

니켈기 전열관 소재에서의 결정립계 Misorientation 분석

이용복, 이덕열
고려대학교

장진성, 이창규, 국일현
한국원자력연구소

요 약

니켈기 전열관 소재에서 결정립계의 misorientation을 분석하였다. 일반적으로 대부분의 결정립계에서 석출물을 관찰 할 수 있지만 쌍정과 만나게 되면서 석출물의 분포가 갑작스럽게 변하는 것을 관찰 할 수 있다. 이러한 현상은 결정립계의 구조와 에너지에 관련 되는 결정립계의 misorientation 특성에 갑작스런 변화가 생겨나기 때문이다. 이러한 결정립계의 misorientation 특성은 T.E.M (Transmission Electro Microscope)에서 얻은 각 결정립의 Kikuchi pattern을 이용하여 분석하였다. 석출물을 갖는 결정립계들은 random high angle 결정립계이고 석출물이 존재하지 않는 결정립계들은 특정한 C.S.L (Coincidence Site Lattice) 결정립계이었다.

1. 서 론

증기발생기의 전열관재료로 사용되는 alloy 690을 2차에 걸쳐 냉간가공한 후 1100℃에서 0, 1, 3, 10분 동안 용체화 처리하고 약 3~4 °C/sec 로 냉각하여 조직을 관찰하였다. 관찰결과 일부분의 결정립계에서는 석출물이 생성되지 않는 것이 관찰되었다. 특히 쌍정(twin)이 결정립계와 만나게 되면서 석출물의 분포가 현저하게 변하는 것을 관찰할 수 있었다. 만약에 석출물이 핵생성하기 위한 구동력(driving force)이 같다면, 석출된 석출물의 분포는 핵생성 자리의 수와 에너지에 관계가 있을 것이다. 그리고 결정립계에서 핵생성 자리의 수와 에너지는 이웃한 결정립들 사이에 이루는 결정립계 구조에 크게 의존할 것이다. 고각 결정립계(grain boundary)의 기하학적 구조를 설명하기 위해서 편리하고 폭넓게 사용하는 것은 Coincidence Site Lattice(CSL) 모델이다⁽¹⁾. 즉, 결정립계는 두 격자점이 서로 겹치면서 새로운 초격자(superlattice)를 만든다는 것이다. 그러므로 그림

1에서 크기가 작은 원으로 표시된 격자와 검은 원으로 이루어진 두 격자를 종이면에 수직인 [001]에 대해서 53.1° 만큼 회전시키면 크기가 큰 원으로 이루어진 격자가 형성된다⁽²⁾. 이렇게 큰 원으로 형성된 격자를 CSL 이라고 한다. 그리고 초격자를 이루는 격자점 대 결정립을 이루는 격자점의 분율이 1/Σ로 되는 결정립계를 “Σ” 결정립계라고 명명한다. 그러므로 이 경우에서 CSL의 단위포(unit cell)에 부피 대 격자포(lattice cell)의 부피 비(즉, 격자점 수의 비)는 1/5이 된다. 따라서 결정립계는 Σ = 5 로 표기한다.

입방정(cubic)의 경우에, 3차원적인 CSL이 [h k l]에 대해 θ만큼 회전을 하므로써 이루어지면 회전시킨 축과 각도 그리고 Σ값 사이에는 아래의 관계식이 성립한다⁽¹⁾.

$$\theta = 2 \arctan (y/x) \sqrt{N} \quad (1a)$$

$$\Sigma = x^2 + N y^2 \quad (1b)$$

여기서 x 와 y는 (≥ 0)인 정수이고, N = (h² + k² + l²) 이다. 입방정에서 Σ 값은 홀수의 값만 가지므로 만약에 짝수의 Σ 값이 나오면 홀수의 Σ 값이 나올 때까지 2로 계속해서 나누어준다.

결정립(grain) 1에서 결정립 2로 결정축(crystal axes)을 변환(transformation)하는 것을 표현하는데 행렬을 사용한다. 이 행렬을 misorientation matrix 라고 한다.

$$M = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{bmatrix} \quad (2)$$

여기서, a_{ij}는 결정립 1의 결정축 좌표계(coordinate system)에 대해 결정립 2의 결정축 좌표계에 방향 여현(direction cosine)값이다. 이러한 misorientation 행렬의 특성은 직교성 이다. 그리고 이러한 misorientation 행렬로 부터 misorientation 각도와 방향은 다음과 같이 구할 수 있다⁽³⁾.

$$\cos \theta = \frac{(a_{11} + a_{22} + a_{33} - 1)}{2} \quad (3a)$$

$$u : v : w = (a_{32} - a_{23}) : (a_{13} - a_{31}) : (a_{21} - a_{12}) \quad (3b)$$

Misorientation 측정 방법에는 T.E.M을 사용할 경우에 ① Pole and Line method, ② Triangulation method, ③ Stereographic method, ④ Tilting angle method 등이 있다. 앞의 두 방법은 Kikuchi band를 사용해서 구하는 방법이고, 뒤의 두 방법은 Zone axis를 입사빔의 방향에 평행하게 맞춘 후에 crystal axes를 구해서 측정하는 방법이다. 본 연구에서는 Pole and Line method⁽⁴⁾를 사용하여 쌍정과 만나면서 결정립계에서 석출물의 분포가 갑자기 변화하는 것을 결정립계의 Σ 값과 연관지어서 설명하고자 한다.

