

재료조직관찰에 있어서 불균일성의 추출과 파악의 중요성

韓 昌 錫

호서대학교 국방과학기술학과

The Importance of Randomicity of Extraction and Understanding on Material Structure Observation

Chang-Suk. HAN.

Dept. of Defense Science & Technology, Hoseo University
165 Sechul-Ri, Baebang-Myun, Asan City, Chungnam 336-795, Korea

1. 서 론

본 기술해설에서는 재료의 기계적 특성(파괴 또는 변형 등)을 미세조직과의 관계로부터 이해·토론하는 입장에서, 어떻게 금속조직관찰법을 이용하여 왔을까, 또, 장비의 응용에 의하여 어떠한 분야에 대한 분석가능성이 있을가에 대하여 기술하며, 특히, 조직의 불균일성이나 변형의 불균일성에 대하여, 그것들을 금속조직관찰에 있어서 추출·파악하는 것에 대한 중요성에 대하여 기술한다.

2. 재료조직의 불균일성과 변형의 불균일성

미세조직에 의존한 피로균열발생/파괴(주로, 고강도 합금의 극저온 고사이클 피로파괴)를 구체적인 예로서, 조직 및 변형거동의 불균일성에 주목한 금속조직관찰에 대하여 설명하겠다.

2.1 조직의 불균일성

2.1.1 조직의 가장 약한 부분에서 발생하는 피로균열 여러 가지 파괴현상에서 파괴는 부분적으로 발생하여 전체적으로 퍼진다. 이 파괴발생은 구조 또는 조직과 많은 관계가 있다. 그리고, 구조·조직인자를 파괴발생과 연관시켜 살펴보면 다수의 경우에서 조직적 불균일성을 인식할 수 있다. 고강도합금의 극저온 고사이클 피로파괴는 균열발생이 미세조직에 대응하고 있는 전형적인 예의 하나이며, 조직이나 변형의 불균

일성을 파악하고 이해하기 쉬운 것이다.

피로균열은 일반적으로 시험편 표면에서 발생한다고 되어 있다. 그러나, 열간압연강이나 고강도 알루미늄 합금에서는 낮은 응력 축에서 내부 균열발생이 현저한 것과 함께 부하응력에 대하여 균열발생 위치가 변화하는 것은 잘 알려져 있다. 이러한 경우의 대부분은 시험편 내부의 미세 개재물이나 석출물을 균열발생지로서 선택하고 있다. 조직 내에 서도 비교적 쉽게 이러한 것들을 찾아내는 것이 가능하며, 조직과의 대응관계가 명확하다.

극저온 고사이클 피로파괴에서는 내부 균열발생이 보다 지배적으로 되기 때문에 약간의 조직적 불균일성이나 개재물 등의 분포가 매우 조잡한 것에 대해서도 파괴요인으로서 집약된다. 고 Cr-Ni austenite stainless steel[1]과 SUS316LN강 냉간압연재에서는 각각 film상 AlN의 벽개파괴와 Cr, Mo-rich영역(잔류 δ상에 대응)의 파괴가 원인이 되어 피로균열이 발생하였다. 양자 모두 모재의 조직관찰(광학현미경, SEM, TEM)에서는 파괴요인인 개재물이나 응고편석을 검출할 수 없었다. 또, 파괴형태로부터 파괴요인을 추정하는 것도 곤란하였으며, 에너지 분산형 X선 분광장치(EDS)나 전자선 micro analyzer(EPMA)에 의한 정성분석, 주사형 Auger 전자현미경(SAM)에 의한 최상층 표면 및 깊이방향 분석 등, 다방면으로부터의 분석을 축적하여 해석하는 이외에 유효한 방법은 없다. 또는, SPEED법(Selective Potentiostatic Etching by Electrolytic Dissolution Method)[2]

