

재료분석의 기초

韓 昌 錫

호서대학교 국방과학기술학과

The Basis of Material Analysis

Chang-Suk. HAN.

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

1. 서 론

재료연구에 있어서 컴퓨터기술을 구사한 high-tech 기술에 뒷받침된 기기에 의한 분석이 반드시 이루어져야 한다. 예를 들어, 재료를 구성하는 원소의 기기 분석방법은 상당히 많다. 이와 같은 기기의 발달이 재료에 대한 연구를 현저하게 발전시켜 편리해진 것은 사실이지만, 한편으로는 점차적으로 측정원리에 대한 관심은 적어지고 전문적으로 가공된 데이터를 범람시킨다.

본 기술해설에서는, 일반적인 분석기기의 한계와 실제 사용상에 있어서 발생한 문제점에 대해서 기술 하겠다.

2. 재료분석; 조직관찰 및 조직분석

재료의 조직은 재료의 성질이나 기능과 밀접한 관계가 있으며, 구조나 조성의 분석만으로는 설명할 수 없는 중요한 분석인자이다. 역사적으로는 광학현미경에 의한 금속의 조직관찰을 시작으로 철강재료의 상태도와 조직명에 나타나있듯이 대단한 성과를 이루었다. 금속학 혹은 금속조직학이라고 불리는 분야까지도 확립되었다.

광학현미경은 특히 광물, 세라믹의 조직관찰에 유용하게 이용되고 있다. 투과광, 반사광, 편광이나 단색광을 사용하고, 간섭을 이용하는 것과 같은 분야이다. 빛과 물질의 상호작용을 이용한다면, 특정한 결정성이나 불순물의 존재를 명확하게 밝혀낼 수 있다.

금속의 조직관찰에는, 시료의 제작이 지금도 역시 가장 중요하며, 다음으로 화학적인 부식이나 물리적인 부식에 의해서 보다 한층 조직을 명확하게 관찰할 수 있다.

광학적인 조직관찰의 수단으로서, 공집점현미경과 장거리동작현미경(망원현미경)이 있다. 공집점현미경은 고배율에서 집점심도를 얻을 수 있으며, 또한 검경면(檢鏡面)의 깊이방향에 대한 정보를 얻으려고 하는 것이다. 장거리동작현미경(망원현미경)은, 종래 현미경의 대물렌즈와 시료의 거리가 고배율에서는 mm 이하인 것을 한번에 cm 혹은 10 cm 이상으로 할 수 있기 때문에 고분해능의 망원렌즈라고 부르는 것이 어울릴 것이다. 이와 같은 현미경들은 in-suit로 조직변화 등을 관찰하고 싶은 바램으로부터 실용화된 것으로, 상변태의 직접관찰, 야금학적 반응이나 화학·물리·생물·의학분야에 대한 반응의 직접관찰이 가능하게 되었다. 특히, CCD 카메라로부터의 image 정보를 화상처리 기술과 조합하여 더욱더 많은 정보를 얻을 수 있게 되었다.

전자현미경의 발달은 조직관찰을 목적으로 하는 연구분야에 있어서도 강한 힘이 되었다. 투과전자현미경(TEM)은 시료가 박막으로 제한되지만, 격자상 관찰이 가능하며, 전자선회절이나 X선을 이용하는 것에 의한 원소분석의 제한시야는 확실하게 nano scale에 도달되어 있다. Bulk에 관해서는 주사전자현미경(SEM)의 형태관찰에서 파생한 ECP, ECC, EBSB, 반사전자, 흡수전자에 의해서 구조정보를 포함한 조성이나 조직관찰이 가능하다. SEM의 분해능 향상(약

Table 1. Comparison of microscopic methods

Criterion	Optical microscopy		Electron microscopy	
	Reflected beam	Transmitted beam	SEM	TEM
Maximum Magnification	2000 ×	2000 ×	50,000 ×	> 300,000 ×
Sample size	0.01-10 cm ²	0.01-10cm ²	10 ⁻⁴ -10cm ²	2-3×10 ⁻³ cm ²
Yields information on:				
Texture	limited	quantitative	limited	little c.g. coherency
Phase identification	limited	excellent : optical constants	limited : atomic number contrast	excellent with diffraction
Phase composition	none	limited ; optical constants	many with EDX and WDX	many with STEM EELS
Crystal structures	little	crystal system	none	space groups
Crystal growth	limited	many ; nucleation, changes in composition etc.	little	many : nucleation, precipitates, ect.
Grain boundaries	little	limited	limited	atomic structure
Internal stresses	none	quantitative stress analysis	none	quantitative stress analysis
Sample preparation	easy	medium	easy	difficult
Routinely operational	yes	yes	yes	no
Permanent personnel	none	none	technician	scientist, technician
Demand for operation Costs [US \$]	10,000.- -50,000.-	3,500.- -50,000.-	25,000.- -200,000.-	>>150,000.-

5 Å)은 현저하지만, 동시에 가능한 X-ray 분석영역의 축소는 원리상 어렵다.

