

## Mg-Zn-Y 합금에서 준결정 및 준결정 유사상

박은수, 옥재범, 김원태<sup>1</sup>, 김도향\*

연세대학교 재료공학부 준결정재료연구단, <sup>1</sup>청주대학교 물리학과

## Quasicrystals And Related Approximant Phases in Mg-Zn-Y

Eun Soo Park, Jae Bum Ok, Won Tae Kim<sup>1</sup> and Do Hyang Kim\*

Center for Noncrystalline Materials, Dept. of Metallurgical Eng., Yonsei University,  
134 Shinchon-dong, Seodaemun-ku, Seoul, 120-749 Korea

<sup>1</sup>Dept. of Physics, Chongju University, 36 Naeduk-dong, Chongju, 360-764 Korea

(Received January 21, 2002; Accepted March 4, 2002)

### ABSTRACT

As cast microstructure of Mg rich  $Mg_{68}Zn_{28}Y_4$  has been investigated by a detailed transmission electron microscopy. The as cast  $Mg_{68}Zn_{28}Y_4$  alloy consisted of three different types of phases: 10~20  $\mu m$  size primary solidification phase, dendritic phase grown from the primary phase and a eutectic structure formed at the later stage of solidification. The primary solidification phase has an icosahedral structure with a large degree of phason strain. 1/1 rhombohedral approximant phase with lattice parameters:  $a = 27.2\text{\AA}$  and  $\alpha = 63.43^\circ$  is first observed in Mg-Zn-Y system. The rhombohedral structure can be obtained by introducing phason strain in the six dimensional face centered hyper-cubic lattice. The decagonal phase nucleates with orientation relationship with the icosahedral phase, and  $Mg_4Zn_7$  nucleates with orientation relationship with the decagonal phase, indicating a close structural similarity between the three phases. Gradual depletion of Y during solidification plays an important role in heterogeneous nucleation of decagonal and  $Mg_4Zn_7$  phases from icosahedral and decagonal phases respectively.

**Key words** : icosahedral phase, decagonal phase, 1/1 rhombohedral approximant

### 서 론

지금까지 많은 합금계에서 준결정상(quasicrystal-line phase)의 형성이 보고 되어졌으며, 그 중에서도 최근 열역학적으로 안정한 준결정상의 형성이 많은

관심을 받고 있다. Mg-Zn-Y계 합금에서는 Luo et al. (1994)에 의해서 처음 열역학적으로 안정한 준결정상이 보고되어졌으며, Tsai et al. (1994)과 Sato et al. (1998)이 체계적인 연구에 의해서 Mg-Zn-Re계 합금에서 안정한 icosahedral phase 및 decagonal phase 가 존재함을 보고 하였다. Tsai et al. (1997)은 Zn-rich

\* Correspondence should be addressed to Dr. Do Hyang Kim, Center for Noncrystalline Materials, Dept. of Metallurgical Eng., Yonsei University, 134 Shinchon-dong, Seodaemun-ku, Seoul, 120-749 Korea. Ph.: 02-2123-4255, FAX: 02-312-8281, E-mail: dohkim@yonsei.ac.kr  
Copyright © 2002 Korean Society of Electron Microscopy

Zn<sub>50</sub>Mg<sub>42</sub>Y<sub>8</sub> and Zn<sub>60</sub>Mg<sub>30</sub>Y<sub>10</sub> 합금에서 합금 조성에 따라서 primary solidification reaction 혹은 peritectic reaction에 의해서 icosahedral phase가 형성됨을 보고 하였다. 그들의 관찰 결과는 Mg-Zn-Y 합금계에서  $\alpha$ -Mg 고용체 (solid solution)와 준결정상의 이상영역이 존재함을 보여주고 있으며, 따라서  $\alpha$ -Mg 고용체와 준결정상으로 이루어진 in-situ 복합재료를 개발하기 위해서 Mg-rich 영역의 조성에서 보다 상세한 icosahedral phase의 응고 및 형성 기구에 대한 연구를 필요로 한다.

