

X선 회절법을 이용한 집합조직 분석

신형준, 유상임, 이동녕
 서울대학교 재료공학부
 siyoo@plaza.snu.ac.kr

1. 서 론

대부분의 금속 및 세라믹 재료들은 수많은 결정립(grain)으로 이루어진 다결정체(polycrystalline body)이다. 이러한 다결정체의 경우, 내부 결정립들의 방위가 무질서하다면 등방성을 나타낸다. 그러나 이러한 다결정체도 변형, 재결정, 상변태, 증착 등의 제조공정을 거치면 결정립들이 특정한 방위로 배열되기 쉽다. 재료 내부에 특정한 방위의 결정립들이 잘 발달된 경우 재료가 우선방위(preferred orientation)를 가진다거나 혹은 집합조직(texture)이 발달하였다고 말한다. 결정립은 대부분 단결정(single crystal)으로 이루어져 있으며 결정립들이 집합조직을 가지면 마치 단결정이 결정학적 방향에 따라 기계적 및 물리적 성질이 변하는 이방성(anisotropy)을 갖는 것과 같이 이방성을 나타내게 된다. 재료의 집합조직이 강하게 발달할수록 이방성은 더욱 커지게 되므로 재료의 특성을 최적화하기 위해서는 집합조직을 적절히 제어하는 것이 매우 중요하다. 집합조직을 분석하는 방법은 X-선 회절법, 중성자 회절법, 투과전자현미경(TEM)을 이용한 Kikuchi 패턴 분석, EBSD(Electron Back Scattered Diffraction Pattern)법 등 여러 가지가 있다. 본 특집에서는 이 가운데 X-선 회절법에 대해 설명하고자 한다.

2. X-선 회절법에 의한 집합조직 분석법의 발전

1950년대까지는 판재의 집합조직은 주로 사진법으로 측정하였다. 즉 반사 X-선 강도를 일련의 사진 필름의

흑화도로 관찰하였다. 따라서, 그 극점도는 정성적이었으며 그 강도의 등고선도 극밀도가 낮음, 중간, 높음과 같이 대략적인 구역으로만 구분하여 표시하였다. X-선 회절법을 이용한 집합조직 측정은 1924년 Weber에 의해 처음으로 사용되었다. 그러나 이것은 단지 극점도 측정용 고니어미터(goniometer)의 소개에 해당하고, 그 후 Decker 등과 Norton은 Geiger counter를 사용함으로써 극점도의 정량적 분석이 본격화되었다.

대부분의 극점도 측정법에서는 단색광(monochromatic radiation)을 이용하며, 빔의 강도는 포인트 디텍터(point detector)를 사용하여 측정한다. 하지만 여러 가지 상들이 혼재하여 있는 경우 좀더 에너지가 높은 중성자 회절(neutron diffraction)이나 전자 회절(electron diffraction)을 이용하기도 한다. Szpunar는 에너지 산란 디텍터(energy dispersive detector)를 사용하여 주어진 시편 방위(sample orientation)에 대해 다색광(polychromatic radiation)으로 전범위의 $\{hkl\}$ 격자면을 동시에 측정하기도 하였다. 또한 포인트 디텍터가 아닌 1차원 혹은 2차원 PSD(Position-Sensitive Detector)를 사용한 측정법도 발달하였는데, 이러한 디텍터들은 주로 중성자 회절법에 많이 쓰인다. 최근에 발달된 2차원 PSD에서는 고해상도의 CCD를 사용하여 일련의 Debye 링을 측정하고 이로부터 극점도를 매우 빠른 속도로 측정한다.

