

ZnO의 화학구동력에 의한 MgAl₂O₄의 입계이동

최 균 · 조의성 · 강석중
한국과학기술원 무기재료공학과
(1992년 9월 28일 접수)

Chemically Induced Grain Boundary Migration of MgAl₂O₄ by ZnO

Kyoon Choi, Eu-Seong Cho and Suk-Joong L. Kang

Department of Ceramic Science and Engineering,
Korea Advanced Institute of Science and Technology
(Received September 28, 1992)

요 약

MgAl₂O₄ 스피넬에서 화학구동력에 의한 입계이동현상을 연구하였다. MgAl₂O₄ 소결체는 Al₂O₃ 분말과 MgO 분말을 혼합하고 공기중에서 1600°C, 60시간 소결하여 만들었다. 이 소결체를 1500°C, ZnO 분위기에서 열처리 하였다. 열처리하는 동안 입계는 굽거나 각이지면서 전체 입계면적이 증가하였다. 입계이동이 일어난 부분에서는 ZnO의 양이 다른 부분보다 6 wt% 높게 검출되었고 이것은 ZnO의 고용에 의해 화학구동력에 의한 입계이동이 일어났음을 의미한다. 어떤 줄어드는 입자에서는 한 입자내에서 이동하는 두 각진 입계가 서로 평행하게 되는 현상이 관찰되었다. 이 결과는 입계이동의 구동력이 줄어드는 입자의 확산층에 존재하는 정합변형에너지임을 보이는 실험적인 증거이다. MgAl₂O₄의 정합변형에너지를 각 방향에 따라 계산해보면 {111}면에서 최대가 되고 {100}면에서는 최소가 된다. 따라서 계면에너지가 최소가 되는 면은 {111}면이지만 각이진 면의 면적수는 입계이동의 구동력이 가장 작은 면인 {100}면일 것으로 판단된다.

ABSTRACT

The chemically induced grain-boundary migration has been studied in MgAl₂O₄ spinel under ZnO atmosphere. MgAl₂O₄ compacts been prepared by sintering powder mixture of Al₂O₃ and MgO at 1600°C for 60 h in air. The sintered MgAl₂O₄ has been heat-treated at 1500°C in a ZnO atmosphere. During the heat-treatment grain boundaries have become curved or faceted, and the total area of grain boundaries have increased. In the migrated region, the ZnO content is higher by 6 wt% than that in other regions, indicating that the migration was induced by addition of ZnO. In some shrinking grains, the faceted planes of different grain boundaries for the same grain are parallel to each other. This result provide an experimental support for the coherency strain energy in diffusion layer of the shrinking gram as being the major driving force. Calculated coherency strain energy of MgAl₂O₄ shows the maximum at {111} planes and the minimum at {100} planes. Although the minimum surface energy is at {111} planes, the faceted moving boundaries are expected to be {100} planes because of lowest driving force for the grain-boundary migration.

1. 서 론

다결정 물질의 입계를 통하여 모상과 고용도를 갖는 용질원자가 첨가되면 입계를 통한 용질원자의 확산과 함께 입계에서 입내로의 체적확산이 일어난다. 이때 용질원자의 고용과 함께 입계가 이동하는 현상이 금속계^{1,2)} 뿐 아니라 요업계^{3,4)}에서도 많이 관찰되고 있는데 이를

화학 구동력에 의한 입계이동(chemically induced grain boundary migration : CIGM)이라 한다. 이 현상의 미세 조직상 특징은 입계가 휘거나 각이지면서(faceting) 곡률 중심으로부터 멀어지는 방향으로 이동하여 입계의 면적이 증가하는 것이다. 이것은 일반적인 입계이동 현상과는 대조적인 것으로 입계이동의 구동력이 입계에너지의 감소가 아님을 보여준다. 이 구동력에 대한 여러가지 제안⁵⁾

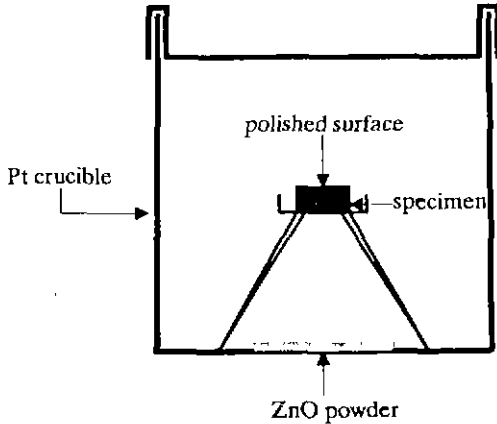


Fig. 1. Sample position during heat-treatment.