2. 실험방법

실험조건은 96년 추계학술발표 논문집에 있는 것과 동일하다. 분석방법으로 선택한 pole and line 방법은 3개의 직각좌표계를 사용하여 두 입계사이에 misorientation 행렬을 구하는 것이다. 3개의 직각좌표계는 Crystal frame (CF), Pattern frame (PF), Reference frame (RF) 이다. misorientation 행렬은 하나의 CF에서 다른 CF으로 회전시키는 행렬을 뜻한다. CF은 <100> 방향으로 선택한다. 그리고 PF은 pattern에서 하나의 pole을 Z축으로 하고 pole을 포함한 Kikuchi band에 수직한 방향을 X축으로 선택한다. 그리고 RF은 투과빔의 방향을 Z축으로 하고 인화지의 테두리를 X축과 Y축으로 선택한다. 1단계는 CF을 PF으로 회전시키는 행렬, [CP]를 구한다. 2단계는 PF을 RF으로 회전시키는 행렬, [PR]를 구한다. 3단계는 CF을 RF으로 회전시키는 행렬, [CR]=[PR]·[CP]를 구한다. 4단계는 CF1에서 CF2로 회전시키는 행렬 [M12]=[CR2]⁻¹·[CR1]를 구한다. 위의 과정을 그림 2에 나타내었다.

3. 실험결과 및 고찰

그림 3은 1100℃에서 1분 동안 용체화 처리한 시편의 조직사진이다. 그림 4에 나타난 결정립계의 특성을 pole and line 방법으로 결정립계의 misorientation 행렬을 구하므로써 알아냈다.

각각의 misorientation 행렬로부터 회전축과 회전각도를 구한 결과는 표 1에 나타내었다.

표 1. 결정립들 사이에 misorientation axes 과 angles의 실험값, 이론값 및 결정립계들의 특성

		[UVW]	각도, °	계면특성 (Σ 값)	$\Delta\theta$ (ν_m), °
계면 1/2	실험값	0.8097 : -0.5235 : -0.7369	37.36	random	xxx
	이론값	3 : -2 : -3	xxx		
계면 2/3	실험값	-0.9802 : -0.9260 : 1.0219	57.78	twin (3)	3.34 (8.66)
	이론값	-1 : -1 : 1	60		
계면 3/1	실험값	0.0497 : -1.3223 : 0.7324	49.13	special (15)	2.75 (3.87)
	이론값	0 : -2 : 1	48.2		

Random 과 special 입계의 구별은 Brandon의 기준, $\nu_m = \nu_0 \Sigma^{-1/2}$ 을 근거로하여 판단하였다⁽⁵⁾. 따라서 alloy 690 관을 1100°C에서 소둔 열처리한 경우 random high angle 결정립계를 따라서 석출물이 생성되었지만 $\Sigma=15$ 인 special 결정립계를 따라서 석출물은 생성되지 않았다. 물론 $\Sigma=3$ 인 쌍정립계에서도 석출물은 생성되지 않았다.

5. 결론

1) T.E.M을 사용하여 Pole and line 방법으로 계면들의 misorientation 관계를 규명하였다. 입계_{2/3}의 경우 [-1 -1 1]축으로 57.78° 회전하였고, 입계_{3/1}은 [0 -2 1]축으로 49.13° 회전한 관계를 유지하고 있는 것을 밝혔다. 그리고 입계_{1/2}는 [3 -2 -3]축으로 37.36° 회전한 경우였다.

2) 입계_{2/3}은 $\Sigma=3$ 인 쌍정립계이고, 입계_{3/1}은 $\Sigma=15$ 인 special 입계이며 입계_{1/2}는 random 입계이다. 그리고 $\Sigma=3$ 과 $\Sigma=15$ 인 입계에서는 석출물이 없지만 random 입계에서는 석출물이 생성되었다. 그러므로 하나의 결정립계에서 쌍정과 만나는 영역에서 결정립계의 구조는 급격한 변하게 된다. 즉 석출물이 결정립계를 따라서 생성되지만 쌍정과 만나면서 special 입계로 바뀌게 되면 계면에너지가 random 입계의 경우보다 상당히 낮으므로 석출물이 존재하지 않게된다. 그래서 석출물의 분포가 갑자기 변하는 현상이 나타나게 된다.