3. 극점도 (Pole Figure)

집합조직을 나타내는 방법 중에서 극점도를 통하여 표현하는 방법이 가장 일반적으로 알려져 있다. 극점도에서 극의 표현은 구면극좌표계(spherical polar coordi-

nate)의 스테레오 투영(stereographic projection)으로 나타낸다. 극점도에서는 임의의 고정된 결정좌표계의 방향 $\langle hkl \rangle$ 을 시편좌표계에 대해서 스테레오 투영하여 나타낸 것이다. 그리고 시편에 의해 결정된 시편좌표축을 스테레오 투영구의 기준축으로 하여 스테레오 투영도의 기준 위치로 삼는다. 그리고 다양한 방위의 결정립들의 $\{hkl\}$ 면에 대한 극을 기준좌표계에 대하여 표시하여 이를 극밀도 분포에 따라 밀도 등고선을 그림으로써 극점도를 완성한다. 여기서 $\{hkl\}$ 극은 측정시의 Bragg각에 의해 특정한 격자 방향으로 고정한 것이며, 하나의 결정립 즉, 단결정에 대해서 여러 개의 극들이 표시된다. 하나의 단결정에 의해 표현된 여러 개의 $\{hkl\}$ 극들의 스테레오 투영도에서의 각도로부터 그 단결정의 방위를 결정하게 된다. 다결정 재료의 극점도를 고려할 경우에 결정은 대칭성을 갖고 있으므로 극점도에서 특정 방위를 표현할 때에 입방정 재료의 경우, $\{100\}$ 극은 3개, $\{111\}$ 극은 4개, $\{110\}$ 극은 6개, $\{hk0\}$ 극은 12개 그리고 $\{hkl\}$ 극은 24개로 표현하게 된다. 그러므로 가장 간단한 극점도는 가장 큰 대칭성을 갖는 면의 극분포를 나타내는 것으로 보통 $\{100\}$, $\{110\}$, $\{111\}$, $\{211\}$ 면 등에 대해 극점도를 구한다. 많은 갯수의 극들을 표시해야 하는 $\{hkl\}$ 극점도의 경우는 극밀도를 나타낼 경우, 서로 중첩되는 영역이 많아져서 우선방위가 명확하게 표현되지 않는 경향이 있다.

4. 극점도 측정

X-선 회절법에 의한 극점도 측정은 시편의 두께가 두꺼울 때 시편의 표면에서 반사되는 빔을 이용하여 집합조직을 측정하는 반사모드(reflection mode)와 시편의 두께가 얇은 박막시료에서 투과되는 빔을 이용하여 집합조직을 측정하는 투과모드(transmission mode) 두 가지로 나눌 수 있다. X-선은 물질에 흡수가 잘 되기 때문에 투과모드를 이용하여 집합조직을 측정하기 위해서는 시편의 두께가 약 100 nm 이하이고, 물질의 흡수 계수가 낮은 경우에만 사용할 수 있다. 다음에 이 두 가지 집합조직 측정법에 대해 설명하고자 한다.

4.1 숄츠 반사법(Schulz Reflection Method)

Bragg 법칙에 따르면 면간 거리가 d_{hkl} 이고 면지수가 $\{hkl\}$ 일 때, 이 면들에 의해 회절이 일어나는 조건은 다음과 같다.

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad (1)$$

여기서 2θ 는 입사빔과 회절빔 사이의 각도를 나타내며 λ 는 X-선 파장을 나타낸다. 우선 시편을 고니어미터에 장착하고 특정 반사면 $\{hkl\}$ 에 대한 Bragg 회절 조건에 만족하도록 고니어미터를 2θ 로 이동하여 고정한다. 시편을 고니어미터에 장착하면 시편은 세종류의 운동을 하게 된다.

- 시편의 평면에 평행한 방향으로 이동한다. 이것은 측정되는 결정립의 수를 증가시켜 측정되는 집합조직이 되도록 시편 전체의 통계적인 값을 나타내게 하는 것이다.
- 판재 표면에 수직한 축을 중심으로 회전한다. (ϕ)
- 판재의 횡방향 축을 중심으로 회전한다. (ψ)