중에서 Hillert⁶⁾가 제안한 정합변형에너지 모델이 여러 현상들을 비교적 잘 설명하고 있다. 정합변형에너지 모델에 의하면 용질원자의 입계확산에 이은 체적확산으로 입계 양쪽에는 확산층이 생기는데 이 부분에는 원래 조성과의 격자상수 차이에 의해 정합응력이 생긴다. 한쪽 입자내의 응력이 전위 등의 형성으로 인하여 해소되면 양쪽 입자간의 에너지 차이에 의해 원자가 응력이 큰 입자에서 다른 쪽으로 이동하면서 그 반대쪽으로 입계 이동이 일어난다. 이러한 입계이동시 생성되는 상은 입계를 통한 용질원자의 공급에 의해 안정한 고용상이 되며 입계이동의 구동력은 줄어드는 입자의 확산층에 형성된 정합변형에너지가 된다.

MgAl₂O₄는 normal spinel 구조로서 산소이온이 최밀 입방 충전된 안정한 구조를 하고 있기 때문에 2가와 3가의 양이온 비가 1:1인 산화물에서 흔히 관찰되는 구조이다. 따라서 이 물질에서 CIGM 현상을 관찰하는 것은 CIGM이 요업계에서 일반적인 것임을 보이는 하나의 좋은 예가 될 것이다. 본 실험에서는 고온에서 높은 증기압⁷⁾을 갖고 있어서 기상을 통한 용질원자의 공급이 용이한 ZnO를 용질원으로 선택하였다. ZnO는 Al₂O₃와 반응하여 normal spinel 구조인 ZnAl₂O₄를 형성하기 때문에 MgAl₂O₄에 쉽게 고용될 것으로 생각되며 이 과정에서 CIGM 현상이 일어날 것으로 판단하였다

2. 실험방법

MgAl₂O₄ 소결체는 MgO와 Al₂O₃의 혼합분말을 고온에서 장시간 열처리하여 얻었다. 99.99% Al₂O₃ 분말과 시약급 MgO 분말을 일정 비율로 정량하여 알루미늄 불과 함께 플라스틱 병에 담고 증류수를 채워서 24시간

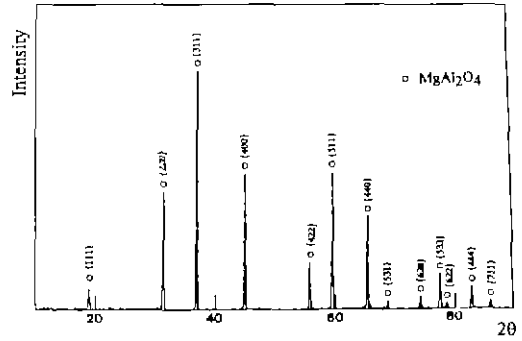


Fig. 2. X-ray diffraction pattern of sintered MgAl₂O₄.

습식 분말링하였다. 얻어진 슬러리를 24시간 동안 95℃의 건조기에서 건조시킨 후 마노 유발에 갈아서 65 mesh 체로 제가를 하였다 이 분말을 직경 8mm의 다이에 0.5g 정도 넣어서 형태를 겨우 유지할만큼 약하게 1차 성형한 다음 100 MPa의 압력으로 냉간정수압성형(CIP)하였다. 성형된 시편을 대기중의 수직 관상로에서 1000℃, 2시간 하소하고 1600℃로 60시간 소결하였다. 이때 가열 및 냉각속도는 200℃/h이었다.

소결 시편의 열처리 과정은 다음과 같다. 그림 1과 같이 ZnO 분말을 0.1g 정도 담은 백금도가니 안에 백금삼발이를 놓고 그 위에 0.25 μm까지 연마한 시편을 연마면이 위로 향하도록 놓은 후 뚜껑을 덮었다 이 도가니를 1500℃에서 30분 또는 1시간 동안 열처리하였다. 열처리 중 가열 및 냉각속도는 50℃/min이었다. 열처리 후 연마 면 위에 증착된 ZnO를 제거하기 위하여 초산을 담은 플라스틱 병에 시편을 담가서 6시간 정도 끓는 물에 증탕하였다.

