

Al-Cu-Mg 합금의 석출입자, 특히 S-상 입자들에 의한 변형장의 LACBED 관찰

김 황 수*

경성대학교 이과대학 물리학과

LACBED Observation of Strain Fields due to Precipitates, Especially S-Phase Particles in Al-Cu-Mg Alloy

Hwang Su Kim*

Department of Physics, Kyungsung University, Namku, Busan 608-736

(Received May 15, 2007; Accepted June 14, 2007)

ABSTRACT

The strain fields due to precipitates, especially S-phase (Al_2CuMg) particles in Al-2.5Cu-1.5Mg wt.% alloy were first investigated with Large Angle Convergent Beam Electron Diffraction (LACBED) method. The work involves LACBED pattern simulations to estimate possibly the strength of the strain fields. To do this the morphology of S-particle was optimized as a cylindrical shape with a_s axis, and the displacement vector of strain fields was assumed to be perpendicular to a_s axis. With this simple model the reasonable fittings between the observed patterns of the strain fields and simulations were obtained. And in the early aging stage of the alloy the significant strain fields were not observed. As a result of this study it is expected that the strain fields due to S-phase precipitates in the stage with maximum hardness would make a complex networks to possibly contribute to hardness of the alloy.

Keywords : Al-Cu-Mg, LACBED, S-Phase Precipitate, Strain Fields

서 론

Al-Cu-Mg 합금은 2xxx 계열의 고강도 알루미늄 합금의 기본재료이며 가볍고 높은 강도를 유지하는 물성으로 인해 현재 항공 산업 등 널리 이용되고 있다. 이 합금은 적절한 열처리 과정을 통해 석출물의 의한 시효경화를 가짐이 잘 알려져 있다. 이 합금의

시효경화 과정에서 석출물의 상(phase) 변화 단계는 일찍이 1950년대에 Bagaryatsky (I, II, 1952)의 Al-3.0 Cu-1.15 Mg wt.% 합금 연구에서 아래와 같이 보고 되고 있다.

과포화 고용(supersaturated solid solution)→GPBz→ S'' → S' →S.

여기서 GPBz는 Guinier-Preston-Bagaratsky Zone의

이 논문은 2007년도 경성대학교 학술지원에 의하여 연구되었음.

* Correspondence should be addressed to Prof. Hwang Su Kim, Department of Physics, Kyungsung University, 110-1 Daeyon-dong, Namgu, Busan 608-736, Korea. Ph.: (051) 620-4621, FAX: (051) 628-6059, E-mail: jwa@ks.ac.kr.

약자이며 Silcock (1961)의 논문에서 처음으로 언급된 것으로 보인다. Silcock는 이 Zone의 X-ray 회절패턴이 기존의 Al-Cu 합금에 GPz (Guinier-Preston Zone: Guiner, 1959)에 의한 패턴과 다름을 강조했다. 그리고 S (S-phase)는 Al_2CuMg 의 화합물을 의미하며 $a_s = 0.400$ nm, $b_s = 0.923$ nm, $c_s = 0.714$ nm, Orthorhombic (Cmcm: No. 63)의 구조를 갖는다 (Perlitz & Westgren, 1943). 또 S''와 S'의 뜻은 S-상의 성장 전 중간단계의 준 안정성 석출물을 일반적으로 가리킨다. Silcock (1961)는 S'' 단계에 X-ray 회절 패턴이 Bagarya-tsky (I, II, 1952)에 의한 것과 다른 형태를 관찰함으로써 이 단계의 석출물을 S'' 대신 GPB2 zone으로 명명했다. 이 후에 X-ray 회절 방법에 의한 연구 결과들도 대체로 위에 1950~60년대 논문들과 같은 결과를 보여 주고 있다 (Alekseev et al., 1993, 1979; Ber et al., 2002). 그러나 (투과식) 전자현미경 (TEM)에 의한 이들 합금의 경화 초기 단계에서 관찰된 전자 회절 패턴들은 X-ray 회절 패턴들과 차이를 보이고 있다는 점을 주목할 필요가 있다. 비교적 최근 Ringer et al. (1997, 1998)의 TEM (HRTEM & CTEM) 과 APFIM (Atom Probe Field Ion Microscopy)를 이용한 Al-2.5Cu-1.5Mg (wt.%) 합금에 대한 시효경화 메커니즘 연구에서는, 초기 시효단계 (150°C에서 1 hr 이내의 aging) 시료에 대한 고 분해 현미경 (HREM)-상 및 회절패턴에서 GPBz에 의한 것으로 볼 수 있는 특징들이 관찰되지 않았고 다만 APFIM에 의해서 첨가 원소들의 Cu/Mg의 형성 분포 (clustering)만 관찰되었다. 그리고 중기단계 (100시간 aging)에서 비로서 합금의 경도 증가와 함께 GPBz 형성으로 믿어지는 회절패턴 및 대응되는 현미경 상이 관찰되고 다음단계 (500시간 aging, 최대 경도를 가짐)에서 S-상 형성과 함께 GPBz 밀도증가가 관찰된다고 결론지었다 (이 논문에서는 S'와 S-상의 차이를 두지 않았다). 이 결과에 의한 시효경화 과정 단계는 아래와 같이 요약된다.

과포화 고용 \rightarrow Solute Clustering \rightarrow GPBz \rightarrow S.

물론 이것은 위에 X-ray 방법에 의한 결과와 분명한 차이를 이룬다. 이와 같이 지금까지 발표된 논문 결과들을 비교하면 GPBz 혹은 S''-상의 석출물에 대해서는 회절 패턴이라든가 HREM-상에 대한 일치된 견해

가 있지 않다. 따라서 당연히 이 석출 입자에 대한 결정학적 구조라든가 Al-모체와의 관계에 대해서는 현재까지 확실하게 알려진 바가 없다 (이러한 문제점들에 대한 세세한 고찰 결과를 곧 발표 할 예정이다). 달리 말하면 Al-Cu-Mg 합금에 대한 시효경화 과정 메커니즘에 대한 이해가 현재까지 확실하지 않은 상태이다.

이 합금의 시효경화에 또 다른 흥미점은 석출 입자들이 주위 알루미늄 모체에 일으키는 변형장 (strain fields)의 양상 및 강도이다. Wilson & Partridge (1965)는 Al-2.5Cu-1.2Mg wt.% 합금의 S' 석출 입자의 형성 및 성장 연구에서 S'-입자와 Al-결정간에 격자 불일치 (lattice misfits)에 의한 변형장 에너지와의 관계에 대해 논의를 한바 있다. 그러나 이 변형장에 대한 직접적인 실험관찰은 보고되지 않았다. 따라서 본 연구에서는 LACBED 방법을 이용한 실험관찰 및 시뮬레이션 분석을 통해 석출 입자들에 의한 계면 주위에 형성되는 변형장에 대한 유용한 정보를 얻고자 한다.

