따른 용질원자의 개입(addition)이나 제거(removal)가 계면 에너지를 등방적 또는 이방적으로 만들 수 있고 따라서 faceting이 조장 또는 억제될 수 있다.

최근, 액상 내 고상입자의 계면구조가 고상입자의 성장에 영향을 미친다는 연구결과가 보고되고 있다.[1] WC-Co[1,2]와 NbC-Fe[3] 액상소결체의 경우, 고상입자의 모양이 각이 질 때, 즉, 고/액 계면에너지가 이방적이어서 원자적으로 singular하기 때문에 이차원 핵생성에 의해 입자성장이 일어나게 된다. 이때는 구동력을 받는 상대적으로 큰 몇몇 입자만이 성장하게 되어 비정상 입자성장이 일어난다. 고/액 계면 에너지가 등방적이어서, 고상입자의 모양이 둥근 경우에는 모든 입자들이 구동력을 받아 성장하기 때문에 정상 입자성장이 일어난다.[1] Ni 다결정체에서는 입계에너지가 이방적이어서 각이 져 있을 때에는 비정상 입자성장이 일어나나, 입계가 각이져 있지 않을 경우, 정상 입자성장이 일어난다.[4]

계면 에너지가 이방적이어서, 입자 평형모양이 각이 진 경우, 표면 구조가 규칙적이어서 소결 속도가 느릴 수가 있다. Ni이나 MgO가 각각 W[1,5]과 Al_2O_3[6]에 첨가되면, 표면구조를 불규칙적으로 만들어 결정입자의 모양이 구형에 가깝게 되고, 이러한 모양의 변화가 소결 속도를 향상시킬 수 있다.

이러한 연관성으로부터, 입계 또는 표면 faceting 상전이를 이해하는 것이 매우 중요함을 알 수 있다. 본 논문에서는 표면 faceting 상전이와, 이에 비해 상대적으로 덜 연구되어진 입계 faceting 상전이를 중심으로, 지금까지의 faceting에 대한 열역학적 고찰과 관찰결과를 정리하였다.

다음 장인 2장에서는 입계 faceting 상전이(faceting-defaceting 상전이)의 실험결과를 제시하고, 그 의미를 살펴 보았다. 입계 faceting 상전이는 지금까지 많이 연구된 표면 faceting 상전이와 열역학적 고찰을 많은 부분에서 공유하고 있는데, 3장에서는 이 부분(열역학적 고찰)을 다루겠다. 4장에서는 입계 faceting 상전이와 무관하게 Hart가 독자적으로 입계 상전이 이론을 전개하였는데, 이를 간단히 소개

하고, faceting 상전이와의 상호관계를 고찰하였다.

2. 입계 faceting 상전이의 실험적 관찰 (Observation of Grain Boundary Faceting-Defaceting Transition)

Henry 등[7]은 Ni 다결정체 입계를 조사한 결과, 1050°C(0.77 T_m: 여기서 T_m은 절대용융온도를 의미한다)에서 열처리 후 서냉하면, 입계 각짐 현상 (grain boundary faceting, 이하 입계 faceting)을 관찰한 반면, 급냉한 시편에서는 입계 faceting을 관찰할 수 없었다. 이러한 현상은 시편을 polishing 후 깊게 에칭(deep-etching)하여 노출된 입계면을 광학 현미경과 주사전자 현미경을 통하여 관찰함으로써 확인하였다. 800°C(0.62 T_m) 이상에서 열처리한 시편을 급냉한 경우에도 입계 faceting이 나타나지 않았다. 이들[7]은, 800°C 아래의 온도에서 열처리한 시편을 액체질소 온도에서 인장하게 되면 입계파괴가 일어나게 되는 것을 이용하여, 650°C(0.53 T_m)에서 등온 열처리한 일련의 시편(24 시간 미만에서 312 시간까지)을 입계파괴하여 노출 입계면을 관찰하였다. 노출된 입계면에서 미세한 줄무늬(striation)가 관찰되고 이러한 구조의 분율은 열처리 시간이 증가함에 따라 증가하는 경향을 보인다.[7] 300시간 열처리한 시편의 경우, 전체 노출 입계면에 대해 90% 가량이 이러한 입계 faceting을 나타낸다. 각진 입계면은, 줄무늬의 대칭성으로부터, 이러한 줄무늬가 접하고 있는 두 입자 중 한쪽 입자의 저지수면인 (100)과 (111)로 구성되어 있다고 제안하였다.[7] 40시간 이상 열처리한 결과, 뚜렷한 세 종류의 지수를 가지는 terrace와 step으로 이루어진 파괴면이 관찰된다.[7] Step의 높이는 0.1 μm에서 약 1 μm까지의 매우 큰 범위를 가진다. 분위기를 바꾸어, 수소나 불순한 Ar을 사용하면, 입계에서의 이러한 faceting이 관찰되지 않는다.[7]

Henry 등[7]은, 이러한 관찰사실로부터, 열처리 분위기에 존재하는 산소가 입계 faceting을 유발한다고 보았다. 그러나, 일련의 입계 faceting을 보여주는 실험에 사용한 분위기가 어떤 것인가에 대해 구체적으로 언급하지 않았다. 이들이 입계 faceting을 보여주는 실험에서 사용한 분위기는 dry Ar으로 추정된다. 1959년의 Henry 등[7]의 이 결과는 입계 faceting 상전이를 직접적으로 관찰한 최초의 결과로 볼 수 있다.

Hsieh와 Balluffi[8]는 thin film bicrystal을 이용하여, 입계 faceting 상전이를 관찰하였다. Henry의 다결정체 실험과 달리, coincidence site lattice(이하, CSL) misorientation관계를 만족하는 하나의 입계를 heating stage가 있는 TEM을 이용하여 in situ로 입계 faceting 상전이를 관찰하였다. 그들은, Al에서 asymmetric tilt Σ 3 입계와 Σ 11 입계, 그리고 Au에서 asymmetric tilt Σ 11 입계를 관찰하였다. Al의 Σ 3 <111> tilt 입계는 0.54 T_m 아래의 온도에서 입계 faceting이 보이나, 그 이상의 온도에서는 입계 faceting이 관찰이 안 되는 것을 보여 주었다. 그리고 다시 시편의 온도를 낮추어 주면, 가역적으로 입계가 각이 지는 현상을 관찰하였다. 이러한 전이온도가 Al의 Σ 11 <110> 입계의 경우, 0.78 T_m과 0.96 T_m사이에서, 그리고 Au, Σ 3 <111> 입계에서는 0.89 T_m에서 형성되는 것을 발견하였다. 그리고 각이 진 입계의 면은 고밀도의 CSL point를 지나가는 것으로 설명하였다. 그러나, Hsieh와 Balluffi[8]의 미세조직을 자세히 관찰하여 보면, 이들[8]의 제안과 달리, 저온에서는 날카로운 경사를 가지는 각진 입계면을 보이지만 고온으로 갈수록 점점 평활해지면서 하나의 평활한 계면으로 전이하는 현상을 보여준다. 즉 온도에 따라 각진 입계면의 결정학적인 지수가 바뀐다는 것을 보여준다.