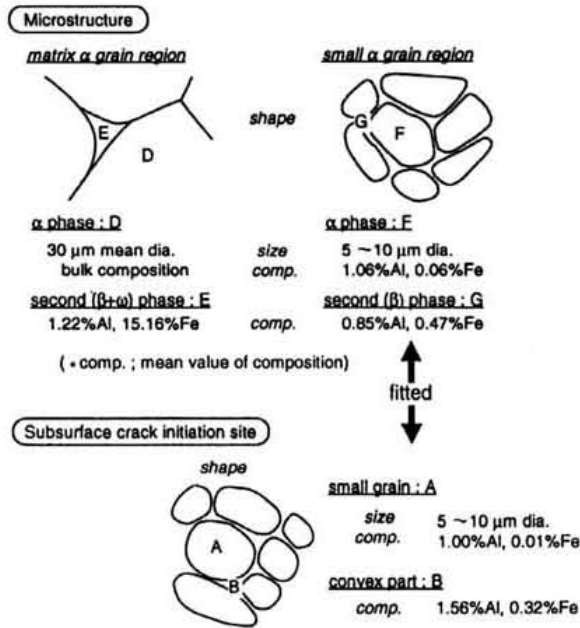


그림 1. 내부균열 발생점과 미세조직의 대응을 나타낸 예.

을 이용하여 석출물이나 개재물을 발견하는 등, 관찰용 시료제작에 많은 고안이 필요하다. 그림 1은 Ti-5Al-2.5Sn 합금에서의 균열발생점과 조직 대응 해석을 정리하여 도시한 것이다[3]. α 상 내의 Al 농도가 낮고, Fe가 농화한 제2상이 결정립 부분을 둘러싼 영역에서 피로균열이 발생한다. 이것을 명백하게 하기 위해서는 수 백 μm 스케일에서 수 μm 스케일에 걸쳐 각 상의 구조, 형태, 분포, 조성 등을 종합

적으로, 즉, macro적인 image를 의식하면서 보다 micro인 영역을 해석하는 수단이 필요하다. 여기에서는 결정방위관계나 분포에 대한 정보는 언급하지 않았으나, 그 중요성은 더 이상 말 할 필요가 없을 것이다.

2.1.2 다결정체의 조직적 불균일성이란?

입계의 존재를 전제로 하는 다결정체에서는 최적의 결정립화를 통하여 결정립이 random하게 배향하는 만큼 조직은 균일화 된다고 생각하자. 물론, 집합조직이 발달하는 만큼 단결정에 가까워지며, 균일하게 된다고 하는 의견도 있다. 따라서, 균일성을 기준으로 하고 그것에 대하여 무엇을 불균일성이라고 정의할 것인가가 중요하다. 불균일성이라고 하는 용어가 편리하긴 하지만, 애매하며 불명확한 것이 원인일 것이다.

2.2 변형의 불균일성

2.2.1 변형거동의 불균일성과 대상 스케일

종종 불균일 변형이라는 용어를 사용하는데, 이것은 광범위한 의미를 갖는다. 즉, 인장시험에서 불연속변형이나 국부적변형, 전위 등의 변형조직에서의 위치적 분포, 변형 mode의 선택(slip system 등) 등 여러 가지로 복잡하다. 여기에서는 변형조직이나 변형 mode를 대상으로 한다.