재료 및 방법

1. S-상 석출입자에 의한 변형장 모델

2xxx 계열의 Al 합금은 Cu/Mg 비율의 넓은 범위와 함께 Al-Cu-Mg-미량의 기타 첨가물의 구성 성분을 갖고 있다. 이 합금들의 공통적인 석출물은 S (S')-상 입자들이며 보통 고 밀도의 분포를 갖고 있다. 그러므로 이들 S-입자들이 일으키는 계면 주위에 변형장이 우선적으로 연구되어야 한다. Al-모체와 이 S-상 결정 입자와의 표준적인 방위 관계는 다음과 같다 (Bagarytsky, 1952).

$$[100]_S // \langle 100 \rangle_{Al}, [010]_S // \langle 0-21 \rangle_{Al}, [001]_S // \langle 012 \rangle_{Al} \quad (1)$$

이를 기준으로 계산된 S-상 입자와 알루미늄 결정간에 격자 불일치는 Table 1에 요약되어 있다.

Table 1에서 PW (Perlitz and Westgren, 1943) 데이터는 S-상 단결정 시료를 가지고 x-ray 방법에 의해 결정된 것이고 RaVel (Radmilovic et al., 1999) 데이터는 합금내의 S-상 석출입자에 대한 HREM-상 분석에 의

Table 1. The lattice misfits of S-phase precipitate in Al-matrix

	The unit cell parameters of S-phase (unit: nm)		The corresponding lattice d-spacing of Al	Index of lattice misfit (%)
	PW	RaVel		
a_s	0.400	0.403 ± 0.001	$d_{<100>_{Al}} = a_0$	$\delta_{[100]_S} = (a_s - a_0)/a_0 \times 100$ $= -(0.5 \sim 1.2)\%$
b_s	0.923	0.930 ± 0.013	$5d_{<0-21>_{Al}} = \sqrt{5}a_0$	$\delta_{[010]_S} = (b_s - \sqrt{5}a_0)/\sqrt{5}a_0 \times 100$ $= +(2.7 \sim 1.9)\%$
c_s	0.714	0.708 ± 0.010	$4d_{<012>_{Al}} = 4/\sqrt{5}a_0$	$\delta_{[001]_S} = (a_s - 4/\sqrt{5}a_0)/(4/\sqrt{5}a_0) \times 100$ $= -(1.5 \sim 2.3)\%$
Volume $V_s = a_s b_s c_s$	$0.992 (4a_0^3)$ $(a_0 = 0.405)$	$0.999 (4a_0^3)$	$4a_0^3$	$\delta_{V_s} = (V_s - 4a_0^3)/4a_0^3 \times 100$ $= -(0.1 \sim 0.8)\%$

* PW: Perlitz and Westgren (1943). Ravel: Radmilovic et al. (1999)

한 값이다. 대체로 표준편차 내에서 두 데이터가 서로 일치함을 볼 수 있다. 그리고 불일치 지수 δ 의 수치 범위는 이 두 데이터 값들 차이에 의한다. 이 지수의 +표시는 S-입자에 의한 Al-모체에 작용하는 압축력의 작용을 뜻하고 -표시는 장력을 뜻한다. 그러나 이 경우 실질적으로 장력이 작용하기 보다는 계면 주위에 일종의 느슨한 빈자리 (vacancy) 형성이 이루어진다고 보는 것이 타당하다. 그러면 이들 지수 데이터로부터 S-입자들은 성장 형태 (morphology)에 대해 정성적인 설명이 가능하다. S-입자들은 $<001>_{Al}$ 방향으로 가느다란 나뭇가지 모양으로 길게 성장됨은 잘 알려져 있다. 이 현상은 이 방향으로 격자 불일치 지수는 가장 적다는 사실과 부합된다. 또 다른 현상은 b_s 방향의 입자 길이가 c_s 방향의 길이보다 보통 크게 성장한다 (Ringer et al., 1997; Ratchev et al., 1998; Zahra et al., 1998; HREM images 참조). 이 차이는 c_s 방향의 계면에는 느슨한 빈자리 형성으로 인한 계 표면 에너지 (interface surface energy)가 압축력의 작용이 작용하는 b_s 방향의 계 표면 에너지 보다 적은 것이 예상되고 따라서 에너지를 최소화 하기 위해 c_s 방향의 계면 면적이 커야 할 당위성으로 설명 된다. 그리고 전체적인 S-입자의 체적은 대응되는 Al-모체의 체적에 비해 거의 증가하지 않는다. 이 사실은 이 입자가 비교적 크게 성장된다는 현상과 어긋나지 않는다. 최근 Majimel et al. (2004)는 이 합금의 HREM 연구에서 많은 S-입자들의 방위를 측정한 결과 위의 (1)의 관계에서 $[010]_S$ 및 $[001]_S$ 방향이 $<012>_{Al}$ 방향과 정확히 일치하지 않고 $2^\circ \sim (-5^\circ)$ 사이에 각도로 분포함을 보

여 주었다. 그러나 이러한 새로운 사실이 위의 논의 추론에는 영향을 주지 않는다고 본다.

이들 S-입자들에 의한 Al-모체의 변형장에 대한 LACBED 패턴을 시뮬레이션 하기 위해서는 실질적으로 단순한 최적의 (optimized) 모델을 설정 할 필요가 있다. 이 연구에서는 Al-모체를 탄성적인 무한 등방성 매질로 그리고 S-입자는 반경 r_0 을 가진 긴 원기둥 모양의 석출물로 가정 했다. 이 등방성 매질 가정은 Kim (2005)의 순수 알루미늄의 전위결합에 대한 LACBED 패턴 연구에서 그 타당성이 입증되었다. S-입자의 원기둥 형태가정은 아래 Fig. 2c를 참조했다. 이러한 가정을 기초로 했을 때 Al-모체의 격자 변위 (Lattice displacement) 벡터 R_r 는 원기둥의 수직인 방사선 방향을 갖게 되며 거리 r 에서 이 벡터의 크기는 다음 식으로 주어진다.

$$R_r = \epsilon r_0^2 / r, \quad r \geq r_0 \quad (2)$$

여기서 ϵ 는 변형장의 파라미터이고 격자 불일치 지수 δ 와 함수 관계를 갖는다. 이 식은 Hirsch et al. (1977) 저서 328쪽에 구 형태의 석출입자에 대한 변위 식 (14.2a)을 원기둥에 대한 식으로 바꾼 것이다. $r < r_0$ 에 조건에 대해서는 S-입자 내의 위치에 해당됨으로 고려되지 않는다. 왜냐하면 관측되는 LACBED 패턴은 본 실험의 경우 Al-모체의 회절에 의한 것이기 때문이다. 마찬가지로 이유에 의해서 S-입자의 격자변형이 고려될 필요가 없다. 이러한 경우 $\epsilon \approx \delta$ 로 놓을 수 있다. 그런데 Table 1에 의하면 δ 가 b_s 방향과 c_s 방향에 대해 부호가 바뀌는 차이가 있다. 그러나 실질적으로