Fig. 1(a)는 고니어미터에 장착된 시편의 기하학적 배치를 개략적으로 나타낸 것이며, 그에 해당하는 스테레오 투영도를 Fig. 1(b)에 나타내었다. X-선 빔이 타겟에서 나와 산란슬릿에 의해 제한되고 폭이 좁은 슬릿을 통해 시편으로 가게 된다. 우선 시편이 수직하게 배치되면 판재면에 수직한 방향은 입사빔과 회절빔 사이의 각을 이등분 하게 되고 Fig. 1(a)에 표시된 회절 벡터 \mathbf{k} 와 완전하게 일치하게 된다. 그러므로 측정강도는 판재면에 평행한 $\{hkl\}$ 면으로부터 얻어진다. 만약 시편을 ϕ 만큼 회전시키고, 시편 면에 수직인 축을 중심으로 ψ 만큼 회전시키면, 이처럼 기울어진 방향으로 배열되어있는 $\{hkl\}$ 면의 측정강도가 측정되며 이는 극점도 상에서 Fig. 1(b)에 해당하는 부분에 표시된다. 이처럼 극점도 전 범위에 해당하는 위치에서 $\{hkl\}$ 의 발달 강도를 측정할 수 있다.

숄츠반사법의 주된 문제점은 회절 강도가 측정되는 집합조직의 변화뿐만 아니라, 고니어미터의 기하학적 배치에도 영향을 받는다는 것이다. 따라서, 다음과 같은 보정이 필요하다.

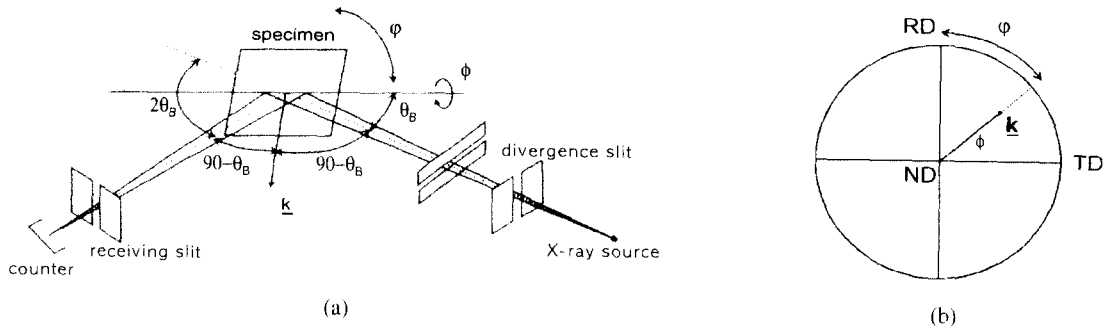


Fig. 1. Schematic diagrams of goniometer (a) and projection showing diffracting vector, \mathbf{k} (b).

(1) 백그라운드 보정(Background Correction)

빔의 백그라운드 강도는 재료 내의 비간섭성산란(incoherent scattering)과 형광빔(fluorescence), 공기 분자와의 반응, 전기 잡음 등 때문에 일어난다. 디텍터와 시편 사이에 모노크로메이터(monochromator)를 장착할 경우 백그라운드 값을 현저히 낮추어 주고 형광빔도 제거해준다. 이 경우에는 soller slit을 사용하여 빔이 평행하도록 유지해줘야 한다. 공기 중 산란(air scattering)은 빔이 나오는 곳에 집속기(collimator)를 달아주거나 진공 중에서 실험함으로써 줄일 수 있다. 그러나 실질적으로 빔의 백그라운드를 완전히 제거하기는 힘들며, 측정 강도에서 백그라운드 강도를 빼줌으로써 이의 영향을 제거할 수 있다. 그런데 백그라운드 값은 시편이 기울어질수록 그 값이 작아지므로, 극점도를 측정할 때 측정하는 모든 ϕ 값에 대해 백그라운드 값을 측정한다.