MgAl₂O₄는 Mg와 Al의 비율에 따라 격자상수의 변화를 보이는데 이를 이용하면 시편의 정확한 조성을 알아낼 수 있다. 먼저 CuKα를 이용한 X선 분말회절법으로 격자상수를 알아내고 Chiang과 Kingery의 결과⁸⁾를 이용하여 시편의 조성을 결정하였다. 시편의 밀도는 부식하지 않은 시편의 광학사진 위에서 점분석법으로 측정하였다. 소결 시편은 인산으로 부식하였고 소결조직과 열처리조직은 주사전자현미경으로 관찰하였다. 열처리 후 입계 이동이 CIGM임을 확인하기 위하여 입계가 이동한 부분을 따라 조성분석(EDX)하여 ZnO의 양을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 MgO 분말과 Al₂O₃ 분말을 혼합하여 1600℃에서 60시간 소결한 시편의 X선 회절도이다. X선 회절

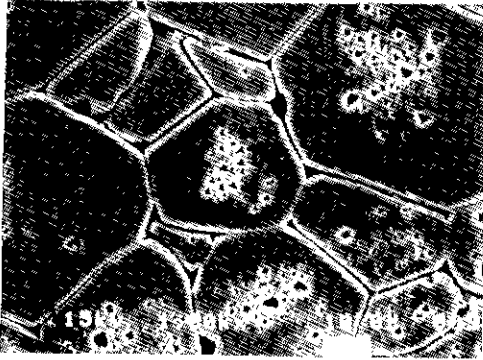
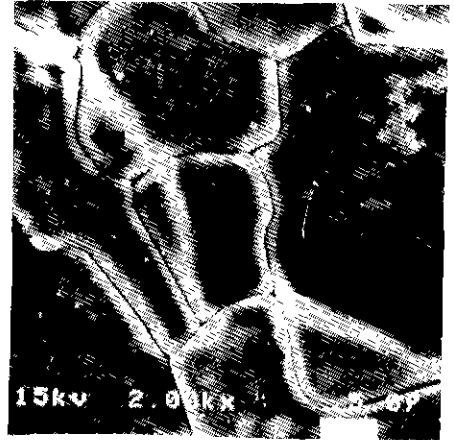


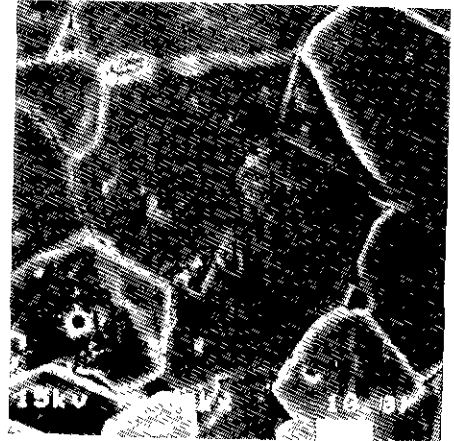
Fig. 3. SEM micrograph of sintered $MgAl_2O_4$ Specimen etched in 100% H_3PO_4 at 200°C for 15 minutes.

peak는 모두 $MgAl_2O_4$ peak임을 알 수 있다. $MgAl_2O_4$ 는 고온으로 올라감에 따라 $MgO : Al_2O_3$ 의 비가 1 : 1이 아닌 비화학양론성을 보이는데 이때 격자상수는 Al_2O_3 의 양에 따라 변화한다⁸⁾. X선 회절 결과로부터 계산된 시편의 격자상수는 0.8063 nm이므로 Chiang과 Kinerky⁸⁾의 결과에 의하면 시편의 조성은 $MgO \cdot 1.18Al_2O_3$ 가 된다. 이러한 격자상수의 변화는 3가 양이온의 일부가 2가 양이온 자리에 치환되면서 일어난 것이다⁹⁾. 이 치환에 의해 2가 양이온 자리에는 공공이 생기며 이 공공으로 다른 2가의 양이온이 쉽게 치환될 수 있을 것으로 예상된다.

