

Mg-Cu-Y합금의 벌크 비정질화 및 상분해 거동

김 상 혁 · 김 도 향* · 이 종 수 · 박 찬 경

포항공과대학교 항공재료연구소

*연세대학교 금속공학과

Bulk Amorphisation and Decomposition Behavior of Mg-Cu-Y Alloys

S.H. Kim, D.H. Kim*, J.S. Lee and C.G. Park

Center for Advanced Aerospace Materials, POSTECH, Pohang,

*Dept. of Metallurgical Eng., Yonsei University

(Received May 22, 1996)

ABSTRACT

Amorphization and decomposition behaviour in $Mg_{62}Cu_{26}Y_{12}$ alloy prepared by melt spinning method and wedge type metal mold casting method have been investigated by a detailed transmission electron microscopy. Amorphous phase has formed in melt-spun ribbon. In the case of the wedge type specimen, however, the amorphous phase has formed only around the tip area within about 2 mm thickness. The remaining part of the wedge type specimen consists of crystalline phases, Mg_2Cu and Cu_2Y . The supercooling for crystallization behaviour of the amorphous $Mg_{62}Cu_{26}Y_{12}$ alloy, ΔT_x has been measured to be about 60 K. Such a large undercooling of the crystallization behaviour enables formation of the amorphous phase in the $Mg_{62}Cu_{26}Y_{12}$ alloy under the cooling rate of 10^2 K/s. The amorphous $Mg_{62}Cu_{26}Y_{12}$ has decomposed into crystalline phases, Mg_2Cu and Cu_2Y after heat treatment at $170^\circ C$ and $250^\circ C$.

Key words : Mg-Cu-Y alloy, Bulk amorphous alloy, Wedge type solidification, Melt spun ribbon

서 론

최근의 금속재료 개발 동향은 항공 우주 분야나 핵관련 설비 등에서 볼 수 있듯이 극한 환경에서도 강도, 내산화성, 내식성, 인성 등의 특성을 유지할 수 있어야 하는 등

의 혁신적인 특성 개발로 특징 지워 질 수 있다. 특히 종래의 조성제어를 중심으로 한 재료개발에서 탈피하여 금속재료의 미세 조직을 원자, 분자 수준의 극미세 구조에서부터 nano scale의 초미세 구조 등으로 제어함으로써 재료의 특성을 획기적으로 향상 시킬 수 있는 재료 설계 및 구조제어 기술이 최근 점차 주목을 받고 있다. 특히

마그네슘 및 알루미늄계 비정질 합금은 Inoue 등 (1989a, 1989b, 1990a, 1990b, 1990c)에 의해 결정 질 보다 훨씬 더 높은 인장 강도를 갖고 있으며, 인성 및 내식성 또한 우수한 것으로 알려져 비정질 합금도 경량 구조용 소재로 사용될 수 있는 가능성을 제시하고 있다.

일반적으로 비정질 합금의 형성을 위해서는 10^{4-6} K/s의 냉각속도가 필요한 것은 잘 알려진 사실이다. 따라서 급냉응고법을 이용하면 효과적으로 비정질 합금을 얻을 수 있으나, 얻어지는 재료의 양에는 제한이 있으므로 비정질 합금의 실용화에 큰 걸림돌이 되어 왔다. 이에 최근 비정질 합금을 통상적인 응고법에 의해서도 제조할 수 있는 획기적인 방법이 개발되기 시작하였다. 초기에 개발된 합금은 Al-La-Zr 등의 합금으로서 원자 반경의 차이가 큰 원소로 구성된 합금이었다.

최근에는 Mg-Ni-RE계 비정질 합금의 경우 ΔT_x ($T_x - T_g$)가 거의 70 K에 이르는 넓은 과냉각 액체 영역이 존재하여, -10^2 K/s 정도의 비교적 작은 냉각속도로도 합금의 비정질화가 가능하다고 알려진 이후 금형 주조 등 통상적인 주조법을 이용한 Mg계 벌크 비정질 합금의 제조에 관한 많은 연구가 관심을 받고 이루어 지고 있다.