Lee 등[4]의 니켈 실험결과는 열처리 온도와 산소가 입계 faceting 상전이에 미치는 효과를 보여준다. Lee 등[4]은 Ni 270(순도: 99.97%)을 이용하여, 입계 faceting 상전이에 미치는 분위기의 영향를 살펴보기 위하여, 탄소 분위기에서 열처리한 시편(이하, 침탄시편)과 진공에서 열처리(진공도: 10^{-5} Torr)한 시편(이하, 진공시편)의 입계 형상을 비교하였다. 온도변화 효과를 살펴보기 위하여, 0.55 T_m에서 0.95 T_m 사이의 온도범위에서 등온 열처리하였다.

진공시편에서는 0.6 T_m(763(C)과 0.95 T_m(1365°C)의 두 온도를 택하여 입계형상을 관찰하였다. 열처리 시간은 각각 7분과 1분이었다. 투과 전자현미경 관찰 결과, 0.6 T_m과 0.95 T_m에서 열처리한 두 시편 모두에서 입계 faceting이 관찰되었다. 0.6 T_m에서는 관찰한 7개의 고각입계가 모두 각이 졌다. 그러나 온도가 증가하면서, 각진 입계의 분율이 감소하여, 0.95 T_m에서는 관찰한 10개의 고각입계 중 4 입계만이 각이 졌다. 이러한 상대적인 분율의 감소는 열처리 온

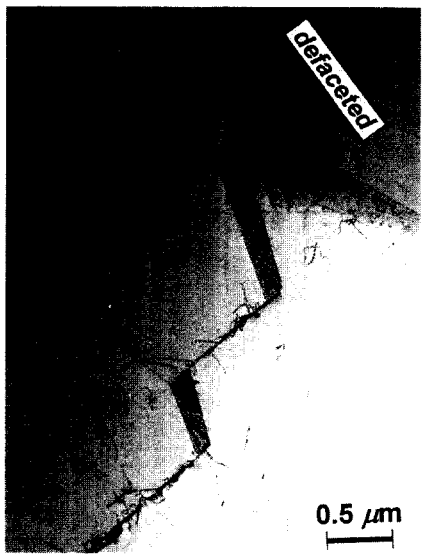

Fig. 1. The TEM micrograph of a faceted grain boundary meeting two defaceted grain boundaries at a triple junction in the carburized Ni annealed at 0.55 T_m for 50 min.[4]

도가 증가함에 따라, 입계 에너지가(inclination angle에 대해) 등방적(isotropic)이 되기 때문인 것으로 여겨진다.

침탄시편에서는 0.55 T_m, 0.7 T_m, 0.9 T_m의 세 온도에서 각각 50분, 2분, 2분 열처리한 시편의 입계 형상을 관찰하였다. 투과전자현미경으로 관찰한 결과, 0.7 T_m에서 불연속적인 입계형상의 변화를 관찰하였다. 0.55 T_m에서는 13개의 고각입계를 관찰하였는데 6개의 입계가 각이 진 반면(Fig. 1), 0.7 T_m과 0.9 T_m에서는 각각 9개와 7 개의 입계를 관찰하였으나, 어느 입계도 각이 지지 않았다. (전부 또는 일부가 각이 진, 진공시편에서는 관찰한 전 온도구간(0.55 T_m에서 0.95 T_m까지)에서 비정상 입자성장이 일어났다. 침탄시편에서도 마찬가지 경향을 관찰할 수 있다. 각이 진 입계가 관찰되는 0.7 T_m 미만에서만 비정상 입자성장이 관찰되고, 그 이상의 온도에서는 정상 입자성장이 관찰된다. 각진 입계와 비정상 입자성장의 상관관계를 보여주고 있는데, 정확한 기구에 대해서는 더 많은 고찰이 필요하다.)

Henry 등의 결과[7]에서 보듯, 니켈에서의 입계 faceting이 산소에 의해서 유발되는 것이라면, Lee 등[4]의 결과에서 보는 진공시편에서의 입계 faceting도 재료 내부에 포함된 상당량의 용존 산소에 의해서 유발된 것이라고 볼 수 있을 것이다. Lee 등[4]의 실험에서 사용된 니켈에는 많은 양의 산소가 포함되어 있어 고온까지도 입계 faceting이 일어난다고 볼 수 있다. 물론 또 다른 가능성도 제기해 볼 수 있다. 10^{-5} Torr의 진공에서 열처리하고 있는데, 고진공(ultra high vacuum)이 아니기 때문에 열처리 과정에서 약간 양의 산소가 침투해 들어갈 수 있다. 침탄시편에서 탄소에 의해서 입계 faceting이 억제되고 있는 것을 관찰할 수 있는데, Henry 등[7]의 결과에 비추어 보았을 때, 탄소가 재료내부의 산소에 의한 효과를 방해하는 역할을 하는 것으로 볼 수 있다(scavenger effect). 탄소의 고유한 역할로 받아들일 수도 있으나, 이를 확인하지는 못했다.

입계 faceting 상전이가 아닌, 입계 faceting 현상 자체를 관찰한 실험결과는 상당히 많다. 그러나 이러한 실험 결과는 상대적으로 저온에서 열처리함으로써, 입계 faceting 상전이 온도를 결정하려는 시도를 하지 않았다. Lee 등[4]의 결과를 포함한 위의 결과들[7,8]은 입계가 고온에서 defaceting 되는 것을 관찰함으로써, 진정한 입계 faceting 상전이를 보여준다고 할 수 있다.

다음 장에서는, 입계 상전이의 기존 이론을 소개하기에 앞서, 표면 faceting 상전이와 이와 관련된 Herring,[9] Frank,[10] Mullins,[11] Cabrera[12]와 Cahn[13]의 열역학적인 이론을 소개한다. 입계 상전이의 열역학은 기본적으로 고-액 또는 고-기 표면의 상전이와 동일하기 때문이다.

3. 표면 faceting 상전이와 관련된 Herring,[9] Frank,[10] Mullins,[11] Cabrera[12] 등의 열역학적 이론과 Cahn[13]의 입계 faceting 상전이의 열역학적 이론 (Surface Faceting Transition and Cahn's Thermodynamics Concept on Grain Boundary Faceting)

입계가 상전이를 한다면, 거기에 관련된 열역학은 액상 또는 기상에 놓여있는 결정 표면의 상전이와 근본적으로 동일할 것이다. 입계구조는 결정 표면구조에 비해, 이론적으로 나타내기 힘들 뿐만 아니라, 실험적으로 결정하기도 어렵다. 결정 표면구조의 상전이에 대해서는 많은 연구자들의 이론적 고찰이 있다.[9-12]

이론적인 계산과 실험적 관찰로부터, 일반적으로 결정표면은 고온에서는 불규칙하고 무질서한(rough) 원자 구조를 가지나, 온도가 내려감에 따라, 이차 상전이(second order phase transformation)를 통하여 규칙적(ordered)인 구조를 가지게 되는 것을 알 수 있다.[14] 이때 이러한 규칙적인 구조는 일정한 간격으로 배열된 계단으로 형성되어 있다고 볼 수 있다.

어떤 방위의 면들에서는, 일차 상전이(first order phase transformation)를 통하여, 서로 다른 구조를 가지는 facet들로 이루어진 입계구조를 가지게 되는 경우도 있다(faceting transition).