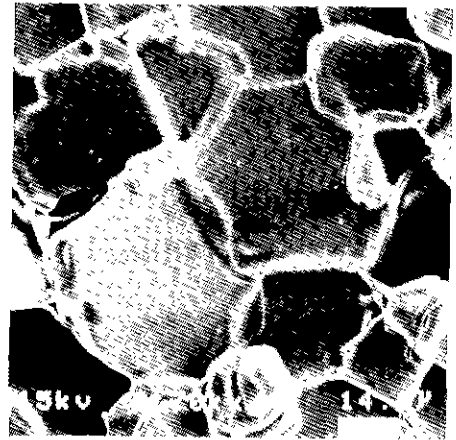
그림 3은 소결시편의 미세조직으로 일반적인 소결체의 미세조직처럼 입체는 직선에 가까운 모양을 갖고 있다. 입체와 입자 내부에 관찰되고 있는 다수의 기공은 인산으로 입체를 화학부식시키는 과정에서 과부식되어 실제 기공보다 크게 보인다. 부식시키기 전의 시편상에서 시편 밀도는 약 97%였다. 열처리 후 입체는 휘거나(그림 4(a), 화살표) 각이 지거나(그림 4(b), 화살표) 과도모양(그림 4(c), 화살표)이 되었는데 이것은 CIGM에서 볼 수 있는 전형적인 미세조직이다. 이 그림에서 입체 옆에 남아 있는 희미한 선들은 열처리 전 입체가 있던 곳으로 소결체의 미세조직은 휘거나 각이 지지 않은 평이한 입체로 되어 있었으나 열처리 중에 입체가 이동하여 입체의 면적이 증가하였음을 보여준다. 입체가 지나간 부분의 조성을 알아보기 위하여 그림 5(a)의 각 점들에 대해 조성분석(EDX)을 하여 그 조성을 그림 5(b)에 나타내었다. 입체가 지나간 부분의 ZnO 양이 다른 부분보다 약 6 wt% 높게 나왔다. 따라서 입체이동은 ZnO의 고용에 의한 CIGM 현상임을 알 수 있다. 입체이동이 일어나지 않은 부분에서 비교적 다량의 ZnO가 검출된



(a)

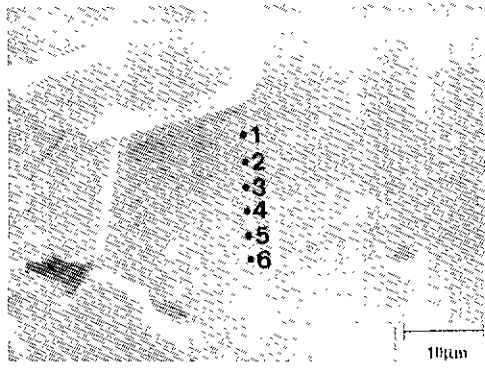


(b)

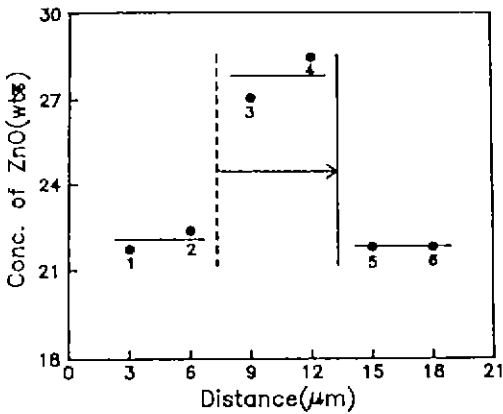


(c)

Fig. 4. SEM micrographs showing (a) curved grain boundaries, (b) faceted grain boundaries, and (c) corrugated grain boundaries in $MgAl_2O_4$ heat-treated at 1500°C for 30 minutes (a and b) or 1 h (c) in a ZnO atmosphere.



(a)



(b)

Fig. 5. Measured concentration of ZnO (b) in migrated region and original grain in the micrograph shown in (a) (The dotted and solid lines respectively, show the initial and final position of the grain boundary, and arrow indicates migration direction.).

것은 표면에 증착된 ZnO가 초산에 의해 완전히 제거되지 못하고 잔류했거나 열처리 중 체확산에 의하여 ZnO가 시편표면에 침투하였기 때문인 것으로 생각된다.

열처리 중 양이온 공공자리로 Zn이 치환될 것으로 예상되는데 이에 따른 격자상수의 변화로 인해 확산층에는 응력이 발생되며 이 응력에 의해 입계이동이 구동될 수 있다. 결정계가 육방정인 경우 정합변형에너지는 쉽게 계산된다¹⁰⁾. 실온에서 스피넬의 탄성계수 값¹¹⁾을 대입하여 각 면의 상대적인 정합변형에너지의 크기를 계산하였다. 그림 6에서 α 와 β 는 결정축 x, y와 실제 응력이 가해지는 축인 x' , y' 과의 각도¹⁰⁾이다. 보다 정확한 계산을 위해서는 열처리 온도인 1500°C에서의 탄성계수 값이 필요하지만 실온의 것으로도 그 상대적인 값은 추정해 볼 수 있을 것이다. 계산결과를 보면 {100}면에서 정합