이와 같은 서냉응고법에 의한 비정질 합금제조의 장점은 무엇보다도 벌크상태의 비정질합금을 용이하게 제조할 수 있다는 점이다. 이와 같이 하여 제조된 합금은 일반적으로 강도가 높고 경량성이 우수하며, 마모 및 부식 저항성이 매우 우수하다. 가열함에 따라 연성이 증가하여 원하는 형태로의 가공이 매우 용이하게 되며, 다시 냉각하면 재료자체의 특성을 회복하게 된다.

본 연구에서는 melt spinner를 이용한 급냉응고법 및 췌기형 주형을 이용한 금형주조법에 의해 최근 비정질상의 형성이 보고된 $Mg_{62}Cu_{26}Y_{12}$ 합금을 제조하였으며, 특히 리본 및 벌크상에서 비정질상의 생성 조건, 미세 구조 및 상분해 거동을 조사 연구하였다.

재료 및 방법

본 연구에 사용된 합금은 고순도 Mg금속과 Cu-Y합금을 혼합하여, 진공 유도 용해로에서 고순도 아르곤 가스 분위기하에서 용해하여 $Mg_{62}Cu_{26}Y_{12}$ 의 조성으로 제조하였다. 제조된 합금을 다시 재용해하여 melt spinner를 이용한 급냉응고법, 췌기형 주형을 이용한 금형 주조

법에 의하여 시편을 제조하였다. 급냉응고법의 경우에는 planar flow casting에 의해서 폭 약 10 mm, 두께 약 70 μ m의 리본을 제조하였다. 용탕 주입시 열전대를 이용하여 냉각속도를 측정하였으며, 몰드의 tip부분에서는 약 10^2 K/s의 냉각속도가 얻어졌다 (김상혁 등, 1996).

제조된 합금의 미세조직은 광학현미경 및 투과전자 현미경 (Philips CM30)에 의해 분석하였다.

광학 현미경 관찰을 위한 시료는 합금을 기계적 연마 후 에탄올 1%의 나이탈용액으로 부식 처리를 하였으며, 투과전자 현미경을 위한 시료는 기계적 연마 후 이온 밀링 (ion-milling)방법에 의해 제조하였다. 합금에 존재하는 상의 확인을 위해 X-선 회절 분석기 (Rigaku D/MAX 3-C)를 사용하였으며, 합금의 상 분해과정은 시차열분석기 (Perkin-Elmer DSC7)에서 0.67 K/s의 속도로 가열하면서 분석하였다. 합금의 경도는 미소경도기 (Matsuzawa Microhardness Tester)를 이용하여 측정하였다.

결과 및 고찰

1. 비정질 상의 형성

그림 1(a), (b)는 급냉응고법으로 제조된 리본 상의 $Mg_{62}Cu_{26}Y_{12}$ 합금으로부터 얻어진 광학 현미경 조직 및 투과전자현미경에 의한 명시야상을 보여주고 있다. 그림 1(b)에 삽입된 회절도형에서 확인할 수 있듯이 본 연구에서 제조된 리본상의 $Mg_{62}Cu_{26}Y_{12}$ 합금으로부터 얻어진 회절도형은 비정질상으로 부터 얻어지는 회절링의 형태와 매우 유사함을 볼 수 있다. 본 연구에서는 이와 같은 상을 편의상 비정질상으로 칭하였다. 비정질상으로 구성되어 있음을 알 수 있다. 그림 2(a), (b)는 췌기형 주형으로부터 제조된 $Mg_{62}Cu_{26}Y_{12}$ 합금에서 췌기형 시편의 두께가 1.0 mm, 그리고 8.0 mm 되는 위치에서 얻어진 광학 현미경 조직을 보여주고 있다. 그림 4(a)에서 보는 바와 같이 두께가 1.0 mm 되는 부분에서는 어떠한 결정질상도 관찰되지 않았으며, 앞의 그림 1에서 보인 리본상의 $Mg_{62}Cu_{26}Y_{12}$ 합금에서와 같이 비정질상이 형성되었음을 확인할 수 있다. 그림 2(b)에서 보듯이, 두께가 두꺼워 질수록 결정질 상이 관찰되기 시작하였으며, 두께가 8.0 mm의 부분에서는 미세조직의 대부분이 결정질상으로 구성되어 있음이 관찰 되었다. 그림 3은 췌기형 시