참고문헌

1. S. Ranganathan, Acta Cryst., 21, 197 (1966)
2. R. E. Reed-Hill, R. Abbaschian, Physical Metallurgy Principles, 3rd, PWS, Boston, (1994)
3. V. Randle, The Measurement of Grain Boundary Geometry, Institute of Physics, Bristol and Philadelphia (1993)
4. C. T. Young *et al*, Metall. Trans. A, 4, 2081 (1973)
5. D. G. Brandon, Acta Met., 14, 1479 (1966)

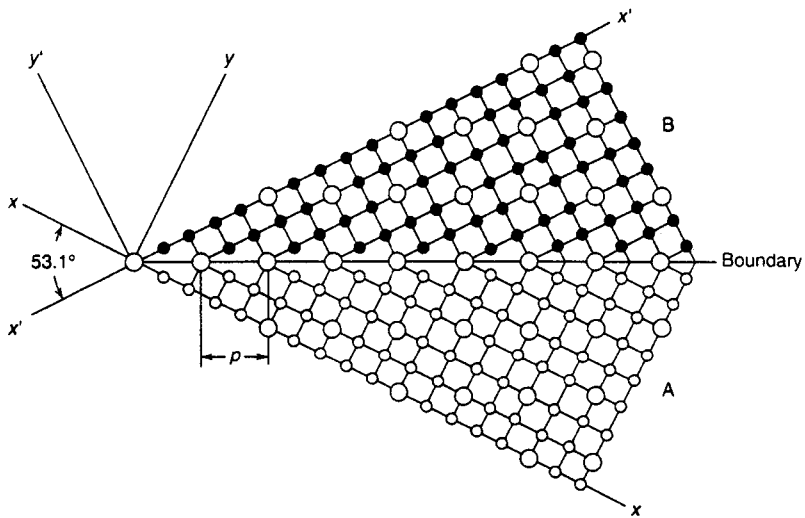


그림 1. $\langle 100 \rangle$ 축으로 53.1° 회전시켜서 $\Sigma=5$ 의 결정립계를 만듦

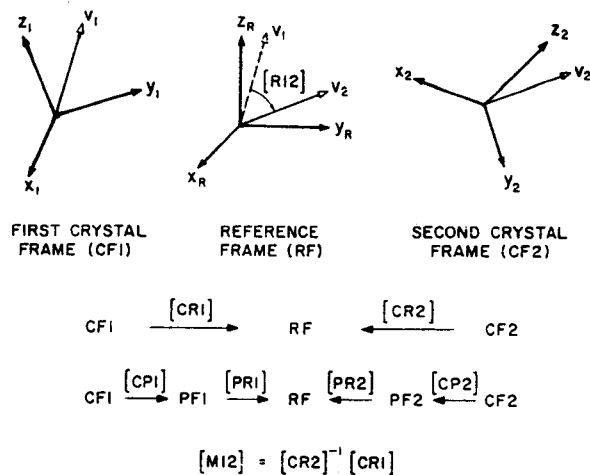


그림 2. Misorientation 행렬을 구하는 단계

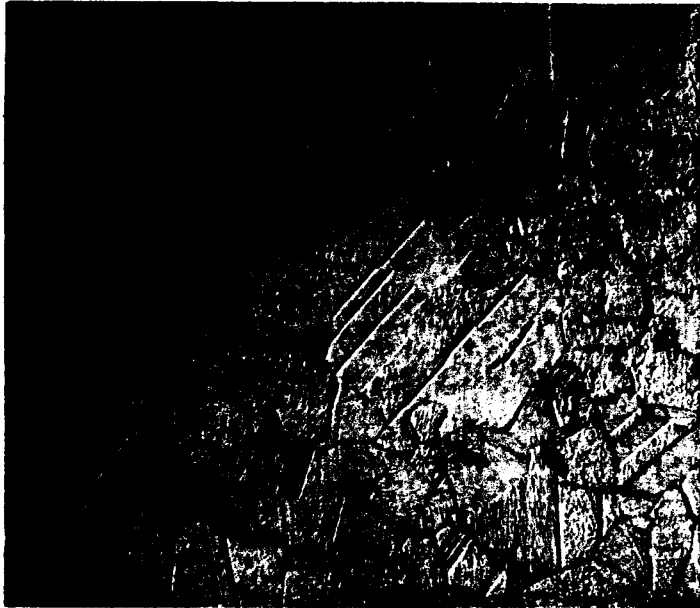


그림 3. 1100°C에서 1분 용체화처리한 시편의 조직사진



그림 4. 1100°C에서 1분 용체화처리한 alloy 690의 TEM 사진