광학현미경과 전자현미경의 조직관찰에 대한 항목별 비교를 Table 1에 나타내었다.

3. 왜 분석이 필요한가?

분석의 필요성에 대하여 그 이유를 물어보는 것은 우문이라고 생각할지도 모른다. 그러나, 1초라도 빨리 분석 데이터를 구하려고 하는 연구자와 분석 그 자체가 직업인 분석자가 별개의 경우(이른바, 의뢰분석)라고 생각하면 우문이 아닐 것이다. 분석을 연구자가 하는 경우에는 분석이 연구의 일부로 포함되는 경우나, 혹은 우선, 기존의 기기가 가동 중이기 때문에 '조사할 수 있는 것은 조사하여 두자'라는 분석 그 자체의 필요성을 인식하지 않는 경우가 많다.

여기에서 강조하고 싶은 것은 연구진행 시 분석의

필요성이다. 분석은 그 이름과 같이, 나누어서 분해하고, 나누어진 것을 정확히 측정하는 것이다. 재료 과학적으로 집약해 본다면, 이하의 4가지 항목, (a) 형태분석, (b) 조성분석, (c) 구조분석, (d) 조직분석으로 크게 구분할 수 있을 것이다.

물론, 이것에는 표면분석이나 내부분석, macro 분석일까 micro 분석일까, 파괴분석일까 비파괴분석일까, 단독분석일까 복합분석일까, in-suit 일까 그렇지 않을까 등의 문제는 존재한다. 그러나, 이론해석이나 실험결과와 상기한 (a)~(d)에 의한 분석결과를 합하여 재료를 보다 한층 깊이 이해하고 그 이해를 일 반화하여 연구자가 생각한 것과 같은 재료제어를 면밀하게 실현하는 것이 궁극적인 목적일 것이다.

4. 기기사용의 한계와 실제상의 문제점

근년의 특징으로서 컴퓨터 이용에 의한 데이터처리

나 화상해석이 자주 이용되지만, 최종 출력까지의 데이터에 대한 가공조작이 너무나 번잡하게 되면 1차 혹은 raw data 그 자체의 오차나 신뢰성을 잃어버리게 될지도 모르는 것에 유의하여야 한다. 정량보정이나 화상처리에 있어서 계산 프로그램에 따라 컴퓨터 계산이 이상하게 빠르고 정확해졌다고 하는 것은 과언에 가까울지 모르지만, 실제로 분석현장에서는 자주 경험하는 일이다. 또, 대형기기의 대부분은 전자선 X선, 이온 등의 입자선을 이용하여 그것들의 검출을 공간적, 시간적으로 행하고, 극미소 전류 혹은 극미소 전압으로 변환하여 증폭이나 변조에 의해서 최종적으로 out-put을 얻는 경우가 많다. 이 경우, 데이터에는 반드시 back-ground가 따라붙는다. 어느 정도의 비를 얻을 수 있다면, 데이터의 back-ground값이나 back-ground값에 미치는 시료의 조정값이나 측정법의 영향, back-ground값의 처리법에 대해서 이전만큼 걱정할 필요가 없어졌다. 이것은 기기성능의 향상이나 컴퓨터처리, 분석자나 연구자의 이해향상에 의한다고 생각되지만, 반드시 그렇지 않은 경우도 있다.

이상, 기술한 내용에 대한 하나의 예로서, EPMA에 대한 예를 소개한다.

주사전자현미경(SEM)에 원소분석기능을 갖춘 장비, 이른바 EPMA를 이용한 관찰을 예로서 설명하겠다.

조직관찰에서는 a) 2차 전자선 상(像), b) 반사전자선 상, c) 흡수전자선 상, d) 특성 X선 상 및 e) 특수한 경우로서, ECP(Electron Chaneling Pattern), ECC(Electron Chaneling Contrast) 등이 이용된다.