우선 일차 상전이에 대한 열역학적인 기존의 이론[9-12]을 살펴보고, 이러한 이론이 Cahn[13]에 의해 어떻게 입계 상전이에 적용되고 있는가를 살펴본다. 그리고 일차 상전이와 이차 상전이의 상호 관계에 대해 살펴보도록 하겠다(앞에서의 상전이의 차수가 일차라는 것은 표면(또는 입계) 자유에너지가 온도의 일차 미분함수에 불연속성이 있다는 것을 의미한다. 이차는 이차미분함수에 불연속성이 있음을 의미한다).

3.1. 일차 상전이(first order phase transformation)에 의한 표면 faceting(surface faceting)

Herring[9]이 처음으로 hill-and-valley 구조를 가지는 표면 faceting 전이에 대한 열역학적인 조건을 제시하였다. Herring[9]은 임의의 중심으로부터 표면 방위에 대한 표면 에너지의 polar plot(이하, γ-plot)을 그리고 이로부터 평형모양을 결정하였다(Fig. 2). γ-plot 상의 임의의 한 점에서, plot의 origin에서 이 점을 잇는 선에서 법선을 그리고, 그렇게 그려진 수많은 plane들의 inner envelope을 그리면 평형모양이 된다. 달리 표현하면, γ-plot으로부터, γ-plot의 중심에서 γ-plot상의 임의의 방향에 해당하는 점까지의 길이가 지름에 해당하는 지름원(diametral sphere)를 그리고 그 원의 중심을 이어 inner envelope에 해당하는 모양이 평형모양이 된다. γ-plot 의 중심을 지나면서, γ-plot 상의 임의의 방향에 해당하는 점에 접하는 원(tangent sphere)을 그렸을 때 이 원이 완전히 γ-plot 안에 들어가면, 그 방향의 면은 평형모양에 기여하게 된다. 이 원의 일부가 γ-plot 밖으로 나가면 이 방향의 면은 평형모양에 나타나지 않는다.

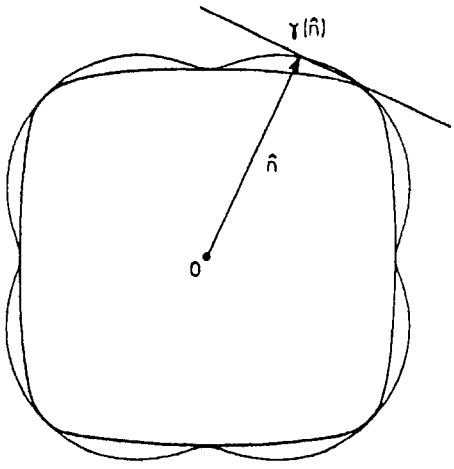

Fig. 2. The Wulff construction. The outer curved line is a polar plot of surface free energy at fixed temperature. The inner line is the corresponding crystal shape.

Frank[10]는 γ-plot이 아니라, γ-plot의 역, 즉 reciprocal γ-plot (γ^{-1})을 그려 이로부터 기하학적으로 평형모양을 구하였다. Frank[10]에 따르면, reciprocal γ-plot으로부터 평형모양을 예측하는 것이 γ-plot에서 구하는 것보다 간단하다. γ-plot의 역을 그려보면, 중심에서 밖으로 튀어나온 부분(outward bulge)과 움푹 들어간 부분(inward bulge)으로 나눌 수 있다. (Herring[10]의 표현을 빌려,) Reciprocal γ-plot을 inextensible membrane(tangent plane이라고 보아도 무방하다.)으로 둘러쌌을 때, 밖으로 튀어나온 부분은 reciprocal γ-plot을 둘러싼 이 membrane(tangent plane)에 접하게 되지만, 안으로 움푹 들어간 부분은 이에 접하지 못한다. 이때 이 membrane에 접한 부분에 해당하는 방위의 면은 평형모양에 기여하고, 그렇지 않은 면은 평형모양에 기여하지 못하고 평형모양에 기여하는 이웃한 방위의 면으로 쪼개지게 된다(표면에서의 이러한 현상이 바로 표면 faceting 또는 hill-and-valley structure이다).

기하학적으로, γ-plot의 tangent sphere는 reciprocal γ-plot의 tangent plane으로 대응된다.[10] 따라서, γ-plot 상의 임의의 점에서 그린 tangent sphere가 γ-plot 안에 완전히 들어가게 되면, 그 점에 해당하는 방위의 면이 그 자체로 안정하듯이, reciprocal γ-plot의 임의의 방위의 점에서 그은 접선(tangent plane)이 완전히 reciprocal plot의 밖에 놓이게 되면 그 방위의 면은 그 자체로 안정하다. γ-plot의 tangent sphere의 일부가 γ-plot 밖으로 나가게 되면 그 방위의 면은 faceting에 대해서 불안정한 면이 되듯이,

reciprocal γ-plot의 안으로 tangent plane의 일부가 들어가게 되면 그 방위의 면은 역시 faceting에 대해서 불안정한 면이 된다. Reciprocal γ-plot의 inward bulge는 결국 평형 모양에 기여하지 못하는 방위들을 나타내는 것이기 때문에, 평형상태에서의 reciprocal γ-plot의 모양은 3차원적으로 다면체(polyhedron)가 되거나, reciprocal γ-plot의 외부에서 보았을 때 항상 convex한 형태(convex하다는 표현이 포괄적이면서 타당한 표현이다. Reciprocal γ-plot의 모양이 날카로운 모서리나 꼭지점을 가지는 다면체이거나 그렇지 않고 부드러운 모서리와 꼭지점을 가지는 경우든, 이를 모두 포함하기 때문이다.)의 plot을 얻게 된다는 결론을 내렸다.[10] 이를 convexity theorem이라 한다. Frank[10]는 convex한 reciprocal γ-plot으로부터 기하학의 dual의 개념을 이용하여 평형모양을 보다 쉽게 구할 수 있음을 보여주었다.

Mullins[11]와 Cabrera[12]는 움푹 들어간 부분에 해당하는 방위의 면들이 reciprocal γ-plot에 tangent plane을 그어 contact에 해당하는 방위를 가지는 면들로 쪼개지는 현상이 조성-Gibbs free energy curve에서 concave한 영역이 고유의 조성을 유지하지 못하고 tangent plane에 의해서 결정되는 다른 조성을 가지는 다른 두개 이상의 상들로 분리되는 현상(phase decomposition)과, 열역학적으로 동일하다는 것을 지적하고 있다. 즉, 조성-Gibbs free energy curve와 orientation normal-reciprocal γ-plot이 각각 열역학적으로 동일하면서 동시에 대응되는 개념이라는 것을 지적하고 있다.