편에서 두께가 2.0 mm 되는 부분으로부터 투과전자현미경으로 부터 얻어진 명시야상, 암시야상 및 그에 부합하는 회절도형을 보여주고 있다. 그림 3(b)의 미세 분산상의 암시야상은 그림 3(c)의 2번 회절링을 사용하여 관찰되었다. 그림 3(a), (b)에서 볼 수 있듯이, 20~30 nm 크기의 매우 미세한 입자상이 균일하게 분포하고 있으며,

이로 부터 얻어진 회절도형은 회절점이 링의 형태 (spotty ring pattern)로 분포하였다. Mg-Cu-Y계 합금에 나타나는 각상의 결정학적인 자료를 표 1에 나타내었으며, 이를 이용한 그림 3(c)의 각 회절링의 분석 결과는 표 2에 나타내었다. 회절링 일부는 Mg_2Cu 상으로 분석이 되었으나, 나머지 회절링은 표 1에 주어진 상

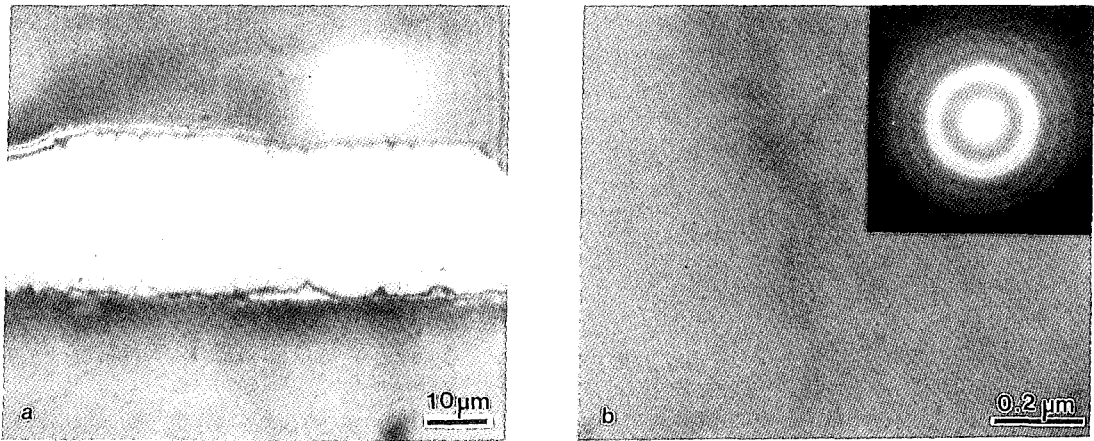


Fig. 1. (a) Optical micrograph showing melt spun $Mg_{62}Cu_{26}Y_{12}$; (b) bright field TEM image showing melt spun $Mg_{62}Cu_{26}Y_{12}$. The insert is a selected area diffraction pattern taken from the area shown in (b).

