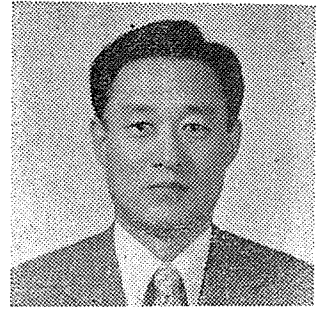


今後로 남겨져 있는 問題 !

金屬理論의 지금까지의 成果와

內 容

- 1. 緒 論
- 2. 金屬이란 ?
- 3. 平衡狀態圖
- 4. 金屬電子論
- 5. 擴散理論 및 相變態理論
- 6. 結晶塑性理論



大韓金屬學會長  
金 東 勳 박사

1. 緒 言

金屬의 物性論을 大別하면 1) 熱力學的平衡理論 2) 電子物性理論 및 3) 이온物性理論으로 나눌 수 있다. 平衡狀態圖의 理論은 1)에 屬하는 것이고 金屬電子論은 2)에 屬하고 相變態理論, 擴散理論, 結晶轉位論 (結晶塑性理論)은 3)에 屬하는 것으로 보아도 될 것이다.

近年에 金屬物理學으로 불리우는 分野는 2) 및 3)이며 固體物理學의 主要한 領域을 形成하고 있다. 한便 液體金屬의 理論은 方法의 困難度 등으로 因하여 獨特한 研究領域을 形成하고 있다고 보여진다.

2. 金屬이란 ?

個個의 分野에 關한 이야기를 하기 前에 우선 金屬이란 무엇인가를 說明한다. 金屬結晶이 이온 結晶이나 共有結合結晶과 다른 點은 自由電子가 存在하는 點이다. 金屬原子가 結晶을 만들고 있을 때에는 原子의 最外層에 있는 電子가 原子의 束縛으로 부터 떨어져서 結晶안을 거의 自由롭게 움직인다. 이것이 自由電子로서 마치 氣體分子가 容器안에서 束縛을 받지않고 떠돌아 다니는 것과 마찬가지다. 自由電子 以外의 電子는 原子核과 같이 되어 陽으로 帶電된 이온으로 되어 있다. 이 陽이온이 結晶格子點의 位置를 占하여 金屬結晶을 形成하고 있다. 陽이온 만으로 結晶을 만들면 電氣의으로 서로서로 反撥을 하여 不安定하나 陰의 荷電을 가진 自由電子가 떠돌아 다니므로 結晶이 安定하게 된다. 즉 金屬團體는 대단히 움직이기 쉬운 自由電子와 대단히 움직이기 힘든 陽이온으로서 構成되고 있는 物質이다. 이러한 觀點에 서서 金屬의 諸性質을 解明하고 一般의 法則을 얻고져 하는 것이 金屬物性理論이다.

### 3. 平衡狀態圖

平衡狀態에 있는 物質의 巨視的性質 例컨대 溫度, 壓力, 體積, 相의 數, 等의 사이에 熱力學的 關係가 存在한다. 여기서 相律 및 自由에너지의 概念에 基礎를 두고 있는 平衡狀態圖의 理論이 合金의 開發에 많은 役割을 하고 있다.

從來 顯微鏡에 依한 組織觀察, 熱分析, X線解析 其他의 物理的測定에 依하여 合金의 平衡狀態圖를 實驗的으로 決定하는 것은 金屬學의 中心問題였었다. 그러나 高純度金屬의 入手가 容易하게 되고 또한 測定手段이 精密化됨에 따라 從來 거의 確定的으로 看做되던 二元系狀態圖도 修正되고 있으므로 이 分野의 研究도 아직 完結되었다고는 말할 수 없다. 더욱이 三元系以上으로 되면 狀態圖는 더욱 複雜하게 되어서 무언가 別途의 表現手段이 必要하게 된다. 例컨대 電子計算機에 미리 適當한 實驗의 情報과 熱力學法則과를 記憶시켜 놓고 多元系合金의 組成 및 溫度를 信號로서 주었을 때 直時 平衡狀態에서 共存하고 있는 各相의 組成 및 그들의 存在量의 比가 答으로서 나올 수 있게 하고 싶은 것은 이 分野에 從事하는 사람들의 꿈이라고나 할 것인지 모르겠다.