석출 입자의 정확한 기하학적 형태를 알 수 없으므로 이러한 점을 모두 고려해서 계산한다는 것은 일반적으로 가능하지 않다. 다만 c_s 방향에 대해 위에서 논의하였듯이 이 계면에 느슨한 빈자리 형성이 이루어진다고 보면 이 방향에서 ε 는 b_s 방향의 값에 비하여 현저히 적을 것이 예상되고 따라서 무시할 수 있다고 본다. 그리고 시물레이션의 단순성을 위하여 ε 를 관측된 LACBED 패턴과 최적에 일치될 주는 상수의 조정 파라미터로 가정했다. 그러면 (2)식을 이용한 LACBED 패턴 시물레이션은 Kim (2005)의 방법과 동일한 방법으로 수행할 수 있다. 물론 위에 여러 가지 가정으로 인해 관찰된 LACBED 패턴과 시물레이션 패턴과의 정확한 일치를 기대할 수는 없지만 이 차이를 고려한 분석을 통해 S-입자에 의한 변형장의 양상과 강도를 합리적으로 추정할 수 있다고 사료된다.

2. 시료 및 실험관측

이 실험에 사용된 합금 성분은 Al-2.5Cu-1.5Mg wt.%이며 AKCMM*에서 TEM 관찰이 가능한 시료 형태로 제공 받은 것이다. 이 시료들은 150°C에서 각각 1시간('A-시료'), 100시간('B-시료') 및 500시간('C-시료'): 최대 경도를 가짐) 시효처리로 준비된 것이지만 수년 동안 실온에서 보관되어 온 것이다. 사용된 투과 전자현미경은 J2010 TEM (200 kv)⁺이다. 통상적인 TEM 관찰 결과들은 지금까지 보고된 이 합금의 특징들을 잘 보여주었다. 예로서 C-시료에서 고 밀도의 S-상 석출 입자들이 관찰된 반면 A 및 B-시료에서는 이 입자들이 일반적으로 관찰되지 않았다 그리고 이 A와 B 시료는 본질적 차이가 없음이 확인되었다. 흥미로운 새로운 관찰 사실은 석출물 형성 성장에 의한 Al-모체의 변형장(strain fields)에 대한 LACBED 패턴 관찰에서도 A, B-시료와 C-시료 사이에 뚜렷한 차이를 보여 주었다는 점이다. C-시료에서는 LACBED 패턴에서 전형적인 변형장에 의한 회절 선들의 분산이 관찰된 반면 A, B-시료에서는 관찰되지 않았다. 다만 전위 결함들에 의한 패턴이 때때로 관측되었을 뿐이다. 그리고 C-시료의 LACBED 패턴 양상은 Heinrich

et al. (2001)의 논문에서 보여준 LACBED 패턴과 유사함이 주목되었다. 이 패턴은 Al 합금(Al-12Si-1Mg-1Cu-1.3Ni-0.7Fe wt%)에 원기동 형태의 μm -입자(Fiberfrax)들을 넣어 다시 열처리된 합금이며 LACBED 패턴은 이 입자 주위 Si내 변형장에 대한 것이다. 즉 이 패턴의 유사성은 앞 절에서 S-입자의 원 기동 모델 가정에 타당성이 있음을 암시하는 것으로 사료된다. 이와 같은 실험 결과들과 대응되는 시물레이션들의 비교 분석이 아래에 요약되어 있다.

결과 및 분석

우선적으로 시료 A (1 hr aging at 150°C)와 최대 경도의 C-시료(500 hrs aging at 150°C) 사이에 현저한 차이를 나타내는 명시야상(Bright field (BF) image)과 회절 패턴들이 Figs. 1과 2에 각각 보여주고 있다. 이 둘 두 시료에 대한 차이를 구체적으로 세세히 분석하면 다음과 같다. Fig. 1a는 A-시료의 $[001]_{\text{Al}}$ -zone축의 하나의 *bend extinction contour* (BEC)의 패턴을 나타낸다. 이러한 패턴의 BF-상은 시료 박막이 완만하게 구부러져 있을 때 또 시료의 결함 밀도가 비교적 적은 완전 결정에 가까울수록 결정 대칭에 대응되는 선명한 패턴을 보여준다. 주목 할 것은 이 패턴의 전체적인 양상은 대응되는 회절조건의 LACBED 패턴과 매우 유사한 점이다. 그 이유는 '일정 곡률을 가진 구 표면과 같게 구부러진 시료에 평행 빔 입사'는 '구부림이 없는 평행 판 시료의 빔에 원추형 입사' 형태와 기하학적으로 같은 대칭적 회절 조건을 갖기 때문이다. 이 점을 이용하면 LACBED 패턴 시물레이션에 사용되는 동일한 식과 계산 방법으로 BEC 패턴을 시물레이션 할 수 있다. 이를 입증하는 Al(구부림이 없는 완전 결정)의 $[001]_{\text{Al}}$ -zone LACBED 패턴 시물레이션이 Fig. 1b에 보여주고 있다. 이 패턴은 Fig. 1a의 BEC 패턴에 대응되며 전자회절의 동역학 이론(the dynamical electron diffraction theory)을 사용했다(Kim, 2005). 이 시물레이션 계산에는 $[001]_{\text{Al}}$ -zone에 속하는 $\{200\}$ 부터 $\{060\}$ 까지 12개의 $\pm(hkl)$ 쌍이, 결정두께는 180

* Australian Key Centre for Microscopy & Microanalysis, The University of Sydney, NSW 2006, Australia (Professor Simon P. Ringer의 후의에 의함).

⁺ 부경국립대학교 공동실험실습관 보유 장비임.

nm, 입사 빔의 수렴 각은 2.5° , 그리고 입사 빔의 원추형 수렴 점으로부터 시료 밑 표면까지의 거리는 0.044 mm ($44\text{ }\mu\text{m}$)의 테이터가 계산에 주어졌다. 이 거리는 BEC에서는 시료의 곡률 반경에 해당되고 LACBED 패턴의 회절 선들은 extinction contours에 정확히 대응된다.