시료제작에 있어서는 순물질을 관찰·분석하는 것은 거의 드문 일이며, 일반적으로 2원계 이상이 되는 물질에 대한 분석을 하며, 경화/연화, 인성/취성, 산화나 흡습성을 충분히 고려하여야 한다. 동시에, 시료표면 혹은 내부의 어떠한 부분을 관찰·분석할 것인가, 목적은 무엇인가를 이 시점에서 확실하게 하지 않으면 안된다. 즉, 연구진행 중에 요청되는 분석목적에 대하여 어떠한 신호를 어떠한 형태로 출력시켜야 할까?라는 것이다. 이와 같은 점이 빈번히 간과되기 쉬우며, 의뢰분석의 경우에는 가끔 문제점의 원인이 될 뿐만 아니라 비용과 시간의 낭비가 된다. 다음으로, 시료제작 시의 문제점을 제시하면, a) 시료의 크기=관찰·분석할 위치를 미리 표시한다. b) 시료에 damage를 주지 않게 절단, 연마하여야 한다. c) 세정, 건조, 보존, d) 시료 고정법 등이다.

4.1 표면 거칠기의 back-ground 값에 미치는 영향

Fig. 1은 연마지(#80, #220) 및 buff 연마에 대한 Fe-24%Ni 시료의 Fe-K α line 분석을 나타내었다. 내수연마지를 사용하여 연마한 시료 (a 및 b)에서는 큰 peak를 볼 수 있으며, 마치 농도의 변동이 있는 것처럼 보인다. Buff 연마에 의한 시료 (c)에서는 통계변동범위에 있다. 이것은 시료의 요철에 의한 변화라고 생각할 수 있다. 이와 같이, 잘못된 정보를 피하기 위해서라도 시료표면 및 파면에 대한 관찰·분석을 제외하고, 연마는 경면이 될 수 있도록 하여야만 한다.

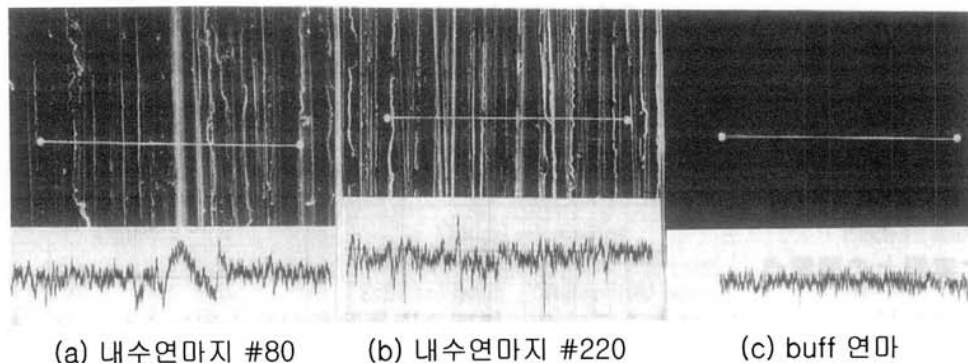


그림 1. Fe-24%Ni 시료 (Fe-K α 의 선 분석).

4.2 계수관을 사용한 경우의 back-ground에 대한 통계변동의 계산

$$\pm \sigma_T = (2 \cdot \tau \cdot n)^{-1} \times 100(\%)$$

여기서, n : cps

σ_T : 변동값을

τ : 시정수 이다.

기계연마법, 화학연마법, ion milling법을 금속시료에 사용한 예를 이하에 기술하겠다.

Fig. 2는 Fe-19%Cr을 질화처리한 시료이며, 연마와 부식(나이탈액 10%) 및 ion milling (4 KV, 0.5 mA, 1 h)한 상태에 대한 Fe, Cr, N 원소의 line 분석을 한 결과이다. 질화층에 있어서, 연마 및 ion milling한 시료의 Fe, Cr 및 N은 같은 농도 profile 이지만, 부식시킨 시료에서는 Fe 농도가 낮고, Cr 농도는 높은 결과를 얻었다. 이것은 부식시키는 것에 의해서 Fe 원소가 용출되었다는 것을 의미한다.