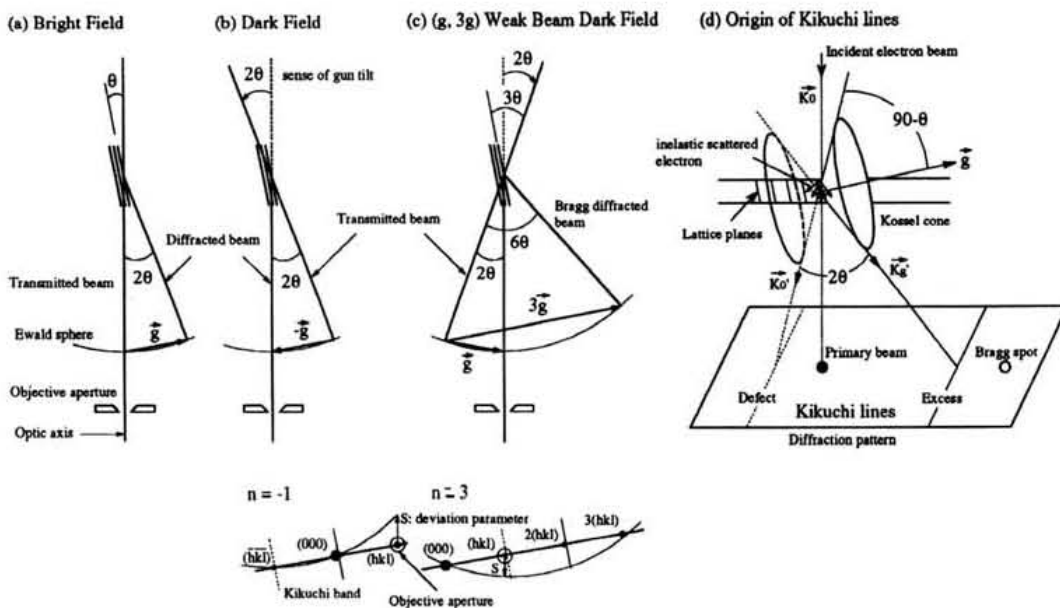


그림 2. (a) 명시야 two-beam, (b) 경사조사 암시야, (c) weak-beam, (d) Kikuchi line 형성의 개념도.

2.2.2 변형조직의 관찰

TEM은 변형조직을 해석하는 경우에 가장 광범위하게 이용되는 방법의 하나이다. 해석 대상은 전위, 변형쌍정, 적층결함, 변형유기변태(ϵ martensite 등) 등이 있으며, 제한시야회절법(SAED법)이 범용되고 있다. 격자결함 등을 관찰하는 경우에는 그림 2에 나타난 것과 같은 명시야 two-beam(strong-beam), 암시야, weak-beam 등의 수법을 이용하여 관찰대상물의 contrast가 좋은 이미지를 얻어야 한다[4]. 특정한 결정면이나 회절조건을 얻기 위해서 시료를 경사시킬 필요가 있는데, 그 때에 Kikuchi line이나 CBED pattern이 지도의 역할을 담당한다. Weak-beam법에서는 약간의 시료두께 변화나 결정격자의 국부적 변형에 의해서 이미지의 강약이 변화하기 때문에, 미세한 조직이나 국소적인 변형을 해석하기에 적합한 방법이다. 예를 들면, 그림 3에 질소강화 austenite stainless steel의 극저온피로변형조직을 나타내었다. (111)<110> slip의 전위열이 변형을 지배하고 있는 것을 알 수 있다.

전위의 Burger's vector 해석으로서 가장 일반적인 것은 image 소실법($g \cdot b = 0$)이지만, 인상성분이 많은 경우, 직교조건을 만족하여도 이미지가 소멸되지

않는 등의 문제점이 있다. 특히, 입계전위 등에서는 Buger's vector가 복잡하기도 하며, 크기가 작은 경우 등의 이유로 직교조건 적용이 곤란하게 된다. 그러한 경우, 관찰조건 등에 대하여 다른 방법을 이용한다. $g \cdot b = n$ 일 때, 대각도 수축 전자선 회절법(LACBED)에 의해서 전위에 의한 변형장 전체를 조사하여, CBED 도형중의 HOLZ선이 분열하여 n 개의 절이 생긴다(그림 4(a))[5-7]. 또, 간섭호 내에 전위가 존재하는 경우 weak-beam을 이용하여 간섭호 종단의 수 n 으로부터 해석하는 방법도 유효하다(그림 4(b))[8].

3. 불균일성의 해석 스케일 · 요소와의 대응

금속조직관찰에 있어서 불균일성을 추출·파악하기에는 형태/조성/상위/변형상태, 그것들의 지리적 분포라는 다방면으로부터의 계층적인 해석이 반드시 필요하다. 각종 관찰기기·방법의 진보 및 컴퓨터의 비약적인 진보에 따르는 soft ware의 개발에 의하여 계층적인 해석을 보다 쉽게 할 수 있게 되었으며, 가능성도 확대되었다. 또, 차후 어떠한 방법을 이용한다면 어떠한 해석이 가능할까?에 대하여 생각하여 보자.