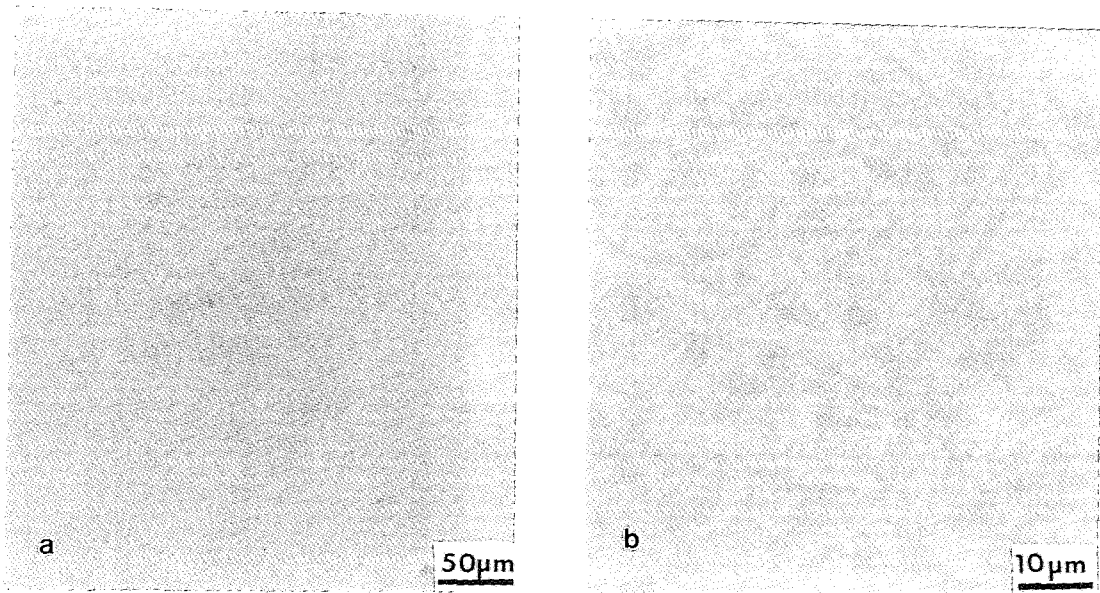


Fig. 2. Optical micrograph showing wedge type $Mg_{62}Cu_{26}Y_{12}$: (a) near tip area with thickness about 1mm; (b) near top area with thickness about 8 mm.

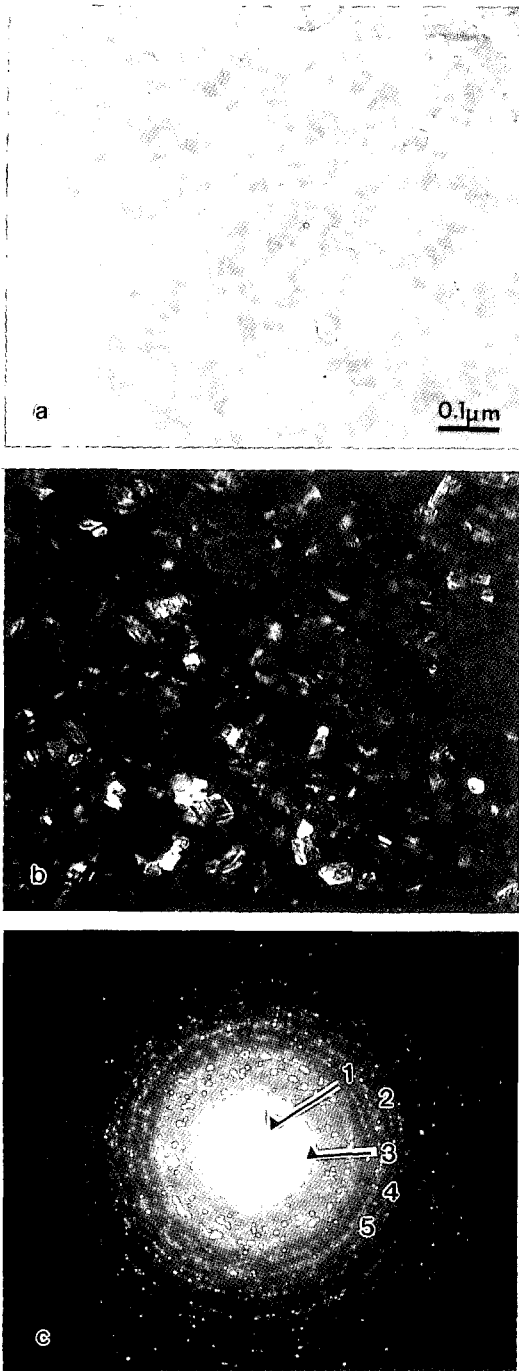


Fig. 3. (a) Bright field TEM image; (b) dark field image; (c) selected area diffraction pattern taken near tip area of wedge type $Mg_{62}Cu_{26}Y_{12}$ with thickness about 2 mm.