Fig. 3은 Ni-43%Cr 시료 중의 석출물이다. 그림 3(a)는 SPEED법에 의해 석출물을 돌출시킨 상태에 대한 SEM image이며, 분석결과로서는 Cr, S, Al, Ni와 같이 4가지 원소가 검출되었다. Fig. 3(b)는 SPEED법을 행한 후, carbon 증착을 하여 replica 법에 의하여 추출한 석출물의 SEM image이다. SEM·EPMA용 시료를 위하여 carbon 증착막의 보강에 수지를 사용하였다. 그 후, 부식시켜 석출물을 추출하였다. 분석결과로서는 Cr, S, Al과 같이 3가지 원소가 검출되었다. 이와 같은 결과로부터, (a)에 있어서는 matrix인 Ni 성분이 검출되어 있는 것을 알 수 있다.

이 시료에 대한 SPEED법의 조건은, 10% 아세틸 아세톤-1% 테트라메틸암모늄-메탄올. 30 C/Cm², 300 mV이다.

또, 부식조건은 10% 과염소산-초산. 12 V/cm² 약 2시간 이다.

5. 연구자와 분석자의 관계

분석을 중심으로 생각하여 보면, 분석자와 시료를 제공하여 분석을 의뢰하는 연구자가 다른 의뢰분석과 분석이 연구의 일부이기도 하고, 연구자가 분석자를 겸하는 경우의 연구분석이 있을 것이다. 의뢰분석은, 특히 연구자나 분석자가 같은 조직이나 공동체에 속하여 있는 경우와 그렇지 않고, 외부의 분석전문기관에 의뢰하는 경우가 있다. 분석의 본질적인 목적으로 부터 생각하여 보면 문제가 전무하다고 하는 것은 아니지만, 연구분석은 대부분이 폐쇄적이기 때문에 특별하게 내세워 문제가 되는 것은 적을 뿐이고, 이하에 기술하는 문제는 많은 적든 항상 따라다니는 사항들이다.

그러나, 의뢰분석에 있어서는 연구목적이 고도이며, 분석이 곤란하거나 한계에 가까운 경우에 명백한 것과 같이 문제가 대두되기 쉽다. 그 원인은,

- i) 연구자가 생각하고 있는 분석목적의 상세한 image를 분석자에게 전달하는 것.
- ii) 시료의 조정이나 분석방법의 선택(때에 따라서는 분석 기기의 일시적인 특수개발)
- iii) 기기에 의해서 분석자가 얻은 1차 data와 연구자에 의한 가공 data의 차이.

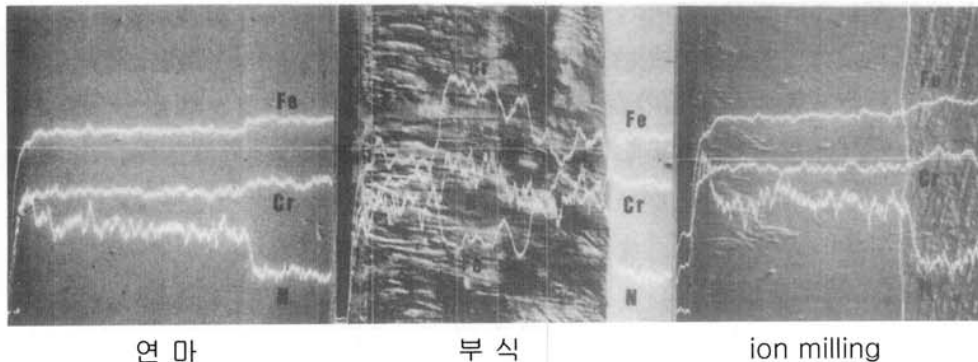


그림 2. Fe-19%Cr 표면 질화층의 분석.