Mg-Zn-Y 합금계에는 icosahedral phase와 decagonal phase 외에 여러 종류의 준결정 유사구조의 준결정상이 보고되어졌다. Hyper-crystal projection을 고려할 때 Mg<sub>7</sub>Zn<sub>3</sub> phase가 Mg-Zn-Y icosahedral phase의 1/1 body centered cubic approximant로 제시되었으며 (Luo et al., 1996), 최근 저자들에 의해 as-cast Mg-Zn-Y 합금에서 새로운 1/1 rhombohedral approximant가 관찰되어 투고 중에 있다 (Ok JB, Yi S, Kim WT, Kim DH: unpublished data). Basic structural unit의 유사성에 의해 Mg-Zn-RE계 합금에서 세가지 종류의 hexagonal approximant가 보고되었다. 즉, hexagonal Zn<sub>6</sub>Mg<sub>3</sub>Sm phase가 Mg-Zn-RE icosahedral phase의 approximant phase로 제시되었으며 (Singh et al., 1998), hexagonal Zn<sub>65</sub>Mg<sub>28</sub>Y<sub>7</sub> phase는 Mg-Zn-Y icosahedral phase의 approximant phase로 제시되어졌다 (Takakura et al., 1998). Abe et al. (1998)은 hexagonal Zn<sub>2</sub>Mg Laves phase의 tetrahedrally close-packed structure가 Zn-Mg-Dy decagonal phase의 structural subunit과 유사함을 보고하였다 (Abe et al., 1998). Monoclinic Zn<sub>7</sub>Mg<sub>4</sub> phase 또한 Zn-Mg-Dy decagonal phase와 유사한 structural subunit을 가지고 있음이 보고되어졌다 (Abe & Tsai, 1998).

본 연구에서는 Mg-rich Mg<sub>68</sub>Zn<sub>28</sub>Y<sub>4</sub> 합금의 as cast microstructure를 조사하였으며, 조사 합금의 조성은 보고된 icosahedral phase의 조성인 Zn<sub>50</sub>Mg<sub>42</sub>Y<sub>8</sub>와는 매우 먼 조성의 범위에 위치하고 있다. 상세한 TEM 분석에 의해서 icosahedral과 decagonal quasicrystals과 유사 구조를 갖는 approximant phase들이 as-cast microstructure상에서 분석되었다.

## 실험 방법

Mg-9at%Y mother alloy는 high purity 99.9% Mg and 99.95% Y를 아르곤 용해로에서 조절된 분위기 하에서 수냉되는 Cu hearth에서 용해하였다. 합금의 목표 조성은 Mg-28at%Zn-4at%Y와 Mg-25at%Zn-3at%Y였으며 high purity 99.9% Mg, 99.9% Zn 그리고 mother alloy를 boron nitride coated crucible에서 dynamic Ar 분위기 하에서 유도 용해하였으며, 용해 후 지름 15 mm, 높이 50 mm의 Cu mold에 주입하였다. 합금 시료의 미세 조직은 optical microscope (OM), scanning electron microscope (SEM) 그리고 transmission electron microscope (TEM) 등에 의해 조사되었으며, OM and SEM 관찰을 위해서는 주로 합금의 transverse section을 기계적 연마 후 nitric acid 10 ml + ethanol 90 ml 용액에서 etching을 하였다. TEM을 위한 thin foil specimen은 ion beam milling 방법에 의해 준비되었으며, KEVEX energy dispersive spectrometer (EDS)가 장착된 JEOL 200CX microscope와 PHILIPS CM30 microscope에서 관찰되었다.

## 결과 및 고찰

Mg-28at%Zn-4at%Y와 Mg-25at%Zn-3at%Y 합금의 응고 조직은 비슷한 형태로 관찰되었으며 세가지 다른 영역으로 구성되어져 있다. 즉, five-fold-branch를 갖는 primary solidification phase, primary phase를 둘러 싸고 있는 dendritic phase 그리고 응고 말기에 형성된 eutectic structure로 구성되어져 있다 (Fig. 1 (a)에 각각 A, B and C로 표시). Fig. 1 (b)는 Fig. 1 (a)에서 A로 표시된 primary solidification phase의 영역으로부터 얻어진 제한시야 회절 도형 (selected area electron diffraction pattern, SADP)을 보여주고 있으며, 회절점의 분포가 일반 결정의 경우와 같이 주기적인 배열이 아니며, icosahedral phase의 5-fold symmetry ([115] zone)에서 얻어지는 회절 도형과 매우 유사하다. 강한 회절강도를 갖는 회절점은 거의 원에 가까운 분포를 하고 있음을 볼 수 있다. 그러나 회절