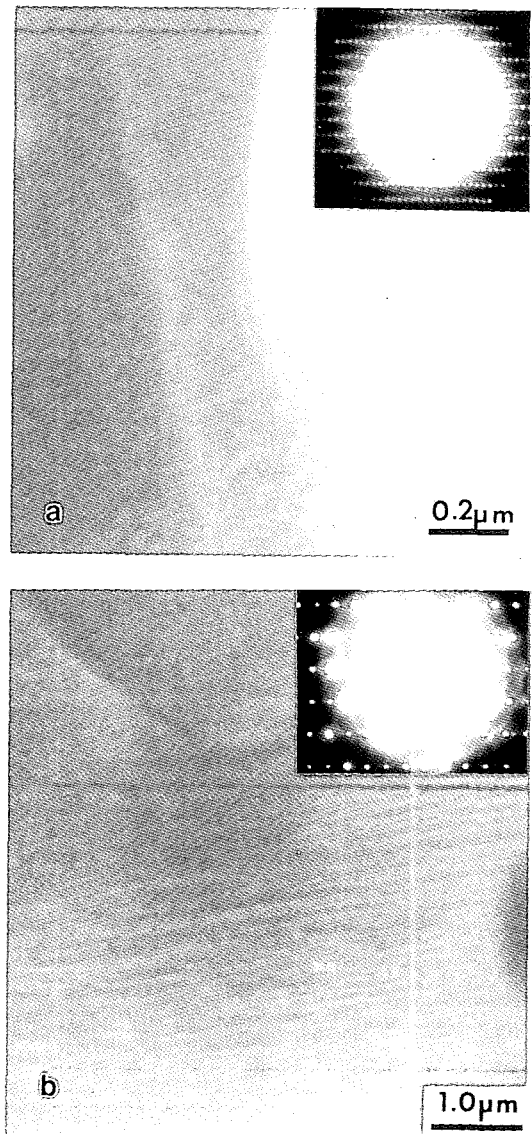


Fig. 4. (a), (b) Bright field TEM images taken near top part of wedge type $Mg_{62}Cu_{26}Y_{12}$ with thickness about 8mm. The inserts are selected area diffraction patterns taken from the areas shown in (a) and (b).

으로는 분석이 이루어 지지 않았다. 그림 4(a)-(b)는 췌기형 시편에서 두께 8.0 mm인 부분에서 투과전자현미경에 의해 얻어진 명시야상 및 회절도형을 보여주고 있다. 그림 2(a)에서 본 바와 같은 조대한 결정상들이 관찰 되었으며, 그림 4(a) 및 (b)에 삽입된 회절 도형은

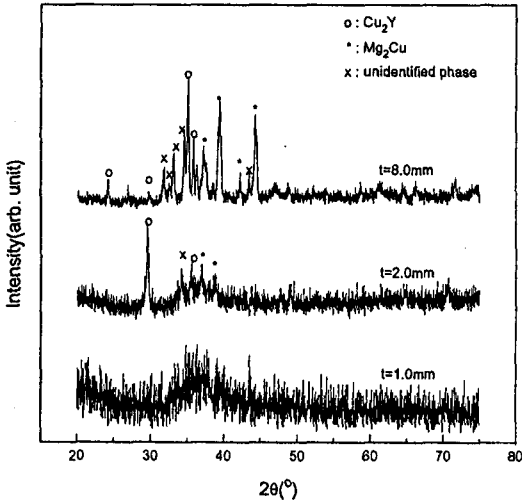


Fig. 5. X-ray diffraction spectra obtained from as-melt-spun and wedge type $Mg_{62}Cu_{26}Y_{12}$.

Table 1. Crystallographic data for the phases in Mg-Cu-Y.

Compound	Space Group	Lattice Parameter (Å)
MgCu	Fm $\bar{3}$ m	a=3.6345
Mg ₂ Cu	Fddd	a=9.070, b=5.284, c=18.25
MgCu ₂	Fd $\bar{3}$ m	a=7.048
MgY	Pm $\bar{3}$ m	a=3.796
Mg ₂ Y	P6 ₃ /mmc	a=6.037, c=9.752
Mg ₃ Y ₂	I $\bar{4}$ 3m	a=11.257
CuY	Pm3m	a=3.477
Cu ₂ Y	Imma	a=4.305, b=6.800, c=7.315
Cu ₄ Y	P6/mmm	a=4.960, c=8.240
Cu ₅ Y	P6/mmm	a=4.994, c=4.113
Cu ₇ Y	P6/mmm	a=4.940, c=4.157

Table 2. Analysis of diffraction pattern in Fig. 3(c).

	d(Å)	Phase
R1	4.42	Mg ₂ Cu(101)
R2	2.56	Cu ₂ Y(112)
R3	2.13	Mg ₂ Cu(115), (203)
R4	1.86	Mg ₂ Cu(117), (109)
R5	1.27	Mg ₂ Cu(224)

Microstructure of 2.0 mm thickness wedge type specimen

Mg_2Cu 상의 [010]존 및 MgY 상의 [001]존에 부합하였다. 그림 5는 쉐기형 $Mg_{62}Cu_{26}Y_{12}$ 합금의 X-선 회절 시험 결과를 보여주고 있다. 표 3에 각 회절피크의 분석 결과를 나타냈으며, 위의 미세 구조 분석 결과와 일치하

Table 3. Analysis of X-ray diffraction pattern in Fig. 5.