Fig. 1의 a와 b를 비교하면 두 패턴의 전체적인 양상은 같지만 b는 $[001]_{\text{Al}}$ -zone의 완전 대칭성의 패턴을 갖는 반면 a는 이 대칭성에서 벗어나 있다. 이는 A-시료의 해당 영역이 이상적인 구 표면과 같이 구부러져 있지 않기 때문이다. 이 두 패턴의 동질성은 a의 BEC 패턴 분석을 LACBED 패턴 분석 방법과 동일한

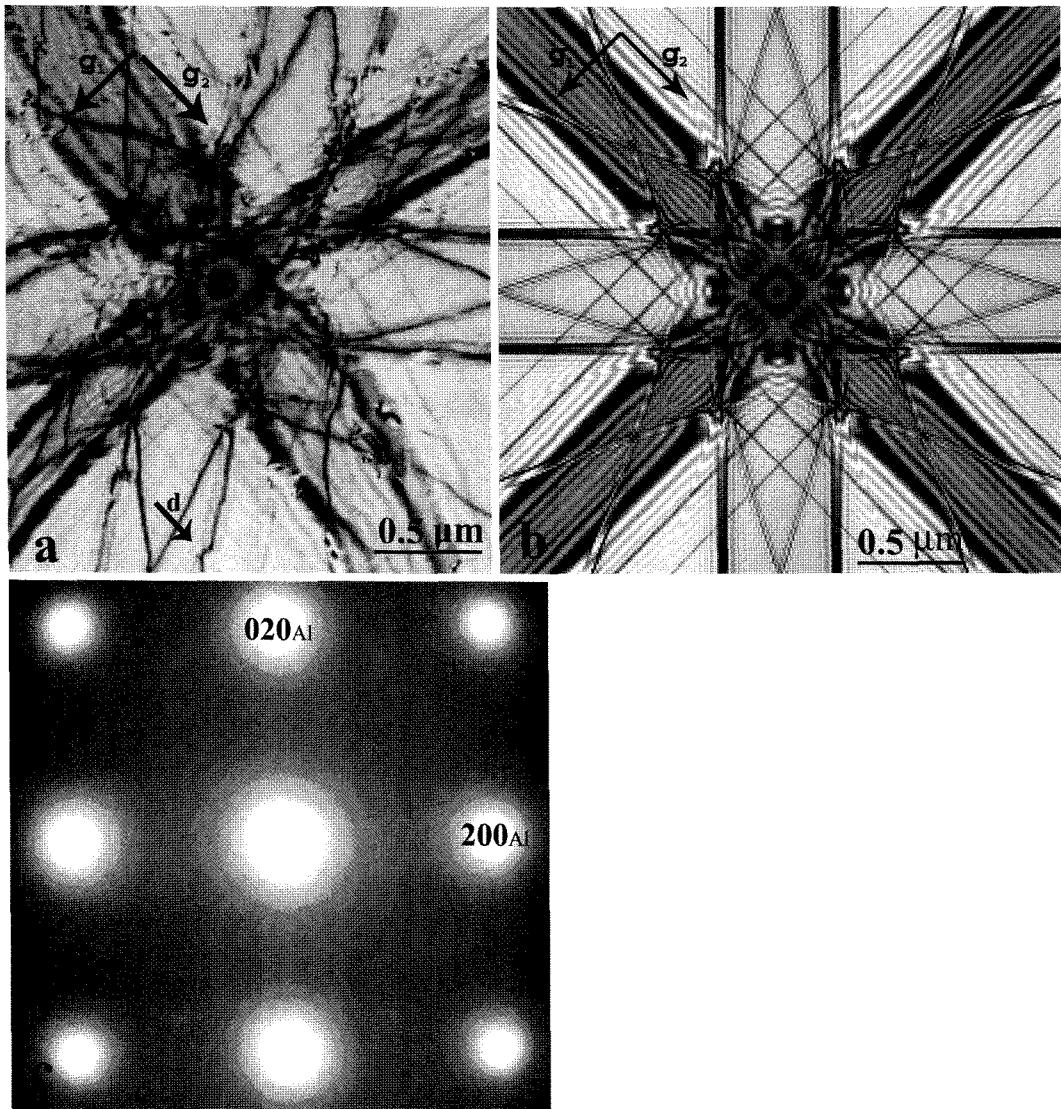


Fig. 1. (a) The bright field image showing a bend extinction contours near orientation of $[001]_{\text{Al}}$ of the A-specimen. $g_1=020_{\text{Al}}$ and $g_2=200_{\text{Al}}$. The arrow d -direction indicates a dislocation line intersecting with a 2-20 extinction contour. (b) The LACBED pattern with orientation of $[001]_{\text{Al}}$. $g_1=020_{\text{Al}}$ and $g_2=200_{\text{Al}}$. For the significance and details of this pattern, see text. (c) The diffraction pattern of (a).

관점으로 할 수 있게 한다. 예로 a에서 겹쳐 나타나는 선 (extinction contours)의 휘어지고 갈라지는 형태는 (화살표 표시) 시료 내에 전위결함에 의한 것으로 추정 할 수 있다. 그 추정 근거는 LACBED 패턴에서 전위결함에 의한 회절선의 휘어지고 갈라지는 양상과 매우 유사하기 때문이다 (Kim, 2005 참조). 다른 한편 Fig. 1c의 회절 패턴에서는 석출 입자들에 의한 것으로 분석되는 약한 회절 점들과 널리 퍼진 회절 선 (diffuse streaks)들이 $\{110\}$ 의 역 격자 점 교차 선상에 나타나 있다. 이 입자들이 Fig. 1a의 BF-상에 관측되지 않는 점에 미루어 볼 때 아마도 이 입자들은 나노 크기 보다도 작은 미세한 석출물로 추정된다. 이 석출물이 무엇인지는 현재까지 확실히 알려진 바가 없고 다만 Ratchev et al. (1998)는 S''-입자로 설명했고, Ringer et al. (1997)은 diffuse streaks에 대해 GPBz로 추측했다. 이 Ringer 논문에서는 이러한 패턴이 A-시료에는 관찰되지 않고 B-시료 (100 hrs aging at 150°C)에서 비로서 관찰 되었다. 그러나 동일 조건 시료를 사용한 본 실험에서는 A-시료에서도 이 패턴이 관찰되는 사실은 이 시료가 실온에서 수년간 걸쳐 시효 과정이 어느 정도 진행되었다는 것을 의미한다.

Fig. 2a는 C-시료에 대한 $[001]_{Al}$ -zone축의 BEC의 패턴을 나타내는 BF-상이다. 이 패턴 상은 Fig. 1a와 비교 할 때 두 가지 면에서 현격한 차이를 보이고 있다. 첫째 많은 S-상 입자들이 나타나 있고 두 번째로 BEC 패턴의 extinction contours가 분명히 보이지 않는 점이다. 이 BEC 패턴이 분명하지 않는 이유로 Al-모체에 대해 다양한 방향을 가진 S-입자들이 Al-모체의 복잡한 양상의 변형을 일으키기 때문으로 생각 할 수 있다. S-입자의 형태 및 다양한 방향 정도는 Fig. 2a의 일부분(점선 부분)을 확대한 Fig. 2b에서도 어느 정도 확인할 수 있다. 이 사진에서 S-입자들이 $[100]_S$ 방향으로 길게 나뉘어가지 모양으로 성장되는 것을 고려하면 이 방향이 Al-모체의 $[010]_{Al}$ 방향, $[100]_{Al}$ 및 zone 축 $[001]_{Al}$ 방향과 평행하게 놓여 있음을 분명히 볼 수 있다. 앞에 두 방향의 입자들의 상은 약한 강도로 나타나 있고 zone축에 평행한 S-입자들에 상은 대체로 $[110]_{Al}$ 방향에 따라 강한 검은 점들에 연결 형태로 나타나 있다. 그런데 각각에 방향에 대해 S-입자의 b_s 및 c_s 의 방향이 대칭성에 따라 4개의 $\langle 120 \rangle_{Al}$ 방향을