점의 분포가 이상적인 icosahedral symmetry를 갖는 준결정의 경우와는 다르게 불규칙적으로 배열되어 있음을 볼 수 있다. 이와 같은 강한 회절 강도를 갖는 회절점의 분포는 icosahedral phase의 5-fold symmetry ([I5]) zone에서 얻어지는 회절 도형과 매우 유사하다. 이와 같은 회절도형은 이상적인 icosahedral structure에 phason strain이 존재할 때 얻어지게 되며, 이와 같은 phason strain의 존재에 의해서 icosahedral phase와 유사한 구조를 갖는 approximant phase가 형성되게 된다. 일반적으로 approximant phase는 six dimensional face centered hyper-cubic lattice의 cut and projection 방법에 의해 주어질 수 있으며, icosahedral structure와 유사 정도는 Fibonacci sequence의 비에 의해 주어지게 된다. 즉, Fibonacci sequence의 비가 5/3, 3/2 등으로  $\tau$ 값에서 멀어질수록 이상적인 icosahedral structure에서 점차 멀어지게 된다. Fig. 2에 cut and projection방법에 의해 얻어진 icosahedral structure, 5/3 approximant, 3/2 approximant의 structure로부터 주어지는 [I5] zone에 해당하는 회절도형을 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 Fibonacci sequence의 비가  $\tau$ 값에서 멀어질수록 five fold symmetry가 점차 사라져감을 볼 수 있다. Fig. 1(c)는 Fig. 1(a)와는 다른 primary solidification phase에서 얻어진 회절 도형을 보여주고 있다. 이 경우 회절도형은 icosahedral phase의 5-fold symmetry ([I5]) zone에서 얻어지는 회절 도형과 매우 유사하나 이 경우에는 회절점이 일반 결정에서의와 같이 주기적인 배열을 하고 있음을 볼 수 있다. 회절 도형은  $a = 27.2\text{\AA}$  and  $\alpha = 63.43^\circ$ 의 격자 상수를 갖는 rhombohedral phase의 [001] zone으로 분석되어 진다(Ok JB, Yi S, Kim WT, Kim DH: unpublished data). 이와 같은 rhombohedral phase는 icosahedral quasicrystalline phase의 approximant phase로 간주되어질 수 있다. Al-Cu-Fe계 합금에서 3/2 그리고 2/1 rhombohedral approximants를 고려할 때 (Audier & Guyot, 1990; Liu et al., 1991), 본 연구에서 관찰된 rhombohedral structure는 six dimensional face centered hyper-cubic lattice의 cut and projection 방법에 의해서 1/1 Fibonacci rational approximant로 고려되어질 수 있다.

Fig. 1(a)에 표시한 것과 같이 decagonal phase가

primary solidification phase로부터 성장된  $\alpha$ -Mg dendrite의 interdendritic region에서 관찰되어진다. Fig. 1(d)의 회절도형은 Fig. 1(a)에서 B로 표시된 영역에서 얻어졌으며, decagonal phase의 ten fold symmetry ([D10]) zone에서의 회절점의 분포를 보여주고 있다. 회절도형에서 볼 수 있듯이 decagonal phase에서 예측되어지는 이상적인 회절점의 분포를 보여주고 있으며, 앞의 icosahedral phase와는 달리 매우 적은 정도의 phason strain이 존재하고 있음을 볼 수 있다. Fig. 1(a)에서 볼 수 있듯이 decagonal phase는  $\alpha$ -Mg interdendritic region에서 radial 방향으로 성장하고 있으며, primary solidification phase내에 특히 decagonal phase에 인접된 영역에서는 rhombohedral 구조로부터 icosahedral 구조까지 매우 큰 범위의 구조적 불균일성이 존재하고 있음을 보여주고 있으며, 상의 경계가 관찰되지 않는 것으로 보아 decagonal phase가 icosahedral phase로부터 heterogeneous하게 형성됨을 보여주고 있다. Fig. 1(a)에 나타낸 바와 같이 응고가 진행됨에 따라  $\alpha$ -Mg와  $\text{Mg}_4\text{Zn}_7$ 의 eutectic structure가 형성되며,  $\text{Mg}_4\text{Zn}_7$  phase는  $a = 25.96\text{\AA}$ ,  $b = 5.24\text{\AA}$ ,  $c = 26.78\text{\AA}$  and  $\beta = 146.8^\circ$ 의 격자 상수를 갖는 monoclinic structure를 갖고 있다. Fig. 1(e)의 회절도형은 monoclinic  $\text{Mg}_4\text{Zn}_7$  phase의 [010] zone에 부합하는 회절도형을 보여주고 있다. Fig. 1(d)와 (e)는 같은 tilting 조건에서 얻어졌으며, 이는 decagonal phase와  $\text{Mg}_4\text{Zn}_7$  상 사이에 다음과 같은 방위관계가 주어짐을 보여주고 있다.