No.	2θ(°)	d(Å)	phase	index
1	24.2	3.6688	Cu ₂ Y	(002)
2	29.6	3.0175	Cu ₂ Y	not indexed
3	31.9	2.8066	unidentified	-
4	32.6	2.7429	unidentified	-
5	33.1	2.7010	unidentified	-
6	34.6	2.5889	unidentified	-
7	35.1	2.5560	Cu ₂ Y	(112)
8	36.3	2.4702	Cu ₂ Y	(022)
9	37.2	2.4163	Mg ₂ Cu	(113)
10	39.4	2.2829	Cu ₂ Y	(013)
11	42.3	2.1359	Mg ₂ Cu	(115), (203)
12	43.5	2.0797	unidentified	-
13	44.5	2.0361	Mg ₂ Cu	(204), (009)

고 있다.

2. 비정질상의 열적 분해

그림 6은 본 연구에서 제조된 리본 및 쉐기형 $Mg_{62}Cu_{26}Y_{12}$ 합금의 시차 열분석 결과를 보여주고 있다. 위의 미세 조직 관찰에서 알 수 있듯이 비정질상이 형성된 리본상의 $Mg_{62}Cu_{26}Y_{12}$ 합금 및 두께 1 mm 부분의 쉐기형 $Mg_{62}Cu_{26}Y_{12}$ 합금에서는 결정화에 의한 피크가 관찰되었다. 유리전이온도, T_g 는 154°C, 결정화 온도는 213°C로 관찰되었으며, 결정화를 위한 과냉, ΔT_x 가 약 60 K에 달함을 알 수 있다. 반면, 응고시 결정질상이 형

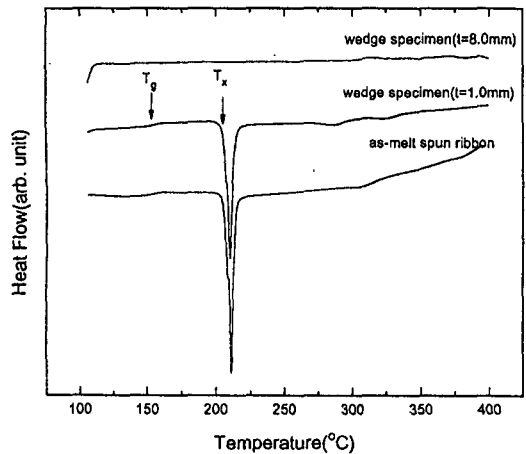


Fig. 6. Differential scanning calorimetry spectra obtained from as-melt-spun and wedge type $Mg_{62}Cu_{26}Y_{12}$.

성된 두께 8 mm 부분의 $Mg_{62}Cu_{26}Y_{12}$ 합금의 경우에는 아무런 피크가 관찰되지 않았다.

그림 7, 8은 비정질상이 동일 조건에서 열적 분해시 형성되는 두가지 형태의 상을 투과전자 현미경으로 관찰한 결과를 보여주고 있다. 그림 7(a), (b)의 명시야상 및 암시야상은 170°C에서 24시간 열처리한 후의

$Mg_{62}Cu_{26}Y_{12}$ 합금에서 관찰되었으며, 삽입된 제한시야 회절도형은 Mg_2Cu 상의 [113]존에 부합하였다. 그림 7(c), (d)의 명시야상 및 암시야상은 170°C에서 24시간 열처리한 후의 $Mg_{62}Cu_{26}Y_{12}$ 합금에서 관찰되었으며, 삽입된 제한시야 회절도형은 Cu_2Y 상의 [112]존에 부합하였다.