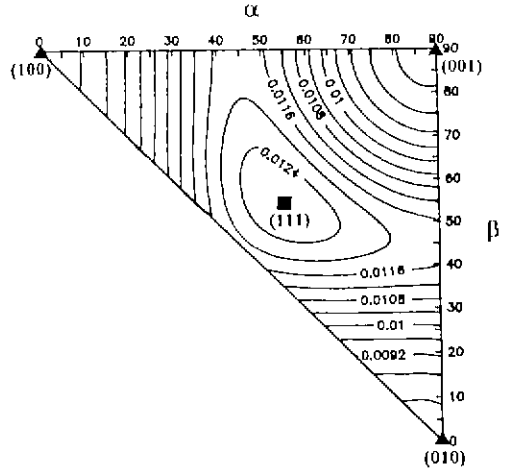


Fig. 6. Calculated coherency strain energy map (arbitrary unit) of MgAl₂O₄. ■ and ▲ denote the planes with the maximum and minimum coherency strain energy, respectively.

변형에너지가 최소가 되며 {111}면에서 최대가 된다. 액상 기지상 내에서 스피넬의 계면에너지가 최소가 되는 면은 {111}면인데¹³⁾ 반해 정합변형에너지는 오히려 이 면에서 최대가 됨을 알 수 있다. 따라서 입계이동의 구동력 면에서 보면 열처리 중 입계는 정합변형에너지가 큰 면이 빨리 이동할 것이므로 정합변형에너지가 최소인 면인 [100]면이 나타나게 될 것이다. 이러한 경향이 두드러지면 열처리 중 줄어드는 입자의 입계는 [100]면으로만 구성되어 각이지게 될 것이다.

그림 4(b)는 입계에 각이 지면서 입계의 방향이 거의 평행한 경향을 보이는 미세조직이다. 입계이동 중 각이 지는 현상은 일부 세라믹계^{4,13)}나 금속계^{14,15)}의 열처리 중 관찰된 바 있다. 이전에서도 논의하였듯이⁴⁾ 이동하는 입계의 면이 줄어드는 동일입자내에서 평행하게 되는 것은 줄어드는 입자의 결정방향에 의하여 이동입계의 모양이 결정된다는 것을 의미한다. 정합변형에너지 모델에서도 줄어드는 입자의 확산층에 형성된 정합변형에너지가 입계이동의 구동력이 되므로 줄어드는 입자내에서 두 입계가 평행하게 되는 것은 쉽게 설명될 수 있다. 따라서 여기서 관찰된 평행한 각짐현상은 입계이동의 구동력이 줄어드는 입자의 확산층에 존재하는 정합변형에너지라는 간접적인 증거가 된다. Frank 이론^{16,17)}에 따르면 이동하는 입계의 각짐현상은 방향에 따라 입계이동 속도를 그렸을 때 극소값을 보이는 불연속적인 첨점(cusp)이 존재할 때만 가능하다 여기서 입계이동 속도는 다시 입계 이동도(mobility)와 입계이동 구동력의 곱으로

표시되므로 입계이동도나 구동력에 첨점이 존재할 때만 비로써 각짐현상이 설명될 수 있다. 그러나 그림 6에서 보면 입계이동의 구동력은 방향에 따라 연속적으로 변화하므로 첨점이 존재하지 않는다. 따라서 각짐현상은 방향에 따른 입계 이동도의 이방성으로 설명해야만 할 것이다. 그러나 이러한 논의는 입계구조, 원자단위에서의 입계이동 등 보다 근본적인 연구와 해석이 전제되어야 할 것으로 판단된다.

4. 결 론

비화학양론 조성을 갖는 Mg-Al spinel을 ZnO 분위기에서 열처리하여 CIGM 현상을 관찰하였다. 직선에 가깝던 입계들은 열처리 도중 이동하여 휘거나 각이 지면서 전체 입계의 면적이 열처리 전보다 증가하였다. 입계가 이동한 부분을 따라 조성분석한 결과 ZnO의 양이 다른 부분보다 약 6wt% 높게 나왔다. 따라서 관찰된 입계의 이동은 용질원자의 고용이 수반되는 화학구동력에 의한 입계이동이다. 정합변형에너지의 계산을 통해 {100}면의 정합변형에너지가 최소이고 {111}면이 최대임을 알 수 있었고 줄어드는 입자의 각진 면들은 {100}면일 것으로 추정되었다. 실험에서 관찰된 평행한 각짐현상은 입계이동의 구동력이 줄어드는 입자의 확산층에 형성된 정합변형에너지임을 보이는 증거이다. 반면 각짐 자체는 방향에 따라 연속적으로 변화하는 구동력만으로는 설명될 수 없으므로 이동도에 불연속이 있다파 생각되며 이를 확인하기 위한 기초적인 연구가 요구된다.