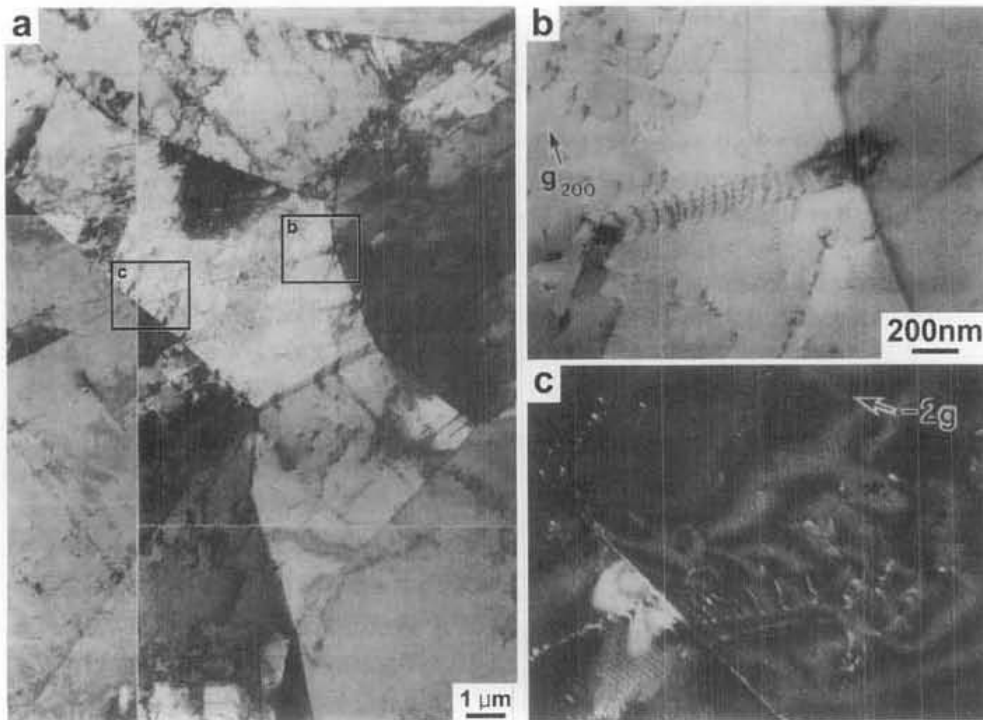


그림 3. Austenite stainless steel의 4 K에서의 피로변형조직.

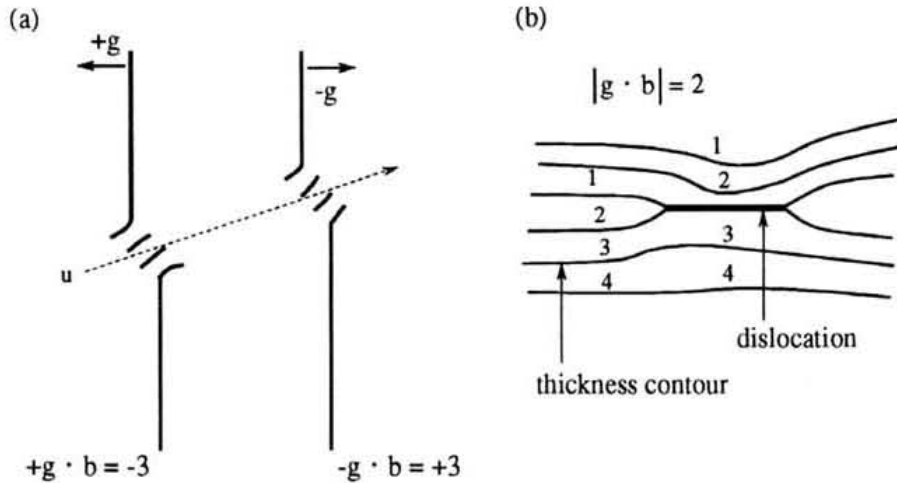


그림 4. Burger's vector 결정의 개념도; (a) CBED법(Preston-Cherns rule), (b) weak-beam법.