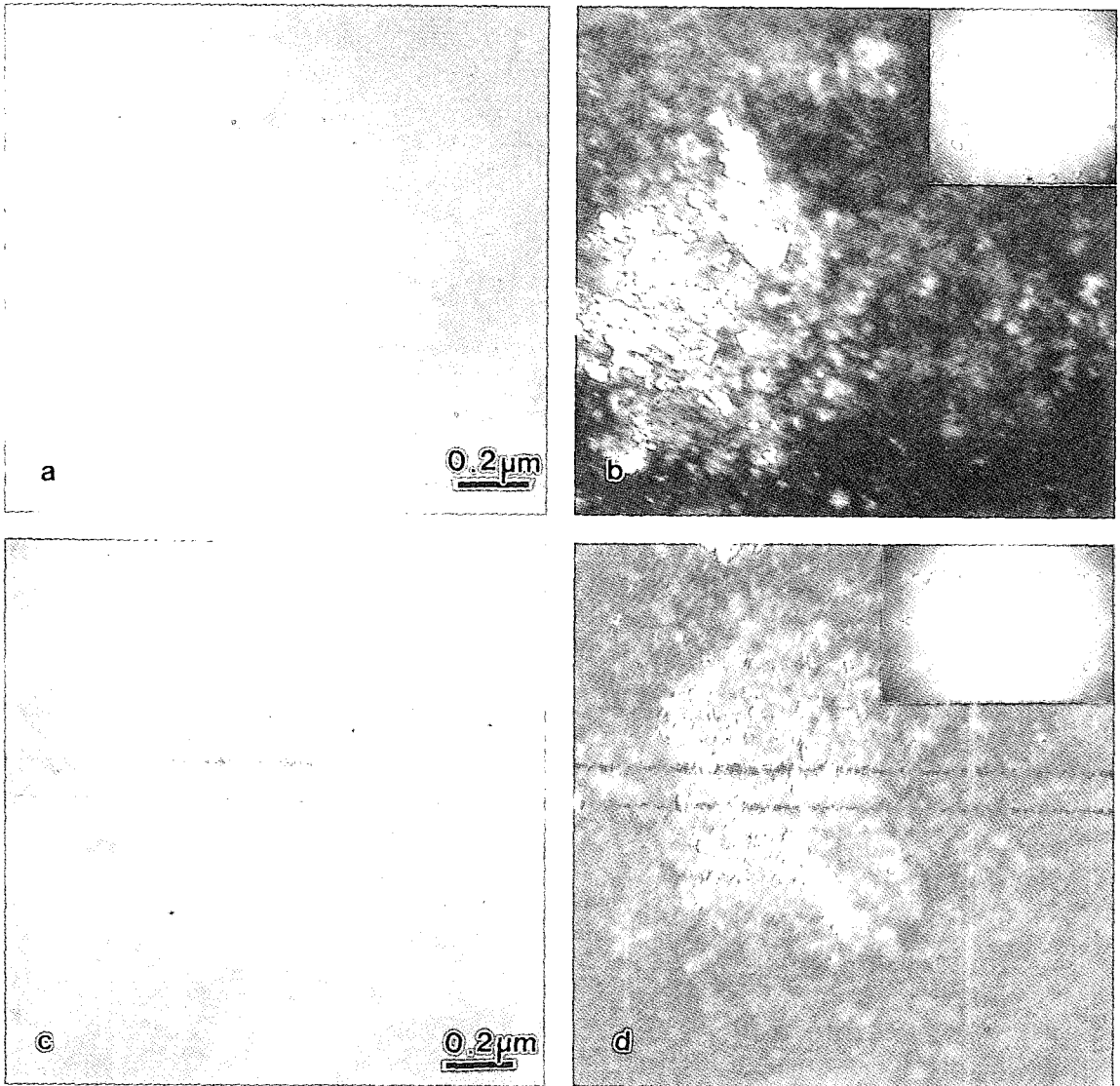


Fig. 7. (a), (c) Bright field; (b), (d) dark field TEM images obtained from melt-spun $Mg_{62}Cu_{26}Y_{12}$ ribbon after heat treatment at 170°C for 24 hours. The inserts are selected area diffraction patterns taken from the areas shown in (a) and (b).