合金의 狀態圖는 그 系를 構成하고 있는 各成分原子의 活量이 組成 및 溫度의 函數로서 測定되어 있으면 理論的으로 導出할 수 있을 것이나 固體狀態의 合金中의 活量を 精度 좋게 測定한다고 하는 것은 꽤 어려워져서 아직 充分한 實驗結果는 얻지 못하고 있다. 더욱 一般的으로 말하자면 合金中의 各 原子間의 結合에너지, 例컨대 二元系에서는  $V_{AA}$ ,  $V_{BB}$  및  $V_{AB}$ 의 三種의 結合에너지가 알려져 있으면 平衡狀態圖를 理論的으로 導出할 수가 있다. 이 結合에너지를 理論的으로 計算함은 合金의 電子論에 있어서의 重要한 課題의 하나이다.

一般的으로 電子나 陽이온의 舉動으로부터 巨視的인 物理量(例컨대 自由에너지)을 導出한다는 일은 熱力學으로는 不可能하다. 이를 爲하여

는 電子에 對하여 우리들이 쓸 수 있는 唯一의 法則인 量子力學을 適用하여 그 에너지 狀態를 明確히 하고 더욱이 그 結果에 統計力學을 應用함으로써 巨視的인 量을 導出하지 않으면 안된다. 合金의 電子論은 現在로서 이를 可能하게 가지에는 이르고 있지 못하다.

### 4. 金屬電子論

Drude(1914年)와 Lorentz(1916年)에 依하여 自由電子가 金屬結晶의 結合력을 자아내고 있을 뿐아니라 金屬의 特性인 電氣傳導나 熱傳導의 根幹으로 되고 있는 點이나 金屬의 光學的 性質等을 처음으로 說明할 수가 있었다. 그러나 이 理論에서 얻어진 熱傳導도나 電氣傳導도 등의 값은 實驗結果와 符合되지 않는 등 說明하기 어려운 點이 많이 생겨났다.

이 困難性을 解決한 것이 Sommerfeld(1928年)로서 그는 같은 時期에 完成된 量子力學과 電子回折效果를 背景으로 하여 量子力學을 自由電子에 適用하였다. 그리하여 傳導電子의 性質을 매우 훌륭하게 表現하는 것이었으나, 結晶中의 陽이온의 規則的配列에 따라 電子의 位置에너지가 周期的으로 變化하고 있는 點의 影響을 전혀 考慮하지 않음으로서 여러가지 缺陷이 나타나게 되었다. 그리하여 結晶中의 陽이온의 配列의 規則性을 考慮한 本格的인 量子力學的 電子論이며 오늘날의 金屬電子論의 基礎를 이루어 놓은 것은 같은 時期의 Bloch(1928年)에 依한 것이다.

이러하여 Fermi 에너지에 가까운 運動에너지를 갖고 있는 電子만이 金屬의 物性を 支配하고 있다고 說明하게 되었고 Fermi 에너지에 對應하는 波數가 結晶의 各 方向에 對하여 어떤 값으로 되어 있는가를 아는 것이 金屬의 物性を 理解하는데 있어서 매우 重要하게 되었으며 現在에 있어서도 金屬電子論의 中心的課題로 되고 있다.

Fermi面의 모양을 알게 되면 結晶構造의 安定性, 電氣傳導도, 熱傳導도, 彈性的性質, 光의反

射 및 吸收, 超傳導等에 關한 性質을 理論的으로 計算을 한다든가 또는 理論的으로 說明을 하기가 可能하게 된다. Fermi 面은 말하자면 金屬의 “電子狀態圖”이다. 純粹金屬의 Fermi面의 實驗的 決定은 1950年代에 始作되었으며 여기에 刺戟을 받아서 電子의 Energy band의 새로운 計算方法이 많이 생겨났다.

實驗技術의 精密化에 따라서 研究의 對象도 簡單한 Alkali 金屬에서부터 遷移金屬 貴金屬에 漸次로 複雜한 것을 取扱하게 되었다. 그리하여 周期律表中の 거의 모든 金屬元素에 對한 研究가 完成하는 것도 오래지 않을 것으로 보여진다.