$$\begin{aligned} & [D10] // [010]_{\text{Mg}_4\text{Zn}_7} \\ & [D2_a] // [\bar{4}01]_{\text{Mg}_4\text{Zn}_7} \\ & [D2_b] // [\bar{1}02]_{\text{Mg}_4\text{Zn}_7} \end{aligned}$$

$\text{Mg}_{68}\text{Zn}_{28}\text{Y}_4$  합금의 응고 과정은 다음과 같이 고찰되어질 수 있다. 처음, icosahedral quasicrystalline phase가 undercooled liquid에서 핵생성 후 성장하게 되며, 성장중에 고액 계면에서 용질원자의 분배 (solute partitioning)가 일어나게 된다. 불완전한 용질 분배 현상 때문에 icosahedral phase에서 국부적인 조성차이에 의한 structural inhomogeneity (phason strain)가 주어지게 되며, icosahedral phase의 성장을 위한 Zn, Y 분율이 감소하게 되면 국부적으로 1/1 approximant가 형성되게 된다. icosahedral phase가 성장할 수

로 Mg-enriched liquid에 의해 둘러싸이게 되며, 드디어는  $\alpha$ -Mg상이 형성되어 dendrite 형태로 성장하게 된다. interdendritic region에서는 Zn, Y 양이 icosahedral phase를 형성할 수 있을 정도로 충분치 않으면 decagonal phase가 형성되며, icosahedral phase로부터 heterogeneous nucleation에 의해 형성된다. 또한 응고가 진행되면서 Y 양이 고갈되면  $\alpha$ -Mg와  $Mg_4Zn_7$  eutectic structure가 형성되게 된다. Decagonal phase와  $Mg_4Zn_7$  상 사이의 방위관계 존재는  $Mg_4Zn_7$  상의 형성은 decagonal phase로부터 heterogeneous하게 이루어짐을 보여주고 있다. 특히 본 연구는 응고 중의 용질원자 분배에 의해 icosahedral phase로부터 decagonal phase가 그리고 decagonal phase로부터  $Mg_4Zn_7$  phase가 형성됨을 보여주고 있으며 세 상이 구조적으로 서로 관련성이 있음을 보여주고 있다.

## 결 론

1.  $Mg_{68}Zn_{28}Y_4$  합금의 응고 조직은 primary solidification phase, primary solidification phase로부터 성장된  $\alpha$ -Mg dendrite, 그리고 응고 말기에 형성된 eutectic structure의 세 가지형태 조직으로 구성되어 있다.

2. Primary solidification phase에는 매우 큰 정도의 phason strain이 존재하고 있으며,  $a = 27.2\text{\AA}$  and  $\alpha = 63.43^\circ$ 의 격자상수를 갖는 1/1 rhombohedral approximant가 존재한다. 이와 같은 rhombohedral approximant의 구조는 six dimensional face centered hypercubic lattice에 phason strain을 도입함에 의해 얻어질 수 있다.

3. Decagonal phase는 icosahedral phase로부터 방위관계를 가지며 형성되며,  $Mg_4Zn_7$ 는 decagonal phase로부터 방위관계를 가지며 성장한다. 이는 세 상간에 구조적 유사성이 존재하고 있음을 의미하며, 응고시 용질원자의 분배에 의해 이들 세 상이 순서대로 형성되어진다.