(2) 탈집중화 보정(Defocusing Correction)

빔이 시편에 조사되는 곳의 모양은 빔의 집속시스템과 시편 표면과 입사빔과의 기하학적 관계에 따라 변한다. 만약 원기둥 형태의 빔이 사용된다면 기울어진 시편의 표면에서는 타원형이 된다. 그런데 시편이 점점 기울어질수록 타원의 형태는 점점 늘어나게 된다. 이처럼 빔이 퍼지게 되면 시편이 많이 기울어진 상태에서는 회절된 빔의 일부분만이 디텍터로 들어가기 때문에 빔의 강도가 낮아지는 효과를 가져온다. 이러한 탈집중화는 빔 사이즈가 작은 원형 집속기(~직경 0.5 mm)를 사용하며, 큰 수광 슬릿을 사용하면 줄일 수 있다. 이론적으로 보정하기 위해서는 다음식을 사용할 수 있다.

$$I_{\phi}^{\text{corr}} = I_{\phi} \frac{I_{\phi=0}^{\text{corr}}}{I_{\phi}^{\text{rand}}} \quad (2)$$

여기서 I_{ϕ}^{corr} 는 보정된 빔 강도, I_{ϕ} 는 측정된 빔 강도, I_{ϕ}^{rand} 는 무질서한 방위를 갖는 시편이 기울기 ϕ 에서 나타내는 빔 강도를 의미한다. 이때 사용하는 빔 강도는 백그라운드 보정을 끝낸 값을 사용한다.

(3) 극밀도의 정규화(Normalization of Pole Density)

극밀도는 대부분 위에서 보인 백그라운드 보정과 탈집중화 보정을 한 후 나타내게 된다. 극밀도는 측정되는 특정면이나 실험적인 변수들에 상관없는 표준값으로 나타내어지기 위해 정규화를 해준다. 가장 많이 사용하는 방법은 무질서한 분포의 배수(m.r.d.: multiples of a random distribution)로 나타내는 방법이다.

이 값은 완전극점도(complete pole figure)상의 모든 빔 강도를 합한 후, 각각 면적에 따라 가중치를 줌으로써 구한다.

$$I_{\alpha\beta}^{\text{norm}} = I_{\alpha\beta} \frac{\sum_i \sin\alpha_i}{\sum_i I_{\alpha\beta} \sin\alpha_i} \quad (3)$$

이때 극점도 전면적에 대해 합은 1이 된다. 결국 극밀도 값이 1이라는 것은 무질서한 시편에서와 같은 강도의 방위가 발달했다는 것을 의미한다. 불완전극점도(incomplete pole figure)의 경우는 올바른 정규화 값을 얻기 힘들기 때문에 측정된 범위에서는 위와 같은 식을 써서 표현하고, 최종 정규화는 방위분포함수(orientation distribution function)를 구한 후에 정확하게 할 수 있다.

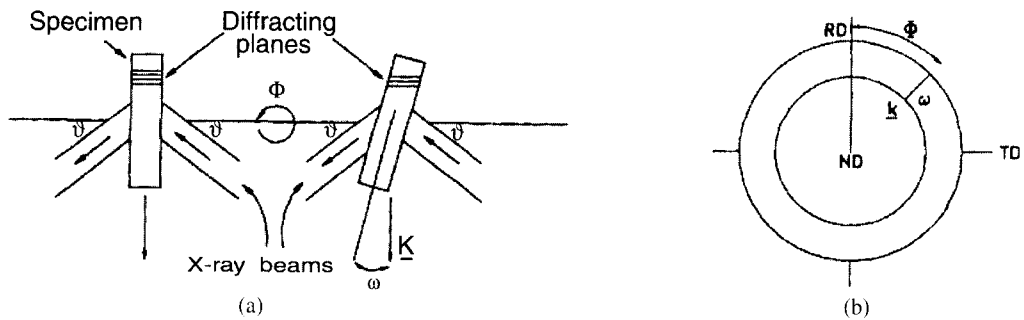


Fig. 2. Schematic diagrams of transmission method (a) and projection showing position of diffracting vector, k (b).