표 1. 계층적 해석을 지향한 해석요소의 분류 예

	기하학적	화학적	결정학적	소성적	기계적
직접적	형상 크기	화학조성 성분분석	결정구조 방위해석	전위구조 전위분포	경도 강도
간접적	분포형태 체적율	원소분포 조성구배	방위분포 입계성격	격자결함 응력분포	연신 가공성

3.1 계층적 해석에 의한 접근

불균일성의 개념은 일률적인 평균화라는 개념에 대해서 대상물 자신의 불균일성 혹은 불균일한 존재상태를 전제로 한다. 재료조직의 불균일성은 ① 화학적 morphology(원자, 분자에 대한 조성, 분포의 공간적 변동), ② 물리적 morphology(결정구조, 결정방위, 결합밀도 등의 분포의 공간적 변동)가 기본요소이며, 일반적으로, 구조 및 변동의 크기에 계층성이 존재한다. 조직의 불균일성 및 변형(성질)의 불균일성을 전제로 하여 재료조직의 관찰 및 해석을 하기 위해서는 대상물을 어떠한 스케일로 하는 것을 먼저 결정하여야 한다. 결국, 자기상이성을 갖는 경우를 포함하여 계층성이 존재하기 때문에 목적으로 하는 구조를 「균일」이라고 할까, 「불균일」이라고 하는 것은 해석 스케일에 의존한다. 따라서, 해석에 있어서는 항상 스케일을 인식하는 것과 함께 다른 스케일로 해석된 사실과 현상의 상관성에 대해서도 이해할 필요가 있다. 다음으로, 동일 스케일에 있어서도 개개의 해석요소로부터의 검토가 필요하다. 예를 들면, 결정립 입경의 평균값이 아니고, 분포 혹은 접촉 결정립의 방위관계를 목적으로 한 경우는 어떠한가? 만약, 후자의 요소가 어떤 특성발현의 주요 요인인

경우, 단순한 결정립 입경에 의한 특성에 대한 결론은 무슨 의미를 갖는 것인지 이해할 수 없게 되어 버린다.

이상과 같이, 지적되는 계층구조를 명백하게 하는 것이 우선 필요하며, 특히 불균일성의 요소의 분류와 그것을 기본으로 한 다방면으로부터의 해석이 불가결하다. 이와 같은, 금속조직관찰에 대한 자세는 각각의 해석상황·단계에 대하여 각 연구자가 의식하여야 한다. 따라서, 각 스케일 및 해석요소에 기준한 종합적인 구조해석을 제일로 의식하여야 한다. 표 1은 불균일성 해석에 있어서 기본적인 접근 개념을 나타낸 것이다. 불균일성의 대상이 되는 위치적 분포의 대상은 여러 가지가 있으며, 그것들을 엄밀하게 분류하는 것은 쉽지 않다. 그러나, 표 1과 같이 주요한 현상으로 크게 분류하고 각각의 속성으로부터 본 불균일성을 실험적으로 명백하게 하는 것이 금속조직해석에 있어서 충분한 효과를 발휘할 수 있을 것이라고 생각한다.

3.2 해석방법의 문제점과 해석기술

구조재료에 있어서도 고성능화를 목적으로 하여 결정립 미세화를 중심으로 한 고강도화에 관한 연구가

활성화되고 있다. 실용재료의 공업생산 규모에 있어서는 직경 수 μm 이하가 목표값으로 되어 있는 것 같다. 그리고, 금속조직관찰의 목적 및 관심은 주로 결정립과 내부 조직단위를 반영한 것이며, 해석 스케일은 수 십 nm 부터 100 μm 전후의 범위라고 생각하면 좋을 것이다. 그래서, μm order를 중심으로 금속조직관찰에 대하여 범용되고 있는 해석방법의 문제점과 해석기술에 대하여 살펴보겠다. 여기에서는, ① TEM을 기본으로 한 분석전자현미경(AEM)과 ② SEM을 기본으로 한 분석전자현미경 시스템에 대하여 설명한다.

AEM은 표 1에 나타낸 모든 해석분야에 효과가 있다. EDS나 에너지 손실분광(EELS)법에 의한 조성분석, CBED·micro beam 회절·제한시야회절(SAD)에 의한 결정방위해석, 전위구조의 해석 등 유효성이 크다. 그러나, 일반적인 TEM의 SAD의 aperture의 최소 크기는 보통 200 nm 정도이다. 보다 작은 aperture로는 전자선에 대한 영향이 있는 것과 동시에 미세결정립조직에서는 시료를 경사시킬 때에 이미지의 이동에 대한 보정에 상당한 노력을 하여야 한다. 따라서, sub- μm 이하의 결정립 크기를 갖는 조직에 대해서는 SAD를 이용한 다양한 해석이 곤란하다. 또, kikuchi line을 이용하여 결정방위분포를 해석하는 것도 행하여지고 있지만, OIM(Orientation Imaging Microscopy)에서 사용하고 있는 자동해석 시스템을 조합하는 것으로, 조작이나 해석이 용이하게 된다.