## 감사의 글

본 연구는 과학기술부 창의적 연구진흥사업의 지

원에 의해 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

- Abe E, Sato TJ, Tsai AP: The structure of a Frank Kasper decagonal quasicrystal in the Zn Mg Dy system: comparison with the Al Ni Co system. *Phil Mag Lett* 77: 205-212, 1998.
- Abe E, Tsai AP: The atomic structure of the Zn Mg rare earth quasicrystals studied by high resolution electron microscopy. In: Dubois J M, Thiel PA, Tsai AP, Urban K (Eds.): *Quasicrystals*, Materials Research Society, Warrendale, pp. 123-128, 1998.
- Audier M, Guyot P: Rhombohedral to icosahedral solid state transformation in the Al Cu Fe alloy. In: Yackaman MJ, Romeu D, Castano V, Gomez A (Eds.): *Quasicrystals and Incommensurate Structures in Condensed Matter*, World Scientific Publishing Co., Singapore, pp. 288-299, 1990.
- Luo ZP, Sui HX, Zhang SQ: On the stable Mg Zn Y quasicrystals. *Met Mater Trans A* 27A: 1779-1784, 1996.
- Luo ZP, Zhang SQ, Tang YL, Zhao DS: On the stable quasicrystals in slowly cooled Mg Zn Y alloys. *Scripta Metall Mater* 32: 1411-1416, 1994.
- Liu W, Koster U, Zaluska A: Continuous decomposition of icosahedral quasicrystals in Al Cu Fe alloys. *Phys Stat Sol* 125: K9-K14, 1991.
- Sato TJ, Abe E, Tsai AP: Composition and stability of decagonal quasicrystals in the Zn Mg rare earth systems. *Phil Mag Lett* 77: 213-219, 1998.
- Singh A, Abe E, Tsai AP: A hexagonal phase related to quasicrystalline phases in Zn Mg rare earth system. *Phil Mag Lett* 77: 95-103, 1998.
- Takakura H, Sato A, Yamamoto A, Tsai AP: Crystal structure of a hexagonal phase and its relation to a quasicrystalline phase in Zn Mg Y alloy. *Phil Mag Lett* 78: 263-270, 1998.
- Tsai AP, Niikura A, Inoue A, Masumoto T: Stoichiometric icosahedral phase in the Zn Mg Y system. *J Mater Res* 12: 1468-1471, 1997.
- Tsai AP, Niikura A, Inoue A, Masumoto T, Nishita Y, Tsuda K, Tanaka M: Highly ordered structure of icosahedral quasicrystals in Zn Mg RE (RE = rare earth metals) systems. *Phil Mag Lett* 70: 169-175, 1994.

## &lt; 국문초록 &gt;

Mg<sub>68</sub>Zn<sub>28</sub>Y<sub>4</sub> 합금의 응고 조직은 primary solidification phase, primary solidification phase로부터 성장된  $\alpha$  Mg dendrite, 그리고 응고 말기에 형성된 eutectic structure의 세 가지형태 조직으로 구성되어 있다. Primary solidification phase에는 매우 큰 정도의 phason strain이 존재하고 있으며,  $a=27.2\text{\AA}$  and  $\alpha=63.43^\circ$  의 격자상수를

갖는 1/1 rhombohedral approximant가 존재한다. 이와 같은 rhombohedral approximant의 구조는 six dimensional face centered hyper cubic lattice에 phason strain을 도입함에 의해 얻어질 수 있다. Decagonal phase는 icosahedral phase로부터 방위 관계를 가지며 형성되며, Mg<sub>4</sub>Zn<sub>7</sub>는 decagonal phase로부터 방위관계를 가지며 성장한다. 이는 세 상간에 구조적 유사성이 존재하고 있음을 의미하며, 응고시 용질원자의 분배에 의해 이들 세 상이 순서대로 형성되어진다.

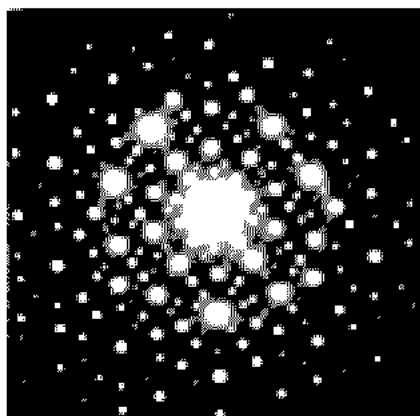
## FIGURE LEGENDS

**Fig. 1.** (a) A typical bright field TEM image obtained from the as-cast Mg<sub>68</sub>Zn<sub>28</sub>Y<sub>4</sub> alloy; (b) SADP obtained from the region marked A in (a), showing 5 fold symmetry ([I5]) zone of the icosahedral phase; (c) SADP obtained from other primary solidification phase showing [001] zone of the 1/1 rhombohedral phase; (d) SADP obtained from the region marked B in (a), showing 10 fold symmetry ([D10]) zone of the decagonal phase; and (e) SADP obtained from the region marked C in (a), showing [010] zone of the and Mg<sub>4</sub>Zn<sub>7</sub> phase.