가진다. 더욱이 S-입자의 형태가 $\pm(b_s, c_s)$ 따라 대칭이 아닌 점을 고려하면 총 24개의 대칭적 방향을 S-입자는 갖게 된다. 이 중 Bragg 회절 조건에 맞게 방향을 가진 입자들만 관측되게 되므로 Fig. 2a에서 관찰되는 S-입자 밀도는 실제의 밀도보다 상당히 적게 나타난 것이다. 이 사실은 S-상 입자들에 의한 회절 점들을 보여주는 Fig. 2b의 회절 패턴에서도 확인 된다. 이 패턴에 나타난 Bragg 반사 조건을 만족하는 S-상 회절 점들은 극히 제한적임을 보여 주고 있다. 즉 $[021]^*$ 의 한 방향으로 만 $(020)_S$ 의 회절 점이 나타나 있고 $[0-13]_S$ 및 $[0-12]_S$ zones에 속하는 $(131)_S$ 및 $(112)_S$ 회절 점들만이 $\langle 110 \rangle_{Al}$ 격자 점들을 중심으로 십자 선 위에 나타나 있다. 이 외에 (000) 빔 중심 가까이 나타난 회절 점들은 이중 회절 (double diffractions)에 의한 점들이다 (Gupta et al., 1987). Fig. 2a에서 지면에 수직인 방향으로 $[100]_S$ 이 놓여있는 입자들에 의해 겹쳐 나타난 점들에 궤적은 전형적인 전위결함 선 형태이다. 이는 S-상 입자들이 이미 잘 알려진 바와 같이 일반적인 전위결함 선에 따라 형성되어 있음을 말해 준다. 특히 나선형 전위결함 선에 고 밀도 분포의 S-입자 군이 형성되어 있는 점이 흥미롭다. 이와 같이 다양한 방향을 가진 고 밀도의 S-입자 군들이 Al-모체의 복잡한 양상의 변형을 만들 것은 쉽게 예상할 수 있다. 이 변형장에 의해 BEC 패턴의 extinction contours가 분산되어 관측되지 않게 됨은 또한 자연스럽다고 본다.

다음으로 개별 S-입자가 일으키는 변형장이 어떤 양상을 가지며 그 강도가 어느 정도인가를 알기 위해서 또 위의 추정을 입증하기 위해서 LACBED 관찰이 수행되었다. 관찰된 부위는 Fig. 2c의 부근이며 빔 초점을 특정 S-입자 위치에 맞추었다. 그리고 초점과 시료와의 거리를 가능한 줄여서 원추형 빔이 시료에 입사하는 면적을 직경이 30 nm 내외 정도가 되도록 조정하였다. 일반적으로 시료는 완만하게 구부러진 상태이지만 이 면적 범위에서는 평행 판에 가깝다고 본다. Fig. 3a와 Fig. 4a는 각각 다른 시료 부위에서 다른 회절 조건으로 관찰된 LACBED 패턴들이다. 전체적인 특징은 회절빔 선들이 변형장에 의해 각기 분산되는 것을 볼 수 있다. 그리고 이 양상은 Heinrich et al. (2001)의 논문에서 나타난 변형장에 대한 LACBED 패

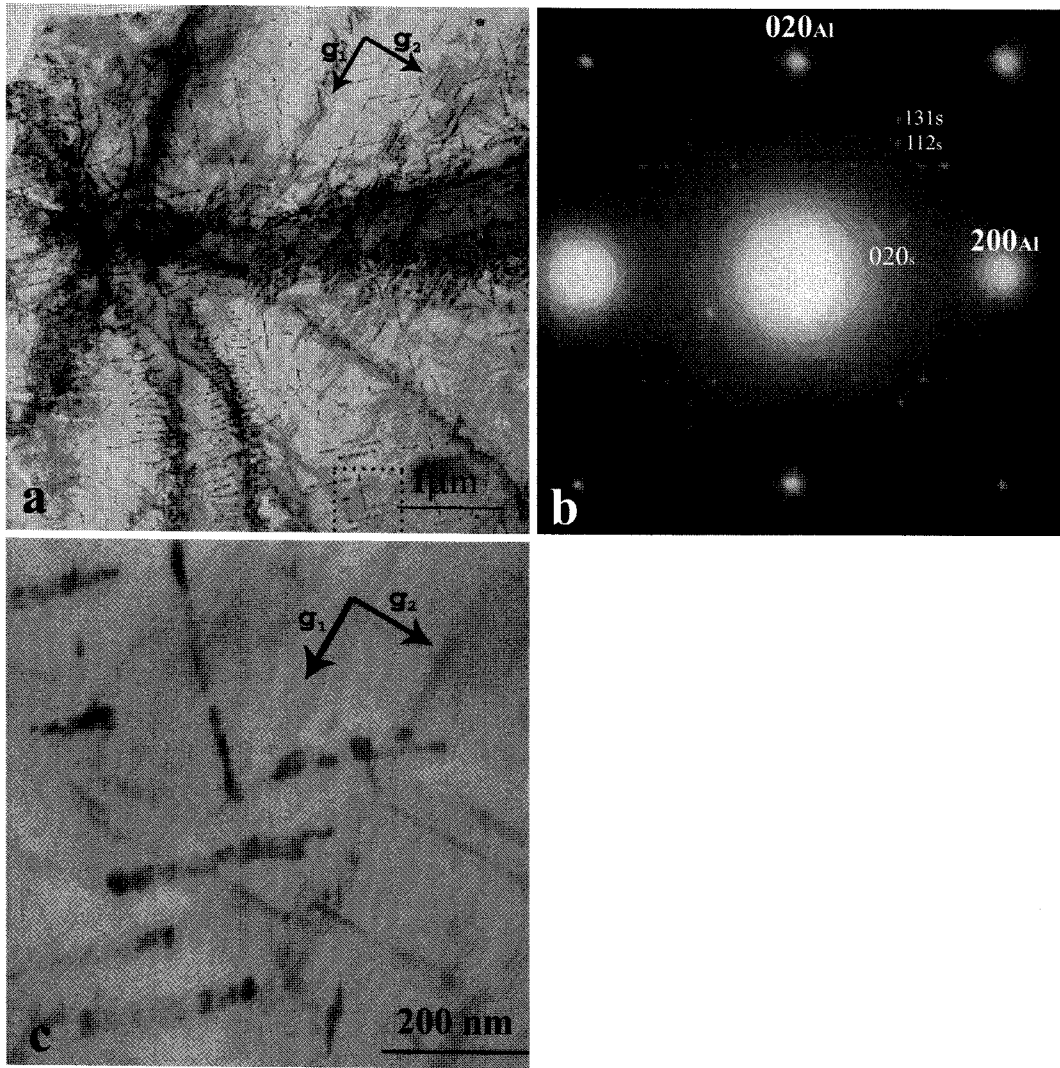


Fig. 2. (a) The bright field image showing numerous S-phase precipitates in the C-specimen, and (b) the diffraction pattern. The subscript s means diffraction spots from S-phase precipitates. (c) The enlarged image of the dotted region of (a). $g_1=020_{Al}$ and $g_2=200_{Al}$.