TEM 관찰에서는 복수의 결정립에 대하여 1회의 양호한 contrast를 얻는 것은 거의 불가능하며, 불균일성이나 전위조직에 대한 모든 것을 1회의 양호한 contrast로 파악하는 것은 어렵다. 특히, 박막시료 제작 단계에서 일부 인상전위 등의 소실을 피할 수는 없다. 따라서, 가능한 bulk 시료를 이용하여 비교적 넓은 시야를 확보한 변형분포나 양적인 불균일성을 정성적으로 파악할 수 있다면, TEM 관찰과 조합시키는 것으로 변형조직의 불균일성을 한층 더 이해하기 쉬울 것이다.

한편, 전계방출형(FE) 전자총의 채용이나 고감도 영상기록방식의 진전과 함께 결정입계나 이상계면의 구조·조성분석, 현미경 영상 그 자체로부터의 화학적 정보를 얻을 수 있게 되었다. 특히, 에너지 filter

법을 이용한 기술, 예를 들어, post column형 imaging parallel 검출형 분광장치(PEELS)에 의한 원소분포가시화기술[9]이나 고화질 CBED가 등장하였다. ① 특정 에너지 손실양인 비탄성 산란전자를 선별하여 원소분석을 하는 방법, ② 탄성산란전자만을 이용하여 만든 이미지에 대한 구조해석기술 등도 가능하게 될 것이다. 이러한 방법에 의하여 첨가원소나 불순물원소의 역할이나 존재상태를 정밀하게 파악할 수 있다고 판단된다.

SEM 및 EPMA로는 bulk 시료에 대하여 표면근방의 해석이 가능하며, 일반적인 해석방법으로 정착하였다. 조작이나 화상처리에 대한 디지털화가 진전된 것과 함께 SEM의 분해능과 EPMA나 SAM의 분석기능도 진전되었다. 영상관찰은 SEM, bulk 분석은 EPMA, 미소영역 표면분석은 SAM이라는 특징을 융합한 복합장치의 개발도 중요하지만, 역시 각각의 특징을 살린 시스템 및 렌즈, 전자총을 포함한 column 설계가 가장 중요하다.

하기와 같은 방법이 실용화 되어 있다.

3.2.1 in-lens type/semi in-lens type FE-SEM

높은 공간분해능은 얻을 수 있지만, 시료를 자장에 노출시키기 때문에, 자성체를 관찰하는 경우에는 시료의 체적감소를 고려하여야 한다.

3.2.2 FE 전자총

전자선의 미세 집속화와 높은 휘도를 얻을 수 있지만, 시료에 대한 전류의 안정성과 전류량에 대해서 약간의 개선이 필요하다.

3.2.3 분해기능

EDS, 파장분산형 X선 분광장치(WDX), Auger 전자분광기(AES)의 복합화가 가능하지만, software의 표준 spectrum data의 정비 및 확충이 요망된다.

3.2.4 변형·파괴 등에 대한 in-suit 관찰방법

SEM 및 SAM에 적용하는 것에 의하여 변형 및 파괴의 불균일성 해석에 유용하다. In-suit 파괴시료에 대한 파단면 해석이 가능한 장비의 개발이 요망된다.