4.2. 투과법

이 방법은 X선 흡수계수가 낮고 두께가 얇은 시편에 대해 쓰인다. 측정강도를 최대화하기 위해서는 시편의 두께와 흡수계수의 곱이 Bragg 각의 코사인 값과 같도록 해야 한다. Fig. 2(a)는 투과법의 개략도를 나타낸다. 만약 고니오미터의 대원을 Fig. 2(b)와 같이 ω 만큼 회전 시킨다면 회절 벡터 k 는 Fig. 2(c)와 같이 극점도에서 같은 각만큼 이동하게 된다. 각 ω 는 $(90-\phi)^\circ$ 와 같다. 그리고 Φ 만큼 회전하는 동안 ω 가 일정한 값을 유지하고 있다면 일련의 동심원이 극점도에 나타나게 된다. 여기서도 빔의 강도가 Bragg 각과 w 에 따라 변하기 때문에 다음식으로 보정해 주어야 한다.

$$\frac{I_{\omega, \phi}}{I_{\omega, \phi}^0} = \frac{\cos\theta [\exp\{-\mu t/\cos(\theta - \pi)\} - \exp\{-\mu t/\cos(\theta + \pi)\}]}{\mu t \exp\{-\mu t/\cos\theta\} [\cos(\theta - \pi)/\cos(\theta + \pi) - 1]} \quad (3)$$

여기서 m 은 시편의 흡수계수, t 는 시편의 두께, q 는 Bragg 각, w 는 시편의 회전각이다.

4.3. 완전 극점도(Complete Pole Figure)

X선으로 집합조직을 측정할 때는 탈집중화 현상, 시편의 형상, 그리고 흡수계수 등에 의해 불완전극점도를 얻을 수 밖에 없다. 반사법으로 구한 극점도는 중심에서 가장 정확하고 $\phi=50\sim 70^\circ$ 구간까지는 보정한 값으로 사용할 수 있지만 이보다 더 벗어난 곳의 값은 반사법으로 측정할 수 없다. 완전극점도를 구하기 위한 방법은 여러 가지가 있는데, 대표적인 것으로 반사법과 투과법을 모두 측정하여 이를 합치는 방법이 있다. 즉 $\phi=0\sim 70^\circ$ 인 구간은 반사법으로 측정하고, $\phi=50\sim 90^\circ$ 의 구간은 투과

법으로 측정하여서 겹쳐지는 부분에서 반사 강도와 투과 강도를 비교하여 결합하고 이로부터 극점도 전체를 표현할 수 있다. 하지만 실험적으로 완전극점도를 얻는 것은 많은 노력이 필요하며, 이렇게 결합된 반사/투과법은 종종 두 영역의 불완전한 일치로 인해 문제를 일으킬 수도 있다. 최근에는 정량적인 집합조직 분석 기술이 발달함에 따라 여러 장의 불완전극점도로부터 방위분포함수(orientation distribution function)를 구하고 이로부터 완전극점도를 구할 수 있게 되었다.

5. 방위분포함수

앞 절에서도 말한 바와 같이 각 방위는 극점도에서 여러 개의 극으로 표현이 되기 때문에 여러 방위가 발달한 시편의 경우, 극점도만으로 어떠한 방위가 발달하였는지 혹은 각 방위 성분들의 기여도를 알기가 쉽지 않다. 따라서 이를 좀더 정량적으로 분석하기 위하여 방위분포함수를 사용한다. 방위분포함수 $f(g)$ 는 다음과 같이 정의 된다.

$$\frac{dV}{V} = f(g)dg \quad (5)$$

여기서 g 는 방위를 나타내며, V 는 시편의 전체 부피를 나타내는 것으로 이 식은 결국 V 라는 전체 부피를 갖는 시편 내에서 방위공간 dg 내에 g 라는 방위를 갖는 결정립의 부피 분율을 의미한다. 여기서 방위밀도 f 는 무질서 분포값의 배수로 정규화 한다. 즉 다음의 식으로 정규화 한다.