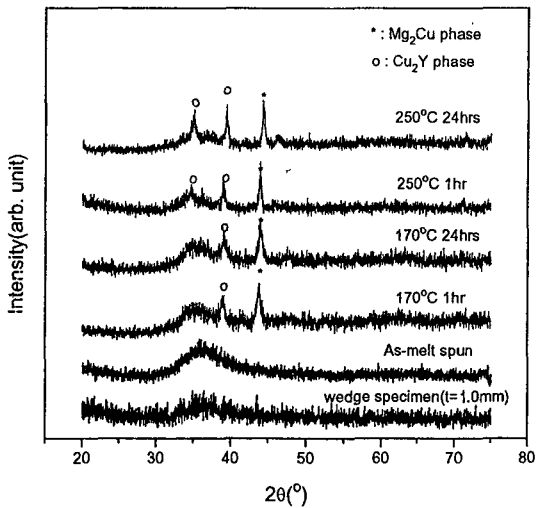


Fig. 8. X-ray diffraction spectra obtained from melt-spun $Mg_{62}Cu_{26}Y_{12}$ ribbon after heat treatment at 170°C and 250°C for 24 hours.

Table 4. Analysis of X-ray diffraction pattern in Fig. 8.

No.	$2\theta (^{\circ})$	$d (\text{Å})$	phase	index
1	35.1	2.5503	Cu_2Y	(112)
2	39.6	2.2740	Cu_2Y	(013)
3	44.4	2.0387	Mg_2Cu	(204), (009)

그림 8은 리본상의 $Mg_{62}Cu_{26}Y_{12}$ 합금을 170°C 및 250°C에서 각각 1시간 및 24시간 열처리한 후의 행한 X-선 회절 시험 결과를 보여주고 있다. 표 4에 각 회절 피크의 분석 결과를 나타냈으며, 위의 미세 구조 분석 결과와 일치하고 있다.

결 론

본 연구에서는 $Mg_{62}Cu_{26}Y_{12}$ 합금을 멜트스피너를 이용한 급냉응고법, 그리고 썬기형 몰드를 이용한 급냉 주조법에 의해서 제조하여 비정질상의 형성 및 분해 과정을

분석하였으며, 주요 결과는 다음과 같다.

1. 급냉응고법에 의해 제조된 $Mg_{62}Cu_{26}Y_{12}$ 합금에서는 비정질상이 형성되었으나, 썬기형 몰드에 급냉주조법으로 제조된 경우에는 썬기 끝 부분 두께가 약 1 mm 되는 부분에서 비정질상이 형성되었으며, 냉각 속도는 약 10^2 K/s였다. $Mg_{62}Cu_{26}Y_{12}$ 합금의 경우 냉각 속도가 약 10 K/s 이상되면 비정질상의 형성이 가능하였다.
2. 썬기형 $Mg_{62}Cu_{26}Y_{12}$ 합금에서 두께가 두꺼워 질 수록 Mg_2Cu 및 Cu_2Y 상이 형성되었으며, 이와 같은 결정상은 비정질 상의 열분해시에도 비정질상을 기지로 하여 형성되었다.
3. $Mg_{62}Cu_{26}Y_{12}$ 합금은 결정화 반응시의 과냉, ΔT_x 가 60 K에 달했으며, 이와 같은 큰 과냉에 의해 비정질상의 형성이 용이하였다.

감사의 글

본 연구는 학술진흥재단으로부터 대학 부설 우수 연구소 지원 과제로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 김도향, 김상혁, 박찬경, 이종수, 1996. 대학 부설 연구소 학술진흥재단 지원 과제 보고서.
- Inoue A, Matsumoto T, Zhang T, 1989a. Mat. Trans., JIM, 30, 965.
- Inoue A, Kohinata M, Matsumoto T, Tsai AP, 1989b. Mat. Trans., JIM, 30, 378.
- Inoue A, Matsumoto T, Zhang T, 1990a. Mat. Trans., JIM, 31, 177.
- Inoue A, Matsumoto T, Yamaguchi H, Zhang T, 1990b. Mat. Trans., JIM, 31, 177.
- Inoue A, Kohinata M, Matsumoto T, Othara K, Tsai AP, 1990c. J. Non-cryst. Solids, 117/118 712.