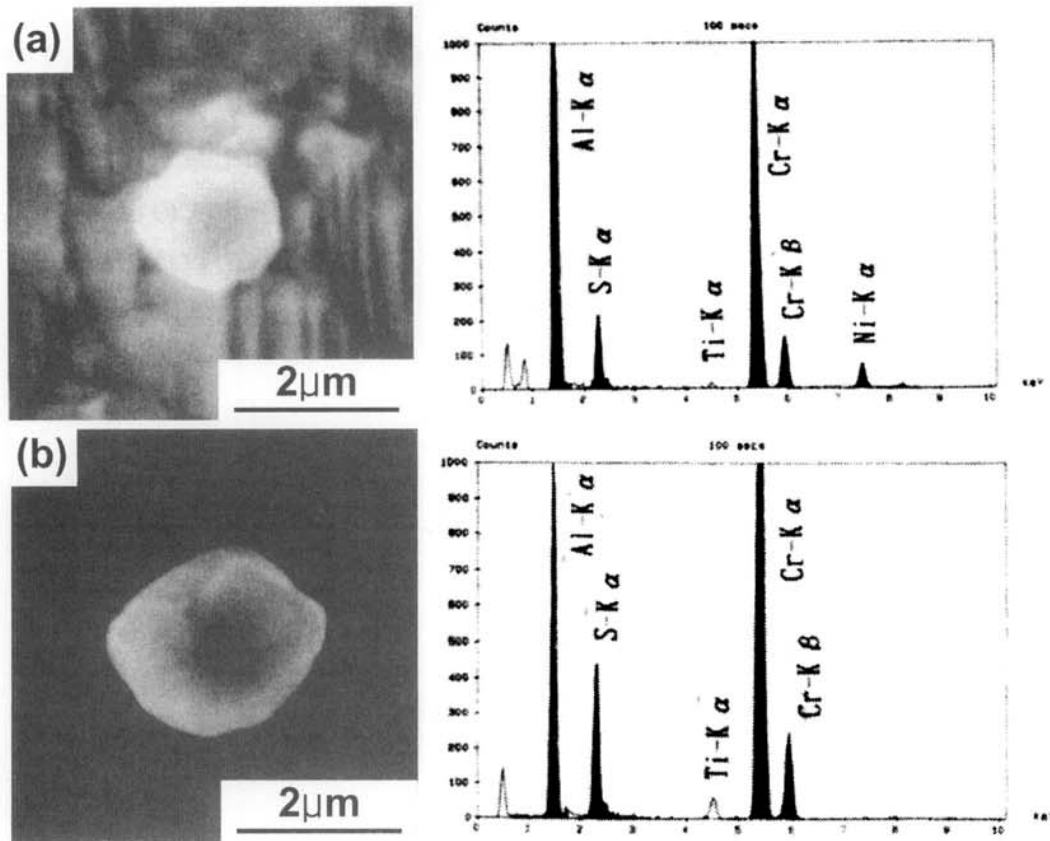


그림 3. Ni-43%Cr 시료 중에 석출한 석출물.
 (a) SPEED법에 의한 석출물의 SEM image와 분석결과.
 (b) Replica법에 의해 추출된 석출물의 SEM image와 분석결과.

등에 있다고 판단된다. i) 항에 대해서는 연구자가 분석에 대한 정보를 전달하려는 성의 부족도 무시할 수는 없지만, 분석자의 연구에 대한 부족도 없다고는 할 수 없겠다. 분석전문지나 분석관련 세미나 강습회 등에서 정보수집에 의한 분석자의 레벨향상과 함께 분석방법이 어려운 시료 등은 연구자에 의한 분석목적과 그 연구에 대한 분석연구의 의미에 대한 직접적인 설명이 반드시 필요하다. 분석이 주요한 위치를 점유하는 경우의 의외분석에 대한 분석자는 연구성과에 대하여 공동저자가 되는 것이다. ii) 항목에서의 시료조정은 본래 연구자가 당연히 하여야 할 것으로 생각되지만, 연구자와 분석자 사이에 분업화가 된 지금은 그렇지 않은 경우가 많다. 연구자 및 분석자 모두 시료에 대한 조정은 분석결과를 좌우할 정도로 중요하다는 것을 인식하여야만 한다. 분석방법의 선

택에 대해서는 연구자, 분석자 그리고, 분석장비 제조업체의 협력이 대단히 중요하다. iii) 항목에 대해서는, 분석자가 제공하는 data와 연구자가 가공한 data와의 보정이 필요할 것이다.

6. 결 론

연구의 진전이나 연구자로서의 연구에 대한 깊은 관심, high-tech로 상징되는 국내 및 국외 분석센터의 노력에 의하여 상기한 것과 같은 경향은 반복되어 증폭되는 것은 거의 확실할 것이다. 그리고, 재료 연구에 있어서 조직분석 그 자체가 화려한 각광을 받는 것은 어렵겠지만, 반드시 필요한 연구수단이라는 것은 분명하다.

조직관찰 기술이나 조직관찰에 의한 연구결과에 많

은 연구자들이 흥미를 가지게 되었으며, 차후 이 방
면에 대한 전문가들이 더욱 늘어나는 것을 기대하고
싶다. 특히, 조직분석을 통하여 재료를 보다 한층 더

깊게 이해하기 위해서는 분석에 미치는 동기나 목적,
수단, 그리고, 얻어진 데이터의 처리 등이 중요하
다고 생각된다.