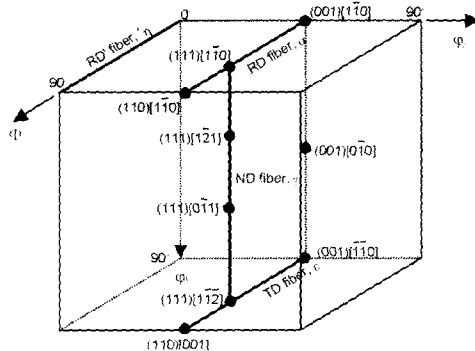


Fig. 3. 3-D view of Euler Space with locations of some important ideal orientations and fibers(Bunge notation).

$$f_{\text{random}} = \int f(g)dg = 1 \quad (6)$$

방위분포함수를 구하는 방법은 크게 구면조화함수를 이용하는 급수전개법(series expansion method)과 방위 공간에서 직접 계산을 하는 이산계산법(discrete method)으로 나눌 수 있다. 여기서 각 방법에 대해서 기술하기는 그 양이 방대하므로 간단하게 각각의 장단점을 알아 보면 다음과 같다. 급수전개법은 계산시간이 빠르고, 계수 값들로부터 집합조직에 따른 이방성을 평균적으로 계산할 수 있으며 급수전개를 유한한 값까지 해줌으로써 잡음효과를 줄일 수 있는 장점이 있다. 또한 결정립 크기나 크거나 회절범의 강도가 약한 경우에도 안정되고 좋은 결과를 가져온다. 하지만 입방정계가 아닌 대칭성이 적은 결정계에 대해서는 많은 수의 극점도가 필요하다. 이산계산법은 크게 WIMV법과 ADC법이 있다. 급수전개법과 비교해볼 때, 고스트 보정(ghost correction)이 간편하게 되며, 여러 가지 시편, 결정 대칭성에 대해서도 프로그램상으로 쉽게 방위분포함수를 구할 수 있다. 또한 일반적으로 급수전개법에 비해 방위분포함수를 구하는데 필요한 불완전극점도의 개수도 적기 때문에 대칭성이 적은 결정계에 대해서 장점을 가지고 있다. 하지만, 데이터의 필터링을 해주지 않을 경우 데이터의 노이즈에 매우 민감하며, 불완전극점도의 정규화가 필요하므로 각 반복 수렴단계에서 항상 실험값과 계산값을 비교해주어야 한다. 또한 결과가 오일러 공간(Euler

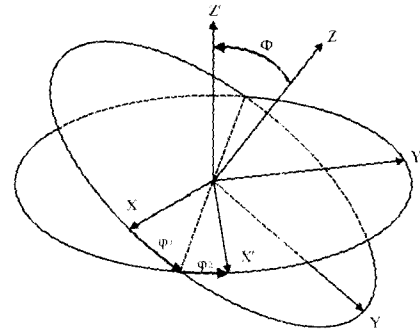


Fig. 4. Definition of Euler angles ϕ_1 , Φ and ϕ_2 .

space) 각 위치에 대한 방위분포함수값으로 나오기 때문에 급수전개법과는 달리 텐서량과 관계된 물성 계산 등에 이용이 쉽지 않다.

방위분포함수는 일반적으로 3차원 오일러 공간에 표시를 한다(Fig. 3). 오일러 공간이란 오일러 각(Euler angle) $\{\phi_1, \Phi, \phi_2\}$ 을 좌표축으로 하는 직교좌표계로 구성된 공간이다. 오일러각은 결정 좌표계의 축이 시편 좌표계의 축과 평행하게 놓여 있는 경우를 이용하여 정의할 수 있다. 즉, 결정 좌표계 Z[001]축을 중심으로 ϕ_1 만큼 회전하고, 새로 만들어진 결정 좌표계에서의 X''[100]축을 중심으로 Φ 만큼 회전한다. 여기서 새로 구성된 좌표계의 Z'[001]축에 대하여 ϕ_2 만큼 회전하여 시편 좌표계와 결정 좌표계가 일치하도록 해주는 회전관계를 나타낸 것이다(Fig. 4). 오일러 공간은 3차원이기 때문에 ϕ_1 면이나 ϕ_2 면에 수직으로 등간격으로 자른 단면을 표시 해주며 어떠한 단면을 선택하는가는 자신이 관심이 있는 방위들이 잘 분포하는 면이 어떤 단면에 잘 분포하는가에 따라 결정한다. Fig. 5에 예로 냉간 압연한 알루미늄의 {111}, {200}, {220} 극점도와 급수전개법으로 구한 방위분포함수를 나타내었다.