이러한 사실로부터, 표면 faceting도 두 가지 경로를 통하여 일어날 수 있다는 것을 Mullins가 지적하고 있다.[11] 하나는 일반적인 상분리현상(phase decomposition)과 같이 핵생성을 수반하면서 faceting이 발생하는 경우이고 또 하나는 spinodal decomposition 처럼, facet 면의 핵생성 없이 faceting이 일어나는 것이다. 이를 spinodal decomposition과의 유사성으로부터 spinodal faceting이라고 명명하였다.[11]

γ-plot에서의 임의의 방위에 대한 tangent sphere는 reciprocal γ-plot에서의 tangent plane으로 대응되게 된다는 것을 위에서 언급했다. 두 가지 경로에 의한 faceting은 reciprocal γ-plot에 tangent plane을 그어봄으로써 쉽게 알 수 있다. Reciprocal γ-plot의 모양을 살펴보면, 움푹 들어간 부분(inward bulge)은 그 곡률이 음인 부분과 양인 부분으로 이루어져 있다. 움푹 들어가지 않은 부분에 tangent plane을 그었을 때, 이 plane은 완전히 reciprocal γ-plot 밖에 있게 되므로, 이 방위에 해당하는 방위의 면은 faceting에 대해 안정한 면이 된다. 움푹 들어간 부분 중에서 곡률이 양인 부분에 tangent plane을 그었을 때에는 이 plane의 일부는 reciprocal γ-plot의 밖에 위치하나, 일부는 reciprocal γ-plot과 교차하게 된다. 이 방위의 면은 faceting에 대해 안정하지 못하고 쪼개지게 된다. 그러나 움푹 들어간 부분 중 곡률이 음인 부분(즉, 완전히 concave한 부분)에서는 tangent plane이 바로 인접하는 이웃한 방위에서 완전히 reciprocal plot 내부에 있게 된다. 따라서 이 방위의 면은 인접하고 있는 이웃한 방위의 면에 대해 불안정하게 되고 자발적으로 이웃한 방위의 면으로 쪼개지게 된다. 표면에서 spinodal faceting이 일어날 수 있는 것이다.

Cahn[13]은, Frank[10]가 제안한 convexity theorem을 입계에 적용하였다. Cahn[13]은 입계도 표면과 마찬가지로 입계가 상전이를 한다면, faceting을 수반하는 일차 입계 상전이가 일어날 것이라고 보았다. Cahn[13]은 조성-Gibbs free energy curve에서 concave한 영역이 고유의 조성을 유지하지 못하고 tangent plane에 의해서 결정되는 다른 조성을 가지는 다른 두개 이상의 상들로 분리되는 현상(phase decomposition)과, 입계 faceting이 열역학적으로 동일하다는 것을 지적하고 있다. 즉, 조성-Gibbs free energy curve와 grain boundary orientation normal-reciprocal γ-plot이 각각 열역학적으로 동일하면서 동시에 대응되는 개념이라는 것을 지적하고 있다(모식도: Fig. 3). 표면에서의 경우와 마찬가지로 spinodal faceting도 일어날 수 있다고 하였다.[13] Cahn[13]은 하나의 curved 입계를 연속적으로 변화하는 각각의 입계면 방위에 대해 다른 입계구조를 가지는 하나의 상 (single phase)로 보았다.

Cahn[13]은 입계 faceting을 설명하기 위하여, Frank[10]의 reciprocal γ-plot이외에, Cahn-Hoffman capillarity vector, ξ를 도입하였다.[15] ξ vector의 장점은 이 vector를 입계면 (또는 표면) 방위에 대해 plot하였을 때의 모양이 바로 평형모양이 되며, 입계면의 방위와 그 방위에서의 ξ vector 로부터 입계면에 걸리는 힘(tension과 torque)를 쉽게 분석할 수

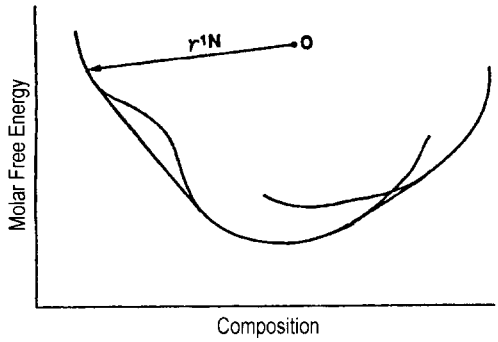

Fig. 3. The same tangent construction for the coexistence of phases, using a cartesian plot of molar free energy-composition and of facets, using a polar plot of reciprocal γ-plot (γ^{-1}).[13]

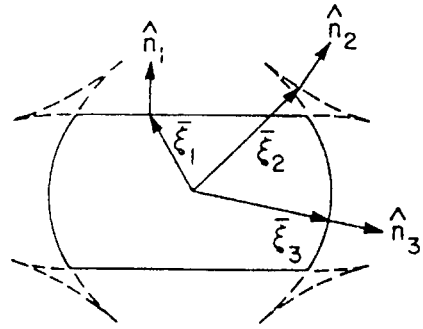

Fig. 4. The ξ-plot.[15]

있다는 것이다.

Cahn[13]은, Cahn-Hoffman capillarity vector, ξ로도, reciprocal γ-plot에서와 마찬가지로 입계 faceting 상전이를 설명할 수 있다고 하였다. ξ는 γ가 scalar인데 반하여, vector라는 점이 다르다. ξ를 각 결정방위에 대해 나타낸 것이 ξ-plot이다. ξ는 reciprocal γ-plot에 수직인 특성을 가진다. 따라서 reciprocal γ-plot을 이용하여 평형모양을 예측하는 것과 γ-plot으로부터 평형모양을 예측하는 것은 기하학적으로 동일한 개념이다. Reciprocal γ-plot에서 밖으로 튀어나와 tangent plane에 접하는 방위(convex stable)의 면은 평형모양에 기여한다는 것을 위에서 살펴보았다. 이와 마찬가지로, 평형모양에 기여하는 방위의 면은 γ-plot 중에서 convex한 형태의 inner envelope으로 나타나며, 결정의 평형모양이 된다(이러한 특성은 reciprocal γ-plot이나 γ-plot에서는 기대할 수 없는 특성이다.) Reciprocal γ-plot의 움푹 들어간 부분(inward bulge) 중 convex한 부분은 ξ-plot의 inner envelope에서 벗어난 convex한 영역으로 나타나며(이하, metastable convex), reciprocal γ-plot의 concave한 부분은 ξ-plot에서 concave한 영역(unstable concave)으로 나타난다. ξ-plot의 이 두 영역 사이에는 spinode가 존재하게 된다. ξ-plot의 metastable convex한 영역과 unstable concave 영역은 inner envelope 외부에 존재하게 되며, 모양은 귀와 같다. 이는 reciprocal γ-plot에서 concave한 영역과 convex한 영역이 변곡점(spinode)으로 연결되는 것과 같은 원리이다. 전체적인 ξ-plot의 모양은 inner envelope과 여기서 벗어나서 metastale convex와 unstable concave로 이루어진 귀(ear)로 이루어진 것을 알 수 있다(Fig. 4). 평형모양에 기여하지 못하는 방위는 ξ-plot의 inner envelope에 나타나지 않으며, 이러한 방위의 면들은 inner envelope의 corner나 edge에 해당하는 방위의 면으로 쪼개진다. 따라서, ξ-plot의corner나 edge는 세개 또는 두개의 공존하는 방위를 의미한다. 하나의 misorientation angle과 axis로 정의되는 입계에 여러가지의 입계구조(각각의 γ-plot을 가지고 있다고 할 수 있다)가 공존한다면, 각각의 입계구조에 해당하는 ξ-plot을 교차시켜, 평형모양에 기여하는 입계면의 방위를 예측할 수 있을 것이다. 이 경우에도, ξ-plot이 교차하면서 생기는 corner나 edge가 공존하는 입계면의 방위를 나타낸다. 이에 대한 자세한 것은 Cahn과 Hoffman의 일련의 두 논문[15]을 참조하기 바란다.