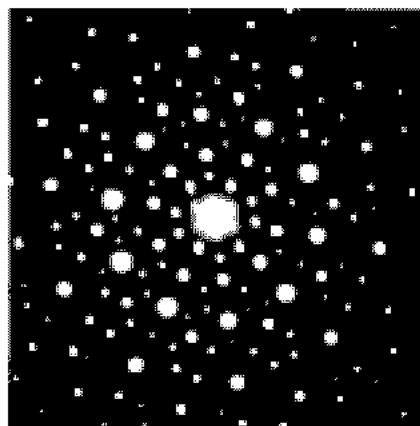
**Fig. 2.** Calculated diffraction patterns showing [I5] zone of the icosahedral, 5/3 approximant, 3/2 approximant phases.



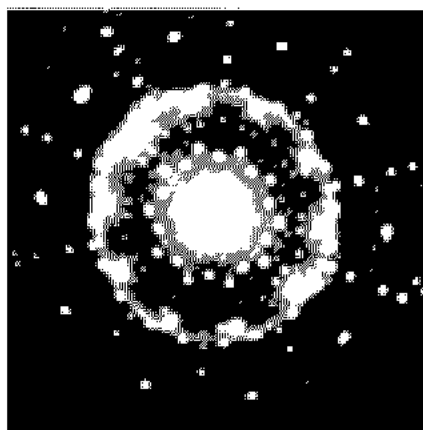
(a)



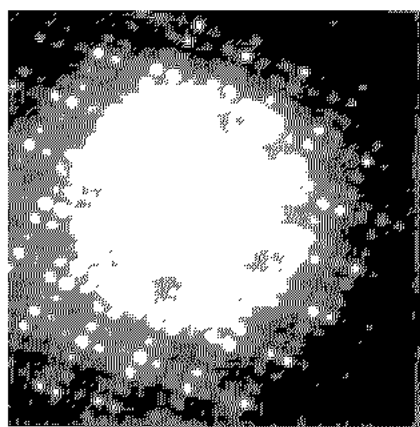
(b)



(c)

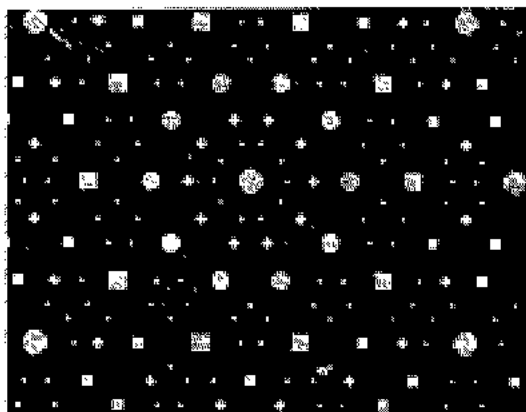


(d)

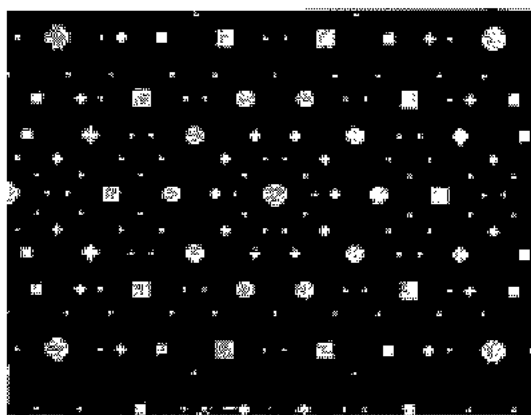


(e)

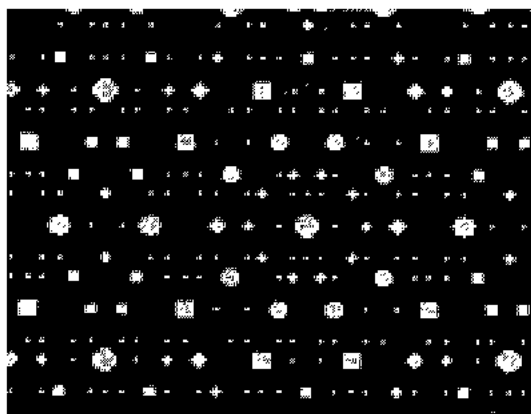
**Fig. 1.**



Icosahedral phase [15]



5/3 Approximant [350]



3/2 Approximant [350]

**Fig. 2.**