여기서 合金의 電子論에 對한 現狀을 보면 理論的으로나 實驗的으로나 極히 不完全한 狀態이다. 여기에는 合金의 理論에 關한 問題意識이 不足되고 있다는 것도 큰 原因이기는 하지만 合金 그 自體의 性質이 電子論에 關한 理論的 및 實驗的인 取扱을 심하게 困難하게 하고 있다는 點도 있다. 그러나 近來에 와서 陽電子消滅法이 銅合金에 對하여 有效한 手段이며, 또한 中性子の 非彈性散亂에서 鉛合金의 Fermi面에 關한 情報가 얻어지는 등, 今後 合金의 Fermi面 決定을 爲한 여러가지 實驗法이 開發될 것으로 期待된다.

合金의 電子理論으로서 有力하다고 생각되고 있는 것은 Friedel의 理論과 擬 potential 理論인데 Friedel의 理論은 合金(稀薄合金)의 電氣抵抗, 弛豫效果, 2個의 不純物原子 또는 空孔間의 相互作用, 核磁氣共鳴 等に 適用시킬 수 있는 것이며, 擬potential 理論은 合金中の 空孔와 溶質原子 혹은 2個의 溶質原子間의 相互作用에너지를, 積層缺陷에너지, 金屬中の 不純物原子에 依한 殘留抵抗, 金屬中の 空孔의 形成에서지 등의 計算을 可能하게 하는 것으로서 合金의 Fermi面의 理論的 導出은 今後에 남겨진 重要한 課題인 것이다. 그리고 合金의 相의 安定性에 關한 說明도 Fermi面에 關한 實驗과 理論의 今後의 進歩에 따라서 解決될 것임이 期待된다.

## 5. 擴散理論 및 相變態理論

金屬材料의 狀態變化는 거의 모두가 陽이온의 移動을 隨伴하는 것이다. 이것은 金屬材料의 加工이나 性能의 改善을 爲하여 널리 應用되고 있으며 그 基礎過程으로서 擴散이나 相變態의 機構를 解明함이 要望되고 있다. 그럼에도 不拘하고 理論的 및 實驗的 研究가 뒤떨어지고 있다.

여기에는 다음의 2가지 原因이 있다고 생각된다. 첫째로는 金屬結晶中の 陽이온의 移動이 外部條件의 變化에 對한 應答이 極히 鈍하다는 點이다. 둘째로는 金屬結晶中에서 陽이온의 移動을 隨伴하는 現象은 반드시 무엇인가의 熱力學的 驅動力에 依해서 惹起되는 不可逆過程이며, 平衡狀態를 對象으로 하는 從來의 熱力學이 그대로는 適用할 수 없다는 點이다.

擴散이나 相變態의 研究에서는 “活性化에너지”라는 말이 자주 쓰이며 實驗結果는 이것으로서 極히 잘 整理되어 있으나 活性化 에너지의 本質이란 點에 있어서는 不明한 點이 많으며 어떤 現象의 活性化에너지의 絕對值를 電子論的으로 導출할 수 있었다는 例도 그다지 없다.

活性化에너지는 즉 反應速度論에 基礎를 두는 概念으로서 이로부터 反應速度에 關한 Arrhenius의 式이 導出되고 있으며 많은 反應에 對하여 잘 成立되고 있다. 그런데 近來에 와서 擴散係數의 溫度依存性이 이 式에 따르지 않는 例가 가끔 發見되고 있다. 이 原因으로서는 다음의 3가지 境遇를 생각할 수 있다. 第一은 溫度에 따라 擴散의 機構가 다르다는 可能性, 第二은 全溫度에 걸쳐서 擴散의 機構는 同一하나 活性化에너지가 溫度變化를 하는 可能性, 第三으로는 Arrhenius의 式은 全혀 適用될 수 없을지도 모를 可能性이다. 그리고보면 擴散研究에서 지금까지 취하여오던 神聖不可侵이라는 立場의 Arrhenius의 式도 反省을 充分히 하고 第二 및 第三의 問題에 對하여 좀더 根本으로부터 다시 考察되어야 하지 않을까 생각된다.