턴과 유사하다. 관찰된 패턴의 정량적 분석을 위해 패턴의 이론적 시뮬레이션이 필요하다. 이를 위한 최적에 모델로 앞 절에서 논의한대로 S-입자를 원기둥 모양으로(Fig. 2c 참조) 가정했고 변형장에 대한 격자 변위 벡터식(2)가 사용되었다. 이를 대입한 LACBED 패턴 시뮬레이션은 Kim (2005)의 방법과 동일한 방법으로 수행하였다. 관찰된 패턴과 최적으로 부합되는 시

뮬레이션 패턴을 얻기 위해 조정되는 파라미터로는 시료두께 (t), S-입자 원기둥 단면의 반경 (r_0), 변형장 파라미터 (ϵ), 입사빔 초점에서 S-입자의 상대적 위치 그리고 S-입자의 $[100]_s$ 의 방향이다.

관찰된 LACBED 패턴 Fig. 3a는 $[14-6]_{Al}$ -zone 축에 대한 것이며 대응되는 시뮬레이션 패턴 b에는 해당 S-입자의 $[100]_s$ 이 $[010]_{Al}$ 방향을 가질 때 그리고 다

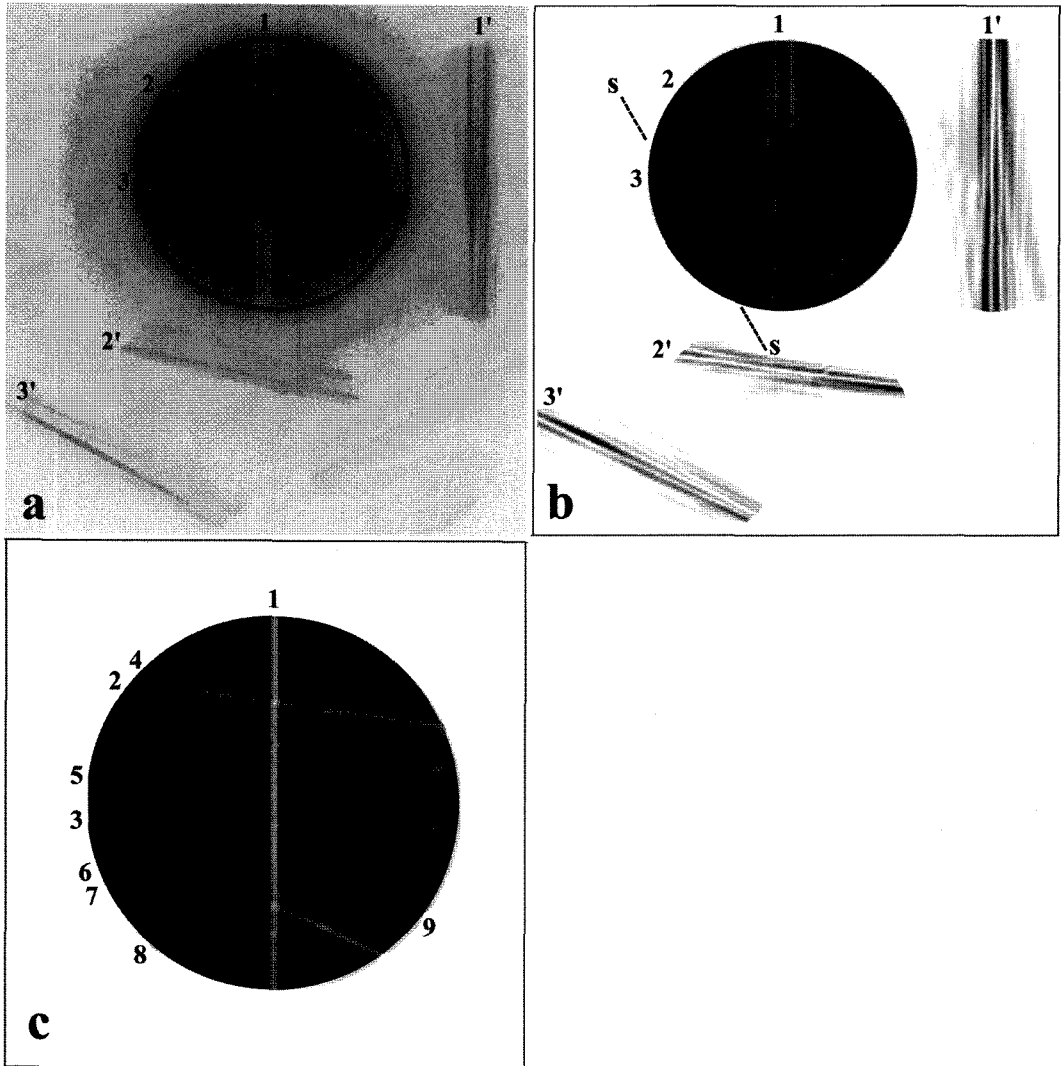


Fig. 3. (a) The LACBED pattern taken near a S-phase particle in the region of Fig. 2c. (b) The corresponding simulation pattern. The s dot line indicates the axis of a cylindrical S-phase particle having $[100]_S$ direction. The central beam direction is $[14-6]_{Al}$, the tie point $K_x = [211]_{Al} + 0.1[-10\ 13\ 7]_{Al}$, the convergent angle is 1.027° , the specimen height from the convergent beam point is $0.9\ \mu\text{m}$, and the specimen thickness is $100\ \text{nm}$. (c) The simulated BF-LACBED pattern with no strain fields in Al-matrix. The diffraction lines from Al-matrix are, in numeric order, -4-2-2, 4-4-2, 5-3-1, -642, -731, 0-6-4, -26,4, -353, 533.

음의 파라미터 값이 주어졌을 때 관찰 패턴 a에 가장 근접했다: $t=100\ \text{nm}$, $r_0=8\ \text{nm}$, $\epsilon=0.02$. S-입자의 $[100]_S$ 방향은 시료의 $[14-6]_{Al}$ -zone축과 약 57° 의 각을 가지며 시료 중심부에 위치해 있다. Fig. 3c의 BF-LACBED 패턴은 회절 선의 분산 정도를 비교하기 위해 $\epsilon=0.0$

즉 변형장이 없는 경우의 패턴이다.