3.2. 입계에서의 이차 상전이

입계에서의 이차 상전이에 대해서는 Rottman[16,17]이 다루고 있다. 표면의 thermal roughening(roughening transition)이 저각입계(low angle grain boundary, 이하 LAGB)면에서도 일어날 수 있을 것으로 본 것이다.[16,17]

표면의 경우, 고대칭, 저지수 면에서 약간 벗어난 임의의 면은 그 면의 전체 평균방위를 맞추기 위하여, 정확한 저지수 면에 해당하는 flat surface와 주기적으로 반복되는 step(ledge)로 구성된다. 저지수 면에서 벗어난 정도가 클수록, step edge는 가까워진다. Conrad[14]를 비롯한 여러 연구자들[18-26]은 stepped surface가 flat terrace와 well-ordered step으로 구성

되어 있다면, 이는 이 stepped surface 면에 해당하는 방위에 대해 Wulff plot상의 cusp가 존재한다는 것을 의미한다고 보았다. 그러나, 온도가 증가하여 entropy효과가 커지면, 우선, well-ordered step의 meandering이 일어나면서 roughening이 시작되는 것으로 보았다. 주어진 면에서 step의 meandering이 일어난다는 것은 그 면에 수직한 방향으로 roughness가 증가하는 것을 의미한다. Vertical roughness가 증가하는 것을 thermal roughening transition이라고 정의할 수 있다. 이러한 전이는 이차 상전이이다.

상대적으로 저온에서 존재하는 입계 자유에너지-inclination angle의 cusp가 온도가 증가하면서 사라지게 된다. 이를 roughening transition이라고 하며, 이차 상전이에 의해 일어난다고 이론적으로 계산하였다. 따라서 cusp에 해당하는 입계면을 가지는 입계는(Rottman[16,17]에 의하면) 입계 faceting 상전이가 없이 이차 상전이를 할 가능성이 있다. 이러한 개념을 바탕으로 하여, 저각입계에서 cusp disappearance (roughening transition)가 이차 상전이에 의한다는 것을 보여주었다.[16]

3.3. 결정 평형모양

입계나 표면이 faceting 상전이(일차 상전이)나 thermal roughening transition(이차 상전이)을 할 수 있다는 것을 앞에서 살펴보았다. 이러한 상전이의 온도에 따른 변화를 정확히 이해하기 위해서는 결정 평형모양이 온도에 따라 어떠한 변화를 거칠 것인가에 대한 고찰이 있어야 한다. 특히, 온도가 증가함에 따라 Wulff plot 상에 존재하는 cusp가 어떤 단계를 거치면서 소멸(disappearance)하는지에 대해 중점적으로 살펴볼 것이다. 이를 위해서 지금까지의 결정 평형모양(또는 Wulff plot)에 대한 온도에 따른 거동을 연구한 결과를 살펴보고, 이것이 그대로 적용될 수 있다면 입계의 상전이는 어떠한 변화를 보일 것인가에 대해 정리하겠다.

결정평형모양의 모양에 slope의 discontinuity가 있냐 없냐에 따라, 상전이를 일차(first order)와 이차(second order)로 나눈다. 결정평형모양은 방위, m에 따른 표면자유에너지의 polar plot으로부터 구할 수 있다.[27,28] 결정평형모양의 방위를 h라고 하면, h와 Wulff plot상의 방위 m과는 Fig. 2와 같은 관계를 가진다. 즉, 평형모양만을 놓고 보았을 때, 평형모양의 중 심에서 모양의 각점까지의 방위를 h라고 하면, 그 점에서의 접선에 대한 normal은 m이 되는 것이다. 방위 h는 전 방위에 대해 정의할 수 있기 때문에 field variable이라고 한다. 반면에 방위 m은 평형모양에 기여하는 면의 방위만 정의되기 때문에, 다시 말해서 몇몇 방위에 대해서는 정의할 수 없기 때문에 density variable이라고 한다.[27,28] Andreev[29]는 표면 자유에너지와 이의 방위 m은 결정평형모양(r이라는 함수로 나타낼 수 있다)과 이에 따른 방위 h는 서로 Legendre transformation에 의한 conjugate한 관계라는 것을 밝혀내었다. 변수 h에 대한 Legendre transformed energy는 결정평형모양, r이라고 할 수 있는 것이다. 따라서 변수 h에 대해 결정 평형모양이 불연속적이라면, 즉, 평형모양에 slope의 discontinutity가 있다면, 일차 상전이라고 할 수 있는 것이다. 반면, 평형모양 상에 singularity는 있으나, slope discontinuity가 없다면 이는 이차 상전이라고 할 수 있는 것이다. (여기서, 일차 상전이나 이차 상전이는 주어진 온도와 압력 조건에서, 표면자유에너지가 angular variable, m에 대해 어떠한 상전이를 하느냐 하는 것이다. 표면자유에너지의 angular variable, m에 대한 일차 미분값이 불연속하냐 아니면 이차 미분값이 불연속하냐를 의미하는 것이다. 이 문제는, Legendre transformation 관계에 의해서, 결정평형모양에 slope의 discontinuity가 있느냐 없느냐의 문제로 귀착될 수 있는 것이다. 온도의 변화에 따른 일차 미분값이 불연속하냐 이차 미분값이 불연속하냐의 문제와는 별개이므로 주의하기 바란다.)

결정 평형모양의 온도에 따른 거동은 주로 Rottman과 Wortis[27,28]에 의해서 연구되었다. Rottman과 Wortis[27,28]는 nearest neighbor interaction(NN)과 next nearest neighbor interaction(NNN)을 가지는 N site의 simple cubic lattice에 대한 Ising model을 이용하여 결정 평형모양에 대한 computer simulation을 행하였다. 이를 나타낸 것이 Fig. 5이다. Fig. 5(a)는 양의 값을 가지는 NN만이 존재하는 경우이며, T=0 K인 경우에만 sharp edge와 corner를 가지는 cube가 나오고, 0 K이상의 온도에서는 edge와 corner가 rounding(rough)되어버리면서 (100) facet은 이 roughened region과 slope discontinuity없이 만나고 있다(이차 상전이). 평형모양 상에 나타나는 검은 점은 singularity를 의미한다. Fig. 5(b)와 5(c)

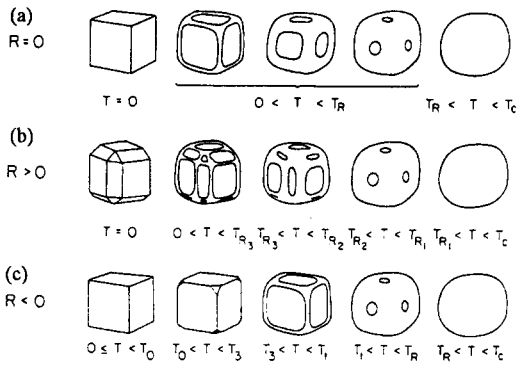

Fig. 5. Equilibrium crystal shape for a lattice-gas model with both nearest neighbor (NN: J_1) and next nearest neighbor (NNN: $J_2=RJ_1$) interaction.[28]