후 기

그림 6의 정합변형에너지도는 이효용 박사의 도움으로 계산된 것임.

REFERENCES

1. Y.-J. Baik and D.N. Yoon, "The Effect of Curvature on the Grain Boundary Migration Induced by Diffusional Coherency Strain in Mo-Ni Alloy," *Acta Metall.*, **35**(9), 2265-2271 (1987).
2. F.J.A. den Broeder and S. Nakahara, "Diffusion Induced Grain Boundary Migration and Recrystallization in the Cu-Ni System," *Scr. Metall.*, **17**(3), 399-404 (1983).
3. K.-J. Yoon, and D.N. Yoon, and S.-J.L. Kang, "Chemically Induced Grain Boundary Migration in SrTiO₃," *Ceram Int.*, **16**, 151-155 (1990).
4. H.Y. Lee and S.-J.L. Kang, "Chemically Induced Grain Boundary Migration and Recrystallization in Al₂O₃," *Acta Metall.*, **38**(7), 1307-1312 (1990).
5. A.H. King, "Diffusion Induced Grain Boundary Migration," *Int Mat Rev.*, **32**(4), 173-189 (1987).
6. M. Hillert, "On the Driving Force for Diffusion Induced Grain Boundary Migration," *Scr Metall.*, **17**(2), 237-240 (1983).
7. *The Oxide Handbook*, p. 194. Edited by G.V. Samsonov. IFI/PLENUM, New York, 1973
8. Y.-M. Chiang and W.D. Kingery, "Grain-Boundary Migration in Nonstoichiometric Solid Solutions of Magnesium Aluminate Spinel I. Grain Growth Studies," *J Am Ceram Soc.*, **72**(2), 271-277 (1989).
9. M. Matsui, T. Takahashi, and I. Oda, "Influence of MgO Vaporization on the Final Stage Sintering of MgO-Al₂O₃ Spinel,"; pp. 562-573 in *Advances in Ceramics*, Vol. 10 Edited by W.D. Kingery. The American Ceramic Society, Columbus, Ohio, 1984.
10. J.E. Hillard, "Spinodal Decomposition,"; Ch. 12, pp. 497-560 in *Phase Transformations*, American Society for Metals, Metal Park, Ohio, 1970.
11. J.W. Edington, "Interpretation of Transmission Electron Micrographs," Appendix 3, p. 99, N.V. Philips Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, 1975.
12. S.-Y. Park, K. Choi, S.-J.L. Kang, and D.N. Yoon, "Shape of MgAl₂O₄ Grains in a CaMgSiAlO Glass Matrix," *J. Am. Ceram Soc.*, **75**(1), 216-219 (1992).
13. J.-W. Jeong, "Chemically Induced Migration and Corrugation of and Recrystallization at Interfaces of Cubic ZrO₂ System," Ph.D. Thesis. Korea Advanced Institute of Science and Technology, Seoul, Korea, 1990.
14. F.-S. Chen and A.H. King, "The Misorientation Dependence of Diffusion Induced Grain Boundary Migration," *Scr Metall.*, **20**(10), 1401-1404 (1986).
15. R. Schmelzle, B. Giakupian, T. Muschik, W. Gust, and R.A. Fournelle, "Diffusion Induced Grain Boundary Migration of Symmetric and Asymmetric <011> {011} Tilt Boundaries During the Diffusion of Zn into Cu," *Acta Metall.*, **40**(5), 977-1007 (1992).
16. F.C. Frank, "On the Kinematic Theory of Crystal Growth and Dissolution Processes"; pp. 411-419 in *Growth and Perfection of Crystals*. Edited by R.H. Doremus, B.W. Roberts and David Turnbull, Wiley, N.Y., 1958.
17. F.C. Frank, "The Kinematic Theory of Crystal Growth and Dissolution Processes: II," *Z Phys. Chem. Neue Folge*. Bd. 77, S. 84-92 (1972).