Fig. 4a는 또 다른 $[-19-4]_{Al}$ -zone축의 LACBED 관찰 패턴이며 이와 최적으로 맞는 시뮬레이션 패턴 b에는 $t=115\ \text{nm}$, $r_0=8\ \text{nm}$ 이 주어졌고 S-입자의 $[100]_S$ 방향은 $[010]_{Al}$ 와 평행하게 놓여져 있다. 이 방향은 시

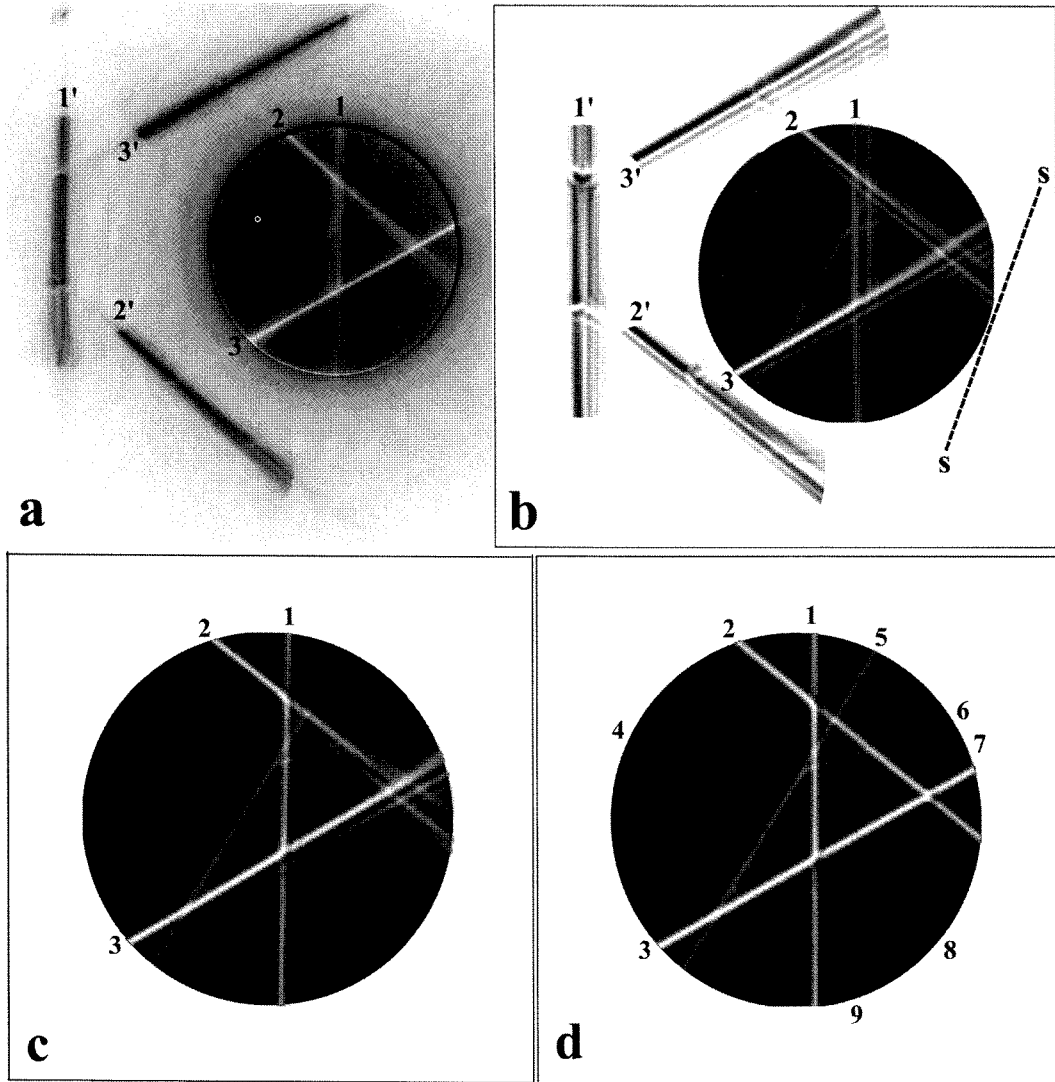


Fig. 4. (a) The another LACBED pattern in the region of Fig. 2c. (b) The simulation pattern with a strain parameter $\epsilon=0.02\sin(\pi z/t)$ (for details, see text). (c) The same BF pattern as (b) but with $\epsilon=0.02$. In the simulations the central beam direction is $[-19-4]_{Al}$, the tie point $K_x = -0.45[511]_{Al} + 0.01[-13\ 19\ 46]_{Al}$, the convergent angle is 0.9° , the specimen height from the convergent beam point is $0.9\ \mu\text{m}$, and the specimen thickness is $115\ \text{nm}$. (d) The simulated BF-LACBED pattern with no strain fields in Al-matrix. The diffraction lines from Al-matrix are, in numeric order, 511, 224, 3-1-3, -5-3-5, -602, -426, 3-3-7, 137, 80-2.

료의 $[-19-4]_{Al}$ -zone축과 약 25° 의 각을 가지며 급 경사를 갖는다. 이 경우 시료 표면에 가까울수록 변형장이 사라지는 점이 고려 될 필요가 있다. 이를 위해 $\epsilon=0.02\sin(\pi z/t)$ 로 단순 가정을 해서 시뮬레이션을 수행했다. 여기서 z 는 시료 내부 깊이에 해당한다. 이를 고

려하지 아니한 경우 즉 $\epsilon=0.02$ 를 입력한 시뮬레이션은 c에 나타나 있다. d의 BF-LACBED 패턴은 $\epsilon=0.0$ 경우이다. b와 c를 비교할 때 특히 511 회절 선이 b에서는 많이 분산되어 있고 이는 관측된 패턴 a와 비교적 잘 맞는 반면 c에서는 분산 정도 적게 나타나 a와

더 차이가 난다. Fig. 3b에서도 $\epsilon=0.02\sin(\pi z/t)$ 를 넣어 계산을 하여 보았으나 패턴의 의미 있는 변화를 주지 않았다. 그 이유는 이 경우 S-입자가 시료 표면과 완만한 경사(약 23°)를 이루며 중심부에 위치해 있어 시료 표면 효과가 상대적으로 적게 나타나기 때문으로 사료된다.

끝으로 시료 A 와 B에 대한 LACBED 관찰도 수행하였으나 이들 패턴에는 의미 있는 회절 선의 분산들이 관측되지 않았다. 즉 $\epsilon=0.0$ 에 해당되는 패턴 Fig. 3c나 Fig. 4d와 같이 분산 없는 회절선 패턴들만 관찰되었다. 그리고 이 결과는 Fig. 1a의 BEC 패턴 분석논의를 뒷받침한다 그러나 LACBED 방법은 장범위 변형장(long range strain fields)에 대해서만 일반적으로 관측 가능한 기법임을 고려하면 이 결과는 A, B 시료에는 장범위 변형장 패턴이 관측되지 않았다는 것을 단순히 의미한다.