結局 擴散의 活性化에너지에 關한 問題는 根本的으로 “動的 過程의 中間의 狀態”에 있어서의 陽이온과 電子의 相互作用으로서 取扱하여야 할 것인데 아직 이 方向의 研究가 極히 드물다는 것은 遺憾이다. 그리고, 擴散의 境遇라도 體心立方金屬이나 合金으로 되면 理論的인 取扱이 極히 困難하게 되어 末開發分野로 되고 있다.

특히 合金中의 擴散으로 되면 現象을 完全히 記述하기 爲하여 必要한 因子의 數가 많아져서 實驗도 힘들게 될과 同時에 不可逆過程의 熱力學에 있어서의 連結現象, 溶質原子와 空孔과의 相互作用, 格子振動의 濃度依存性 等等 理論的으로 解決해야 할 問題가 많이 나온다. 또한 異相間의 擴散의 境遇 界面 濃도가 平衡狀態圈에 依해 주어지는 濃도와 다른 수가 많은 合金系에서 發明되고 있으나 이 原因도 現在로서 明確치 않다. 擴散의 研究에서 擴散係數의 溫度依存性을 測定하고 活性化에너지를 決定하면 이로서 終了되었다고 생각하던 時代는 이미 지나갔음을 強調하여 두고져 한다.

合金의 相變態에 있어서 가장 많은 研究가 行하여 졌음에도 不拘하고 가장 뒤떨어져 있는 것은 析出일 것이다. Wilm이 Duralumin의 時効硬化現象을 發見한 以來로 約70년이 經過하고 있는 오늘날 Duralumin의 時効硬化의 主因인 Guinier-Preston Zone의 生成原因에 關하여는 아직도 不明한 點이 많다. G.P. Zone의 性質에 關한 詳細한 情報는 지나칠 程度로 많으므로 今後는 G.P.Zone의 成因을 解明하기 爲하여 努力해야 할 것이다.

從來 析出의 速度論的인 取扱은 Becker에서 始作된 核生成理論의 影響을 壓倒的으로 많이 받고 있어 여러 現象이 巧妙하게 說明되고 있으나 “析出核”의 存在에 關한 實驗的證據는 아무 것도 없음에 注意해야 한다. 또한 析出理論은 電子論이나 轉位論에 比하여 훨씬 實用材料의 開發에 有用하였던 實績을 가지고 있음으로 學問的 問題意識이 不足하기 쉬움을 反省해야 할 것이다.

相變態理論中에서 Martensite 理論이나 規則

—不規則變態 理論은 어느 程度 確立된 感이 있으며 近來에는 Massive變態와 Spinodal 分解의 研究가 많이 이루어지고 있다. 이들은 아직 實驗的 事實의 蓄積을 爲해 奔忙한 段階이며 理論的 定立에는 그다지 進展되지 않았다고 볼 수 있다. 또한 相變態理論에서는 반드시라고 할 수 있을 程度, 界面에너지와 界面反應이라는 概念이 쓰이고 있으나 이들의 實體把握도 아직 全然 不明이다.

點缺陷의 研究는 擴散이나 相變態의 現象과 密接하게 關係하고 있으나 點缺陷을 研究하는 者의 多大數가 點缺陷自體의 問題에만 興味를 지나치게 가지고, 또한 點缺陷의 實驗結果에 지나친 自信을 지니고 있는 듯하며 거기다가 實驗手段으로서는 電氣抵抗의 測定에만 依存하고 있는 듯 한데 이 點에 關하여 核磁氣共鳴을 利用한 點缺陷研究의 將來가 期待된다.

## 6. 結晶塑性理論(轉位論)

可塑性이 豊富하다고 하는 것은 金屬의 特徵의 하나이며, 金屬이 實用的으로 널리 쓰이게 된 큰 理由로 되고 있다. 金屬의 塑性은 金屬材料科學 및 金屬加工學의 基礎로서 重要한 研究對象이다. 結晶物質에서 金屬만큼 可塑性이 顯著한 것은 없을 것이다. 쌀알 程度의 크기의 金으로부터 約 1平方미터의 金箔을 만들수가 있음은 좋은 例이다. 이와같은 可塑性의 原因은 根本的으로 金屬結晶이 陽이온단의 配列에 依하여 되고 있는 點과 結合에 方向性이 그다지 없다는 點에 있다. 金屬의 塑性變形의 基本的 過程은 原子面을 境界로 하여 結晶이 1原子間隔만큼 옆으로 스립(slip) 함에 있으며 이는 金屬結合의 性質로 보아 可能한 것으로 생각됨으로서이다. 그러나 이것만으로는 金屬을 塑性變形하는데에 要하는 外部應力의 實驗値가 理論値의 1/1,000~1/10,000 程度임을 說明할 수가 없다. 이 矛盾은 “스립의 核”으로서의 “轉位”가 存在하고 있음으로서 비로소 說明할 수가 있었다.