는 NN이 양의 값을 가지고 NNN이 각각 양과 음의 값을 가지는 경우를 보여준다. NNN이 양의 값을 가지면 kink는 서로 repel하기 때문에 새로운 (11...) 면이 생기는 반면, 음의 값을 가질 때에는 kink가 attraction하기 때문에 새로운 (11...) 면이 나오지 않는다. 따라서, NNN이 양의 값을 가질 때에는 0 K에서 {100} 면과 {11...} 면에서 facet이 나오는 sharp edge와 corner를 가지는 다면체가 나온다. 그러나 온도가 0 K에서 조금만 증가하여도 각 facet의 경계부분인 edge와 corner가 rounding(rough)된다. 이때 roughened region과 facet은 slope discontinuity없이 만나게 된다(이차 상전이). 지수가 높은 면부터 순차적으로 roughening transition을 거치면서 facet이 사라지게 된다. NNN이 음인 경우에는 nonzero temperature까지 cube 모양을 유지한다. 그 온도 이상에서 corner부터 rough하게 되는데, facet과 이 roughened region은 slope discontinuity를 가지고 만나게 된다(일차 상전이). 특정온도(T_3) 이상이 되면, edge가 rough하게 되는데, 이 때도 roughened region과 facet은 slope discontinuity를 가지고 만나게 된다(일차 상전이). 온도가 더 증가하면서, roughened region과 facet은 slope의 discontinuity 없이 만나게 된다(이차 상전이). 특정온도(T_t)를 중심으로해서, 일차 상전이와 이차 상전이가 순차적으로 나타나게 되는 것이다(tricritical behavior). 이러한 결과를 입계 (또는 표면) 상전이와 연관시켜 고찰하여 보면, 평형모양에서 일차 상전이가 나타나면 입계 faceting 상전이가 나타날 수 있지만, 이차 상전이가 일어나면 모든 방위의 면이 평형모양에 기여할 수 있기 때문에 입계 faceting이 일어날 수 없다. 따라서, NNN이 음이라서, 어느 특정온도(T_t)까지 평형모양에 일차 상전이가 가능하다면, 이럴 때에는 입계 faceting이 가능하다. T_t 이상이 되면, 결정평형모양에 이차 상전이만 존재하기 때문에 입계 faceting은 일어나지 않을 것이다. 즉, T_t에서 모든 입계가 각이 지지 않은 상태로 안정할 수 있음을 알 수 있다. 그러나 NN이 양이거나 (NNN을 고려하지 않음), NNN이 양인 경우를 고려하여 보면 0 K에서만 입계 faceting이 가능하고 그 이상의 온도에서는 모든 방위가 그 자체로 안정하다고 할 수 있다.

Rottman과 Wortis[27,28]의 결정평형모양에 대한 계산결과는 실제 실험결과에서도 확인해 볼 수 있다. Metois와 Heyraud[30]의 lead single crystal에 대한 결정평형모양 실험결과는 관찰한 좁은 온도 범위내에서 facet과 roughened region이 slope discontinuity없이 만나고 있는 것을 보여준다(이차 상전이). Tantalum single crystal에 대한 실험결과[31]도 lead[30]의 경우와 매우 흡사하다. 결정 평형모양의 이차 상전이는 Sundquist[32]의 결과에서도 찾아볼 수 있다. Sundquist[32]는 1 μm 지름의 작은 단결정 금속(Au, Ag, Cu, Ni, α-와 γ-Fe) 입자의 평형모양을 관찰함으로써, 결정 평형모양의 이차 상전이가 가능하다는 것을 보여주었다. 1273 K에서의 gold single crystal의 평형모양에 대한 실험결과[33]는 Pb[30]나 Ta[31]의 실험결과와 달리, (100)과 (111) facet이 rough region과 slope discontinuity를 가지고 만나는 것을 보여준다(일차 상전이).

결정 평형모양이 일차상전이의 형태를 띄고 있으면(즉, 모양에 slope의 discontinuity가 있으면),평형모양에 기여하지 못하는 방위의 면은 평형에 기여하는 방위의 면으로 쪼개지게 된다(입계(또는 표면) faceting). 반면, 결정 평형모양이 slope의 discontinuity가 없는 이차 상전이의 형태를 띄고 있다면, 모든 방위의 면이 평형모양에 기여할 수 있는 것이므로 faceting은 일어나지 않을 것이다.

지금까지의 논의는 기상에서의 고상입자에서 정립된 평형모양에 대한 개념을 입계 faceting에 적용하는 한계점을 가지고 있었다. 몇몇 연구자[34,35]에 의해 한 입자에 대해 다른 입자가 파 묻혀 있는 상황에서의 평형모양을 전위 model로 계산하여 나타내고자

하는 시도가 있었다. 이러한 시도는 저각입계로 제한되는 한계를 가진다. 아직까지 고각입계로 확장해서 고/고 입자의 평형모양을 계산하려는 시도는 없다.

He 등[34]은 절대 0°에서 내부 에너지를 최소화하는 조건을 설정한 다음, 전위 model을 이용하여, 단순입방정계 crystal에 묻혀 있는 (embedded) 같은 재료의 평형모양을 계산하였다. 두 입자 사이의 방위관계는 [001]축에서 저각이었다. 이들의 결과는 곡면의 rough 입계면이 다른 곡면의 입계면이나, 편평한 singular 입계면과 slope의 discontinuity를 가지면서 만나는 것을 보여준다(일차 상전이). Smith와 Hazzeldine[35]도 비슷한 분석결과를 얻고 있다. 이들은 FCC 계에서의 계산 결과를 보여주고 있는데, 파묻혀 있는 (embedded) 입자의 singular (110)면으로 이루어진 cube 형태의 평형모양을 얻었다.

이들의 결과[34,35]는 절대 0°에서 내부에너지만을 고려하고 저각입계만 다루고 있는 한계를 가지지만, 입자 평형모양에 slope discontinuity가 있는 것을 예측하고 있다. 따라서 저각입계의 faceting 가능성을 보여주는 계산결과로 볼 수 있다.

결정 평형모양이 일차 상전이의 형태를 띄고 있을 경우, Wulff plot 상의 cusp가 사라지는 이차 상전이가 평형모양에 기여하지 못하는 이웃한 방위에서 일어나는 표면 faceting 상전이와 어떠한 상관관계를 가질 것인가를 고찰하는 것도 의미있는 일일 것이다.

Wulff plot 상의 cusp가 온도의 증가에 따라 조금씩 얕아지면서 cusp에서 많이 벗어난(misoriented) 면부터 차례로 defaceting될 것이다. (즉, 그 자체의 방위로도 안정한 면으로 전이할 것이다.) Cusp가 사라지기 직전까지 cusp에서 가장 적게 벗어난 면이 faceting된 채로 남아있을 것이다. 온도가 더 증가하면, 궁극에는, cusp가 소멸하게 되고 cusp에 이웃한 방위의 면들은 모두 defaceting될 것이다.