6. 결 론

재료의 집합조직의 측정은 장비, 재료, 그리고 얻고자 하는 자료 등 여러 가지 변수에 의존한다. 일반적으로 X-선 회절법을 이용한 집합조직 측정이 가장 적당하다.

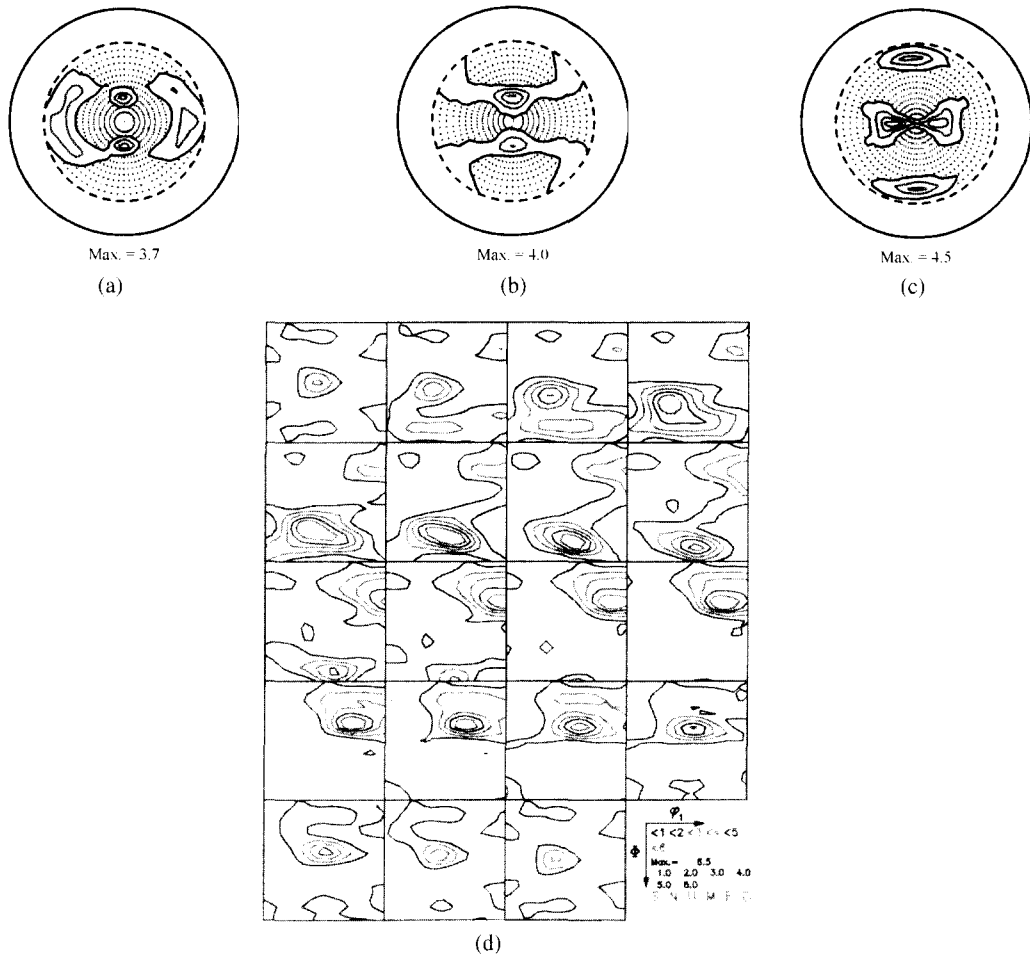


Fig. 5. (a) {111}, (b) {200}, (c) {220} pole figures and (d) ODF of cold rolled aluminum.