轉位の 概念은 1901년에는 이미 彈性理論에

있어서 固體안의 内部應力의 原因을 說明하는 것으로서 Weingarten에 依해 提唱되고 있으며 1905년에는 Timpe에 依해서 轉位の 周圍의 應力場의 計算이 行하여지고 있다. 그러나 이 轉位를 結晶의 스티 變形과 結付시키는 생각이 나온 것은 1928년부터 1929年 사이이며, 이 2年間に Dehlinger, Polanyi, Orowan, Yamaguchi 等に 依하여 서로 獨立的으로 發表된 論文이 오늘날의 轉位論의 骨格을 形成하고 있다.

1930年 前後라는 時代는 De Brogli, Heisenberg, Schrödinger 等に 依하여 量子力學이 建設된 時代이며, 오늘날의 金屬理論의 基礎를 이루는 것이 모두 이 時代에 생겨났다고 하는 것은 극히 興味로운 일이다. 轉位論의 基礎를 쌓은 前述한 5人의 先覺者의 論文도 研究의 對象이나 現象이 相異하였음에도 不拘하고 매우 柔軟하게 轉位の 移動에 依한 塑性變形의 概念에 到達하고 있는 것은 注目할만한 일이다.

Taylor는 轉位는 極히 작은 應力으로 運動할 수 있음을 前提로 하여 考察을 進行시켰음으로 金屬이 有限한 強度를 가지고 있음을 說明하는 일이 中心問題였었다. 한편 Orowan이 轉位論에 到達한 動機는 結晶이 스티 變形을 하기 쉬운 理由를 追究하기 爲해서였음으로 이는 Taylor의 境遇와는 正反對의 立場에서였음으로 매우 興味롭다. Taylor의 立場은 轉位の 靜的인 取扱이였었고, Orowan의 立場은 轉位の 動的인 取扱이였었다. 이들은 각각 轉位論의 2개의 學問的 立場의 源泉으로 된 것이다.

轉位の 靜的取扱에 關한 理論은 轉位の 幾何學 및 彈性論이 主體이며, 이것은 1950年 前後에 그나름대로 完成하고 있다. 그간에 Pierls, Nabarro, Mott, Frank, Read, Cottrell, Suzuki 等 各己 研究者의 이름을 붙여서 불리우는 理論을 成果로서 자아내고 있다.

轉位の 動的取扱은 轉位の 運動等 動的舉動에 主體를 두는 것이다. Orowan의 것은 準靜的인 取扱이라. 도 볼 수 있는 것이나 近來에 와서는 轉位の 運動力學의 研究가 發展되고 있다. 이의 動機로 된 研究는 1959年의 Johnston-Gilman의

實驗이다. 그들은 LiF의 結晶을 써서 轉位の 運動을 etch Pit 法으로 調査하여 轉位の 運動速度를 應力의 函數로서 決定하였다. 그들은 더우기 運動轉位の 數와 運動轉位の 速度와를 각각 strain과 stree의 函數로서 實驗的으로 求하여는 一定한 strain velocity로서 結晶을 變形시킬 때의 stress-strain 曲線을 算出할 수가 있어, 따라서 結晶의 降伏強度를 豫測할 수가 있음을 提示하였다. 金屬結晶에서는 初轉位密度가 積은 完全도가 높은 試料를 만들기가 힘든다는 點, 轉位の 速度가 극히 高速인 點 等으로 因하여 研究가 困難하였으나 近來에는 銅과 亞鉛에 對하여 LiF와 같은 實驗들이 行하여지고 있다.

이리하여 金屬이나 合金의 強度에 關한 諸問題 例컨데 降伏強度나 固溶硬化의 機構를 轉位の 運動力學的 舉動에 依하여 解明하고자 하는 試圖가 많이 이루어지게 되었다.