표 2. EBSP 법과 다른 결정방위 해석법과의 비교

	TEM	EBSP	ECP/SACP	Kossel X-ray
최소 분석영역 (μm)	0.01	0.2	10 / 2	10
측정 깊이 (μm)	1.0	0.05	0.05	100
각도범위 (°)	± 1.0	± 45	± 10	± 0.1
방위 정밀도 (°)	0.1	1	0.1 / 0.5	0.1
시료경사각 (°)	± 30	70 (WD 10~15)	0 (WD 8~10)	0

4. Orientation Imaging Microscopy (OIM™)의 불균일성 해석의 적용 가능성

SEM 내에서 개개의 결정립이나 벽개면 등의 방위 해석을 하는 방법에는 SACP(Selected Area electron Channelling Pattern), Kossel X-ray diffraction, EBSP 등이 있다. TexSEM Laboratories Inc. (Provo, Uta, USA)에서 제작한 Orientation Imaging Microscopy(OIM™)[10]은 EBSP법에 대하여 전자동 결정방위해석 시스템을 도입한 것이다. EBSP법은 방위에 대한 정밀도는 다른 방법에 비하여 약간 떨어지지만, 최소 분해영역이 200 nm라는 특징이 있으며, 각도범위가 넓기 때문에 복수의 낮은 지수면을 패턴에 삽입하는 것이 가능하며, 방위해석의 신뢰도가 높다. 각각의 방법에 대한 특징을 표 2에 나타내었다.

OIM으로는 EBSP법의 특징을 살린 on-line 해석과 더불어 분석영역의 설정에 의거하여 최소 200 nm 간격으로 입사전자선을 자동으로 주사시킨다. 얻어진 방대한 data set(방위와 화상)는 단시간에 전자동처리 된다. 재료연구에 대한 응용에 있어서, 이와 같은 전자동 해석시스템의 도입은 종래의 결정방위해석법으로는 곤란하였던 점을 개선하였다. 그리고, 각 점에 대한 정보를 결합시키는 것에 의하여 분석영역에 대한 방위변화나 응력상태를 반영시킨 영상의 품질변화를 해석할 수 있게 되었다. 이것에 의하여 그려진 결정입계는 그 각도를 계산할 수 있는 것과 함께 광학현미경으로는 인식할 수 없었던 입계를 판별할 수 있게 되었다.

특히, ECC에 의한 조직의 mapping과 EDS에 의한 조성의 정성분석을 결정방위해석과 동일 시야에서 얻을 수 있다. 이것은 조직 및 변형의 불균일성에 대해서 계층적 해석을 하는 것에 충분한 우위성을 갖는다고 생각된다. 즉, 결정립·내부 조직단위를 반

영한 μm 스케일을 중심으로 하여 기하학적, 화학적, 결정학적, 소성적이라는 각 해석요소로부터 본 불균일성을 실험적으로 증명하는 것이 기대된다.

5. 결 론

종래부터 많은 연구자나 기술자가 수행하여 온 것과 같이 해석 스케일과 해석요소에 대해서 유의하면서 종합적으로 해석을 진행하고, 조직이나 변형의 불균일성을 파악하는 것이 중요하다는 것을 강조하고 싶다. 그 중에서, 비교적 저배율에서의 금속조직관찰은 재료의 파괴나 변형을 이해하는 기본이며, 국부적 관찰이나 분석방법과 상호보완 하면서 유효하게 이용해야 할 것이다.

참고문헌

1. 梅澤, 長井 : 재료와 프로세스, 8 (1995) 149.
2. 黒澤 : 전자현미경기술과 재료개발, 日本金屬學會, 1 (1998) 99.
3. O. Umezawa, K. Nagai and K. Ishikawa : *Materials Science and Engineering*, A129 (1990) 217.
4. G. Thomas and M. J. Goringe : *Transmission Electron Microscopy of Materials*, John Wiley & Sons, New York (1999).
5. D. Cherns and A. R. Preston : ICEM XI, Kyoto, Jap. Soc. E.M., (1986) 721.
6. D. Cherns and A. R. Preston : *J. Electron Micro. Tech.*, 13 (1989) 111.
7. M. Tanaka, M. Terauchi and T. Kaneyama : *Convergent Beam Electron Diffraction II*, JEOL, Tokyo (1988).
8. Y. Ishida, H. Ishizu, K. Kohara, and H. Ichinose : *Phil. Mag.*, A42 (1980) 453.
9. O. L. Krivanek, A. J. Gubbens, M. K. Kundmann and G. C. Capenter : Proc. 51th Micor. Soc. Amer., Sanfrancisco Press (1993) 586.
10. T. A. Manson and B. L. Adams : JOM, 46 (2001).