이 방법은 다른 분석법에 비해 장비의 유지, 보수면에서 저렴하며, 데이터를 얻기가 비교적 쉽고 빠르다. 그러나 통계적인 수치이므로 결정립이 미세한 경우에만 적용이 가능하며 (<1 mm), 각 결정면들의 회절피크가 잘 분리된 경우에 유용하기 때문에 주로 단상이나 결정의 대칭성이 좋은 재료에 유용하다. 중성자 회절을 이용한 경우는 결정립이 조대한 경우 완전 극점도를 측정할 수 있는 장점이 있으며, 중성자의 특성 때문에 표면층의 집합조직이 아닌 전체 부피에 걸친 집합조직을 측정할 수 있으므로 X-선 회절법의 단점을 보완할 수 있다. TEM으로 전자산란을 이용한 집합조직 분석은 각 결정립들의 개개의 방위를 미세조직과 연관시켜 얻을 수 있으나 다른 분석법들에 비해 상당한 시간과 노력을 요구한다. 가장

최근의 분석법인 EBSD법은 국부적인 미세집합조직을 SEM을 이용하여 측정하는 기술이다. 이 방법은 TEM법에 비해 수월하며 원하는 영역의 집합조직을 결정립별로 얻을 수 있으며, 다상 재료(polyphase material)의 집합조직도 측정할 수 있다. EBSD 측정법은 시편에 결함이 없어야 하며, 변형량이 많은 재료의 경우는 측정이 어렵다는 단점이 있으나 최근의 해상도가 높은 FEG-SEM의 발달로 이러한 한계가 점점 극복되어 가고 있다. 결론적으로 재료에 따라 가장 적합한 집합조직 분석법을 선택하여야 한다. 하지만, 각각의 분석법이 장단점을 가지므로 X-선 혹은 중성자 회절법과 같은 통계적 분석법과 EBSD 혹은 TEM에 의한 개개 결정립의 직접관찰법을 적절히 혼용하는 추세이다.

참고 문헌

1. H-J. Bunge, "Texture Analysis in Materials Science," London, Butterworths (1982).
2. U. F. Kocks, C. N. Tome and H-R. Wenk, "Texture and Anisotropy," Cambridge University press (1998).
3. M. Hatherly and W. B. Hutchinson, "An Introduction

- to Textures in Metals," Inst. Metall. (1979).
4. L. G. Schulz, *J. App. Phys.*, **36**, 2024 (1965).
5. B. D. Cullity, "Elements of X-ray Diffraction," Addison-Wesley (1978).
6. S. Matthies, G.W. Vinel and K. Helming, "Standard Distribution in Texture Analysis," Akademie-Verlag (1987).

	<p style="text-align: center;">신형준</p> <ul style="list-style-type: none"> · 1996년 서울대학교 금속공학과 학사 · 1998년 서울대학교 재료공학부 석사 · 2001년 서울대학교 재료공학부 박사 · 2000년 서울대학교 신소재 공동연구소 선임연구원 - 현재
---	---

	<p style="text-align: center;">유상임</p> <ul style="list-style-type: none"> · 1992년 (미국) Iowa State Univ. 공학 박사 · 1992년 (미국) Ames Laboratory-USD · 1993년 OE 박사후기과정 · 1993년 (일본) 초전도공학연구소 초빙연구원 · 1995년 (일본) 철도종합기술연구소 주임연구원 · 1998년 서울대학교 재료공학부 조교수 - 현재
--	--

	<p style="text-align: center;">이동녕</p> <ul style="list-style-type: none"> · 1961년 서울대학교 금속공학과 학사 · 1966년 서울대학교 금속공학과 석사 · 1967년 University of Washington 금속공학 석사 · 1971년 Vanderbilt University 재료공학 박사 · 1970년 KIST 연구원 · 1974년 서울대학교 재료공학부 교수 - 현재
---	---