오늘날 轉位論의 中心的問題의 하나는 合金의 強度의 原因을 解明하는 일이다. 金屬固溶體의 強度를 說明하는 理論으로서는 約25年前에 Cottrell에 依해서 提唱된 溶質原子의 轉位에의 偏析效果에 端緒를 둔 “固着機構”와 溶質原子가 高速으로 運動하는 轉位에 摩擦效果를 주는 것이 固溶體強化의 原因이라고 하는 “摩擦機構”가 對立된 樣相으로 되어 있다. 이 對立에 判定을 내린다고 하는 일은 甚히 困難한 問題로서 運動力學的理論이 더욱 發展되는 것을 기다릴 必要가 있는 것으로 생각된다. 더욱 以上の 理論들은 面心立方固溶體에 關한 것으로서 體心立方固溶體는 取扱이 더욱 複雜하게 된다.

轉位論의 또한가지 重要課題는 加工硬化의 問題이다. 이것은 Taylor로 하여금 轉位論을 創始하도록 한 問題로서 轉位論이 始作된 때 부터 지금까지에 膨大한 實驗의 및 理論的 研究가 行하여지고 있음에도 不拘하고 아직 解決되고 있지 않다. 이 事態는 析出에 있어서의 G.P.Zone의 問題와 닮았다. 加工硬化의 問題에 限定할 뿐이 아니라 多數의 轉位가 複雜하게 相互作用을 하고 있는 境遇에 對하여 適用시킬 수 있는 理論의 出現이 切實하게 要望된다.

轉位論은 結晶塑性理論의 主役일 뿐아니라 結晶의 다른 性質에 對해서도 重要한 寄與를 함이 提示되고 있다. 즉 半導體의 電氣的性質, 強磁性體의 磁氣的性質, 結晶의 成長機構, 結晶內部에 있어서의 化學反應等에서도 轉位の 作用이 重要한 結果를 招來하고 있는 境遇가 많다. 轉位에 依한 電子의 散亂이나 運動轉位에 對한 傳導電子의 摩擦力 等 “轉位の 電子論” 이라고도 말할 수 있는 分野에 今後의 發展이 크게 期待되는 拜이다.

以上 各 分野에 있어서의 金屬理論의 지금까지의 成果와 未解決問題를 展望하여 본 格인데 모

든 分野에 걸쳐서 말할 수 있는 것은 合金으로 되면 모든 問題가 純金屬에 比하여 飛躍的으로 어렵게 되는 點, 陽이온의 移動이 따르는 現象은 電子의 運動만으로 取扱할 수가 있는 現象에 比하여 實驗이 어렵기 때문에 理論을 正確하게 檢討할 수 없는 段階에 있는 것이 많다는 點, 平衡의 思考法을 그대로 非平衡現象에 適用하는 것은 問題의 本質을 애매하게 하여 버리는 點, 等이다. 또한 모든 分野에서 體心立方金屬의 研究가 面心立方金屬의 研究에 比해서 뒤떨어져 있다는 點을 指摘할 수가 있겠다.

/// “과학과기술”지 投稿案内 ///

=論 壇= 가. 學術研究論壇 : 産業發展에 寄與할 수 있는 國內외의 最新 科學技術

나. 學術情報 : 새로운 海外의 科學技術 정보 紹介

=固 定 欄 = 가. 科學春秋 : 生活周邊에서 일어나는 여러가지 事例中 科學技術의인 側面에서 指導 및 改善이 必要한 內容을 骨字로 한 것.

나. 내가 본 世界第一 : 筆者가 경험한 가운데 가장 理想的인 施設 및 運營方法 또는 존경할만한 人物의 研究態度 및 生活哲學의 紹介

=原稿枚數= 가. 論壇기타 原稿 : 25枚內外(200字 원고지)

나, 科學春秋 : 6枚內外(200字 원고지)

다. 내가 본 世界第一 : 13枚內外(對象施設 및 人物의 스케치)

라. 寫眞 : 1枚(명함판)

=其 他= 外來語表記는 文教部에서 指定한 표기법을 使用하고 도량형은 政府가 指定한 도량法인 미터法으로 표기해야 함.