Ocko와 Mochrie[36]의 Cu (110) vicinal plane에 대한 faceting 연구결과가 이를 잘 보여준다. Ocko와 Mochrie[36]는 Cu (110) 면에서 0.8° 배향된 vicinal plane을 분석하였다. X-ray Fresnel reflectivity를 이용하여 misorientation angle에 따른 분산강도를 측정한 결과, 900 K에서는 원래의 배향된 면에서 강한 분산강도를 보인 반면, 저온에서는 (110) 면에 수직인 방향에서 강한 분산 강도를 보이는 것을 관찰하였다(Fig. 6). 이들은 faceting-defaceting 전이에 의

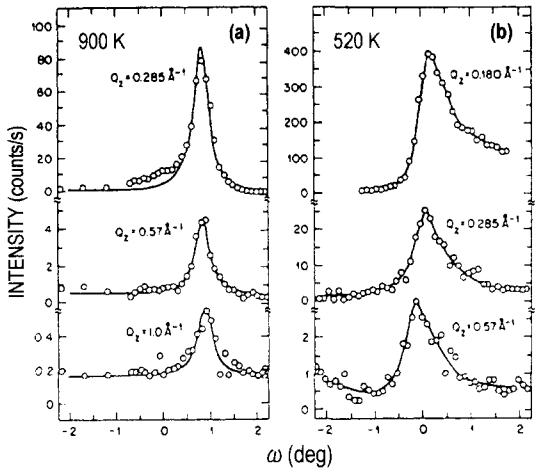

Fig. 6. X-ray scattering intensity vs. orientation, ω, relative to the [110] direction (ω=0 is the [110] direction). The sample was miscut by 0.8° from the [110] direction.[36]

해 분산강도가 변하는 것으로 보았다. 고온에서는 원래 배향된 면 그 자체로 안정해서 그 면에 수직한 방향에서 가장 강한 분산강도가 나타나는데 비해 저온으로 내려갈수록 (110) 면의 flat terrace와 배향된 방위를 맞추기 위한 high step density를 가지는 면으로 쪼개져서 (faceting), (110) 면에 수직한 방향으로 분산강도가 강하게 나타나는 것으로 해석하였다. Robinson 등[37]은 X-ray를 통해 Ag (110) 면에서 약 0.2° 미만 (0.14°)으로 배향된 면의 faceting을 관찰하였다. 이 면의 경우, 790±20 K을 중심으로 하여 그 온도 아래에서는 (110) 면과 rough phase가 공존하는 Hill-and-Valley structure(faceting)를 가지나, 온도가 증가하면서 (110) 면과 rough phase가 이루는 각도가 줄어들다가, 그 온도 이상에서 배향된 면 그 자체가 나타나는 것으로 분석하였다. Robinson 등[37]은 이를 모식적으로 Fig. 7과 같이 나타내었다. X-ray 분석 결과는 Fig. 8과 같다. 여기서 α는 α_o(여기서는0.14°)와 다음과 같은 관계를 가진다: $(I_{terrace}+I_{rough})/I_{rough}$ $\alpha_o=\alpha$(여기서 I는 각 면 ((110) 면과 rough phase)에서 나온 X-ray beam intensity를 말한다.)

Ocko와 Mochrie[36]와 Robinson 등[37]의 결과는 배향된 방위의 면이 결정 평형모양에 나타나지 않는다면, 그 면은 그 자체로 안정하지 못하고 평형에 기여하는 방위의 면(여기서는 flat terrace와 stepped

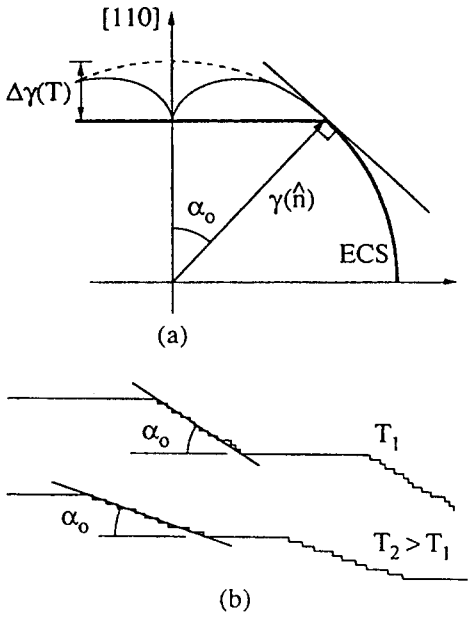

Fig. 7. (a) Wulff construction with a cusp showing a portion of the equilibrium crystal shape. (b) The corresponding surface of a crystal miscut by an angle $0<\alpha<\alpha_0$. The surface phase separates into a flat low index face separated by a rough surface- surface faceting. The rough surface makes an angle α_0 with respect to the flat surface. Because the depth of the cusp is temperature dependent, α_0 depends on temperature.[37]

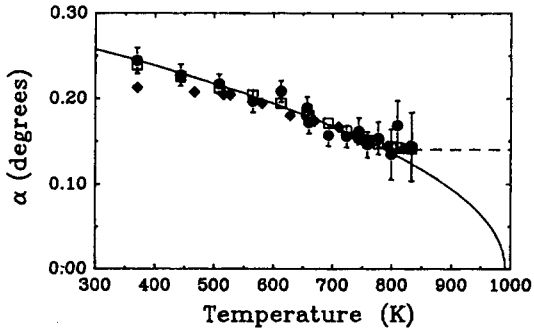

Fig. 8. Tilt angle, α vs. temperature for a Ag vicinal surface misoriented from the [110] direction by 0.14°.[37]

rough phase)으로 쪼개지는 것을 보여준다. 그리고 온도가 증가하면서, Wulff plot 상의 cusp이 점점 얕아지면서 cusp에서 멀리 떨어진 방위부터 차례로 defaceting되는 것을 잘 보여준다(Fig. 7).

결정 평형모양이 이차 상전이의 형태를 띈다면, 모든 방위가 평형 모양에 기여할 수 있어서 cusp의 소멸이 faceting에 아무런 영향을 미치지 못한다.

4. Hart[38]가 제안한 입계 상전이 (The Relation to the Transition proposed by Hart[38])

입계 상전이란 개념은, 온도나 조성 등이 변화함에 따라 입계 성질이 불연속적인 거동을 보이는데, 이러한 관찰 결과를 설명하기 위하여 제안된 것이다. 이 문제와 관련하여, Hart[38]가 입계구조의 (또는 상) 전이 가능성을 처음으로 제기하였다.

Hart[38]는 하나의 입계에 여러가지 서로 다른 입계상이 존재하고 이러한 입계 상 사이에, 기지(bulk)에서의 상전이와 같은, 그러한 전이가 일어날 수 있다고 보았다. 즉, 저온과 고온에는 각각의 온도범위에서 안정한 입계 상이 존재하게 되고 이러한 입계 상이 온도의 변화에 따라 각각의 온도 범위에서 안정한 상으로 전이하게 된다고 하였다. 그러나, Hart[38]의 이러한 예측으로부터는, 입계가 어떤 차수(일차 상전이인가, 이차 상전이인가)의 상전이를 할 것인가하는 정보를 얻을 수 없다.

Lee 등[4]과 여러 연구자들[7,8]이 관찰한 입계 faceting 상전이를 Hart[38]의 열역학적 고찰로부터 얻을 수 없음은 물론이다. 단지 입계가 기지에서와 마찬가지로 상전이를 할 수 있다는 것을 열역학적으로 고찰한 것에 불과하다. 이 점이 바로 Hart[38]의 제안이 가지는 한계라고 할 수 있다.