고찰 및 결론

변형장이 관찰된 최대 경도를 갖는 C-시료에 대한 분석 결과를 전체적으로 보면 S-입자의 의한 변형장의 LACBED 관찰 패턴과 시뮬레이션 패턴들 사이에 대체적으로 정성적인 관점에서는 잘 맞는다고 볼 수 있지만 회절선 분산의 세세한 양상은 잘 맞지 않음을 볼 수 있다. 이 차이의 원인은 무엇보다도 S-입자의 원기둥 모델과 이에 따르는 변형장 파라미터 ϵ 를 상수 혹은 단순 Sin 함수로 놓았기 때문이다. 실제로는 S-입자의 형태는 b_s 와 c_s 방향에 따라 다양한 면들을 갖고 있고 이들 방향에 따라 격자 불일치 지수 δ 가 b_s 방향과 c_s 방향에 대해 부호가 바뀌는 차이가 있다(Table 1). 그러므로 ϵ 는 위치에 따르는 복잡한 함수일 것이 예상된다. 그러나 실질적으로 이러한 점을 모두 고려해서 시뮬레이션 한다는 것은 일반적으로 가능하지 않다. 그럼에도 불구하고 이 실험결과에 의하면 대체적으로 S-입자의 a_s 의 방향($[100]_s$)의 수직하게 변형장을 만든 것 자체는 분명하며, 그 범위는 직경 16 nm의 S-입자 크기에 대해 30 nm 정도임을 보여주고 있다. 이 경우 변형장 파라미터 $\epsilon=0.02$ 값에 의해 S-입자 표면에서 Al-모체에 작용하는 압력(stress) σ 을

계산하면 대략 20 MPa 정도가 된다.

결론적으로 본 실험결과가 주는 의미를 종합하면, 최대 경도를 갖는 Al-Cu-Mg 합금에는 S-입자는 다양한 방위를 가지고 비교적 높은 밀도로 분포되어 있으므로 이들 입자와 Al-모체간에 격자 불일치에 의해 만들어 지는 모체의 격자 변형 변위는 그물망(network) 모양의 복잡한 변형장을 만들 것이 예상된다. 이들은 서로 상호작용을 하고 전위결함(dislocations)이나 점 결함(point defects)과도 상호작용 할 것이기 때문에 합금 경도에 크게 기여 할 것으로 사료된다.

참고 문헌

- Alekseev AA, Anan'ev VN, Ber LB, Kaputkin EYA: The Structure of Strengthening Precipitates Forming in High-Temperature Aging of Al-Cu-Mg Alloys. *Phys Met Metall* 75 : 279-285, 1993.
- Alekseev AA, Ber LB, Klimovich LG, Korobov OS: On the Structure of the Zones in Alloy Al-Cu-Mg. *Phys Met Metall* 46 : 80-87, 1979.
- Bagaryatsky YA: Mechanism of Artificial Aging of Al-Cu-Mg Alloy. *Doklady Akad Nauk SSSR* 87 : 397-400, 1952.
- Bagaryatsky YA: Characteristics of Natural Aging of Aluminium Alloy. *Doklady Akad Nauk SSSR*. 87 : 559-562, 1952.
- Ber LB, Davydov VG: Influence of the Aging Realization scheme on the Phase Transformations and Properties of Commercial Aluminium Alloys. *Materials Science Forum* Vols 396-402 : 983-988, 2002.
- Guinier A: Heterogeneities in Solid Solutions. *Solid State Physics* 9 : 293-398, 1959.
- Gupta AK, Gaunt P, Chaturvedi MC: The crystallography and morphology of the S'-phase precipitate in an Al (CuMg) alloy. *Phil Mag A* 55 : 375-387, 1987.
- Heinrich H, Vananti A, Kostorz G: Strain Fields at Interfaces of Al-Based Metal Matrix Composites. *Mater Sci Eng* A319-321 : 434-438, 2001.
- Hirsch PB, Howie A, Nicholson RB, Pashley DW, Whelan MJ: *Electron Microscopy of Thin Crystals*. Krieger Publ., Huntington (NY), p. 328, 1977.
- Kim HS: On the LACBED Method to Determine the Nature of the Dislocation Defect in Crystalline Materials. *Korean J*

- Electron Microscopy 35 : 253-262, 2005 (Korean).
- Majimel J, Molenat G, Danoix F, Thuillier O, Blavette D, Lapasset G, Casanove MJ: High-resolution transmission electron microscopy and tomographic atom probe studies of hardening precipitation in Al-Cu-Mg alloy. *Phil Mag* 84 : 3263-3280, 2004.
- Perlitz H, Westgren A: The Crystal Structure of Al_2CuMg . *Arkiv Kemi Mineral Geol*: B16, No. 13, 1-5, 1943.
- Radmilovic V, Kilaas R, Dahmen U, Shiflet GJ: Structure and Morphology of S-Phase Precipitates in Aluminum. *Acta Mater* 47 : 3987-3997, 1999.
- Ratchev P, Verlinden B, Smel PD, Houtte PV: Precipitation Hardening of an Al-4.2 wt% Mg-0.6 wt% Cu Alloy. *Acta Mater* 46 : 3523-3533, 1998.
- Ringer SP, Caraher SK, Polmear IJ: Response to Comments on Cluster Hardening in an Aged Al-Cu-Mg Alloy. *Scripta Mater* 39 : 1559-1567, 1998.
- Ringer SP, Sakurai T, Polmear IJ: Origins of Hardening in Aged Al-Cu-Mg-(Ag) Alloys. *Acta Mater* 45 : 3731-44, 1997.
- Silcock JM: The Structural Aging Characteristics of Al-Cu-Mg Alloys with Copper : Magnesium Weight Ratios of 7 : 1 and 2.2 : 1. *J Inst Met* 89 : 203-210, 1960-1961.
- Wilson RN, Partridge PG: The Nucleation and Growth of S' Precipitates in Aluminium-2.5% Copper-1.2% Magnesium Alloy. *Acta Metall* 13 : 1321-27, 1965.
- Zahra AM, Zahra CY, Alfonso C, Charai A: Comments on "Cluster Hardening in an Aged Al-Cu-Mg Alloy". *Scripta Mater* 39 : 1553-58, 1998.

< 국문초록 >

Al 합금 (Al-2.5Cu-1.5Mg wt.%) 의 석출물 특히 S-상 석출입자 (Al_2CuMg) 부근의 변형장 (strain fields)에 대해 LACBED 관찰 연구가 처음으로 수행되었다. 변형장 강도에 대한 정량적 분석을 위해서는 대응되는 LACBED 패턴 시뮬레이션 필요하다. 이를 위해 S-입자에 대해서 형태가 단순한 a₁-축을 가진 원기둥 모양을 갖고 변형장의 격자변위 벡터가 이 축에 수직 방향을 갖는다고 가정했다. 이런 단순한 모델을 가지고 변형장에 대한 관찰 패턴과 시뮬레이션 사이 합리적인 일치를 얻었다. 그러나 합금의 초기 시효 단계에서는 의미 있는 변형장이 관측되지 않았다. 따라서 이 실험의 결과로 예상되는 것은 합금의 최대 경도를 갖는 시효에는 S-상 석출 입자들이 Al-모체에 복잡한 변형장 그물망을 만들고 이것이 합금 경도에 기여 할 것으로 사료된다.