5. 결 론

입계는, 표면에서와 마찬가지로, 전체 입계 에너지를 낮추어 주기 위해서 다수의 방위를 가지는 입계면으로 분리되는 현상이 관찰된다(Grain boundary faceting transition). Cahn[13]은, 임의의 평균방위를 가지는 smoothly curved 입계가 두 개 또는 그 이상의 방위를 가지는 planar region의 조합으로 쪼개지게 되는 faceting이 기지에서의 상분리나 spinodal 분해와 매우 유사하다는 점을 지적하였다. 이러한 유사성은, 조성-Gibbs free energy curve와 grain boundary orientation normal-reciprocal γ-plot이 각각 열역학적으로 동일하면서 동시에 대응되는 개념이라는

것을 연역적으로 유추한데서 비롯된다.[13] 상분리나 spinodal 분해는 조성-Gibbs free energy curve에 의해서 안정상과 그 조성 범위를 결정할 수 있다. 마찬가지로, 입계 faceting의 경우는, Frank[10]가 도입한 reciprocal γ-plot에서 안정한 방위의 입계면을 결정할 수 있다. 조성-Gibbs free energy curve에서 오목한 부분은 tangent line을 그었을 때 contact에 해당하는 조성을 가지는 안정상으로 쪼개진다(tangent rule). 이와 마찬가지로 reciprocal γ-plot에서 오목하게 들어간 부분은, 이 plot을 inextensible membrane으로 둘러쌌을 때의 contact에 해당하는 방위를 가지는 입계면으로 쪼개진다.[10] 따라서 smoothly curved 입계는 하나의 입계 상이라고 볼 수 있으며 faceted 입계는 둘 또는 셋 이상의 입계 상의 조합이라고 할 수 있다. Cahn[13]은 기지상에서의 상분리와 같이, 입계도 상전이를 한다면 반드시 faceting이 수반되어야 한다고 제안하였다.

Cahn[13]과 Frank[10]의 고찰로부터, 표면이나 입계는 faceted 구조 또는 defaceted 구조를 가지며 이러한 구조가 온도의 증감이나 용질원자의 개입 또는 제거에 의해 상호전이(faceting 상전이)할 수 있다는 것을 알 수 있다. Faceting 상전이는, 입계 관찰 결과[4,7,8] 이외에도, WC-Co1,[2], NbC[3] 액상소결체의 비정상 입자성장이나 Ni 다결정체[4]의 비정상 입자성장 거동, 그리고 W-Ni[5] 고상소결 거동 등의 많은 실험 결과에서도 확인할 수 있다. 입계나 표면에 faceting이 나타나면서 소결을 방해하거나 비정상 입자성장을 유발하고 있고, 반대로 defaceting되면 소결의 촉진과 정상 입자성장 거동을 보이고 있다. 즉, 입계나 표면은 faceted 또는 defaceted 구조를 가질 수 있으며, 입계나 표면이 어느 구조를 가지느냐에 따라 소결이나 입자성장 양상이 결정된다고 할 수 있다.

참 고 문 헌

1. Y. J. Park, N. M. Hwang, and D. Y. Yoon: Metall. Mater. Trans. A, **27A** (1996) 2809.
2. K. Y. Eun: Ph. D. Thesis, Korea Advanced Institute of Science and Technology, (1983).
3. J. Y. Jeon: M.S. Thesis, Seoul National University, (1994).
4. S. B. Lee, N. M. Hwang, D. Y. Yoon, and M. F. Henry: Metall. Mater. Trans. A, submitted (1999).
5. J. Vacet: Planseeber Pulvermet., **7** (1959) 6; C. Agte and J. Vacet: Tungsten and Molybdenum, NASA Technical Trans., Washington (1963) 112.
6. C. W. Park: private communication, Korea Advanced Institute of Science and Technology (1998).
7. G. Henry, J. Plateau, X. Wache, M. Gerber, I. Behar and C. Crussard: Mem. Sci. Rev. Metall., **56** (1959) 417.
8. T. E. Hsieh and R. W. Balluffi: Acta metall., **37** (1989) 2133.
9. C. Herring: Sturcture and Properties of Solid Surfaces, R. Gomer and C.S. Smith (Eds.), University of Chicago Press, New York (1953) 5.
10. F. C. Frank: Metal Surfaces: Structure, Energetics and Kinetics, W. D. Robertson and N. A. Gjostein (Eds.), American Society for Metals, Metals Park, OH (1963) 1.
11. W. W. Mullins: Phil. Mag., **6** (1961) 1313.
12. N. Cabrera: Symposium on Properties of Surfaces (ASTM Special Tech. Publ. No. 340), ASTM, Philadelphia, PA (1963) 24.
13. J. W. Cahn: J. Physique, **43** (1982) C6-199; J. W. Cahn and W. C. Carter: Metall. Mater. Trans. A, **27A** (1996) 1431.
14. E. H. Conrad: Prog. Surf. Sci., **39** (1992) 65.
15. J. W. Cahn and D. W. Hoffman: Acta metall., **22** (1974) 1205; D. W. Hoffman and J. W. Cahn: Surf. Sci., **31** (1972) 368.
16. C. Rottman: Phys. Rev. Lett., **57** (1986) 735.
17. C. Rottman: J. Physique Colloq., **49** (1988) C5-313.
18. J. Villain, D. R. Grempel and J. Lapujoulade: J. Phys. F, **15** (1985) 809.
19. M. den Nijs, E. K. Riedel, E. H. Conrad and T. Engel: Phys. Rev. Lett., **55** (1985) 1689.
20. J. Lapujoulade: Surf. Sci., **178** (1986) 406.
21. S. G. J. Mochrie: Phys. Rev. Lett., **59** (1987) 304.
22. G. A. Held, J. L. Jordan-Sweet, P. M. Horn, A. Mak and R. J. Birgeneau: Phys. Rev. Lett., **59** (1987) 2075.
23. E. H. Conrad, L. R. Allen, D. L. Blanchard and T. Engel: Surf. Sci., **187** (1987) 265.
24. B. Salanon, F. Fabre, J. Lapujoulade and W. Selke: Phys. Rev. B, **38** (1988) 7385.
25. J. W. M. Frenken, R. J. Hamers and J. E. Demuth: J. Vac. Sci. Technol. A, **8** (1990) 293.
26. E. H. Conrad and T. Engel: Surf. Sci., **299/300** (1994) 391.
27. C. Rottman and M. Wortis: Phys. Rep., **103** (1984) 59.
28. C. Rottman and M. Wortis: Phys. Rev. B, **29** (1984) 328.
29. A. F. Andreev: Sov. Phys. JETP, **53** (1981) 1063.
30. J. J. Metois and J. C. Heyraud: J. Cryst. Growth, **57** (1982) 487; J. C. Heyraud and J. J. Metois: Surf. Sci., **128** (1983) 344.
31. M. Drechsler: Surface Mobilities on Solid Materials, V. T. Binh (Ed.), Plenum Press, New York (1983) 405.
32. B. E. Sundquist: Acta metall., **12** (1964) 67.

33. J. C. Heyraud and J. J. Metois: Acta metall., **28** (1980) 1789.
34. Y. He, C. Jayaprakash and C. Rottman: Phys. Rev. B, **32** (1985) 12.
35. D. A. Smith and P. M. Hazzledine: Scripta metall., **15** (1981) 393.
36. B. M. Ocko and S. G. J. Mochrie: Phys. Rev.B, **38** (1988) 7378.
37. I. K. Robinson, E. Vlieg, H. Hornis and E. H. Conrad: Phys. Rev. Lett., **67** (1991) 1890.
38. E. W. Hart: Nature and Behavior of Grain Boundaries, H. Hu (Ed.), Plenum Press, New York (1972) 155.