

Mg합금의 투과전자현미경 조직

韓 昌 錫

호서대학교 국방과학기술학과

Microstructures of Magnesium Alloys by Transmission Electron Microscopy

Chang-Suk. HAN.

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

1. 서 론

Mg은 금속으로서는 Li, Be 다음으로 제3의 경량 원소이며, Mg합금은 경량화라는 관점에서 매우 유리하다고 말할 수 있다. 최근, Mg합금에 대한 개발연구는 여러 분야, 특히 구조재료로서는 내열성을 향상시키는 목적에서 Mg-Al-Ca계 혹은 Mg-Al-Si계와 희토류 금속(RE)을 첨가한 합금의 연구가 활발히 진행되고 있다.

Mg-RE계 합금에 대한 미세조직 관찰과 경도와의 관계에 대해서는 1980년대에 발표된 Rokhlin[1]에 의한 투과전자현미경(TEM) 관찰의 결과가 빈도 높게 인용되고 있지만, 미세조직과 경도와의 관계에 대해서는 명확히 해결하여야 할 문제가 다수 남아있다.

본 기술해설에서는 내열형 Mg합금으로서 주목되고 있는 Mg-RE계 합금에 대하여 TEM을 이용하여 관찰한 조직에 대하여 기술하겠다.

2. TEM 시료의 제작

전자현미경을 이용하여 조직을 관찰하기 위한 시료 제작에는 일반적인 전해연마법으로 가능하지만, 산화가 심하게 일어나기 때문에 제작 중에 충분한 주의가 필요하다. TEM 시료 제작 방법으로는 일반적인 전해연마법[2-6], twin-jet 연마법[7] 및 ion milling[8] 등이 이용되고 있다. 과염소산 : 에탄올 = 1:4인 혼합액을 이용하여 twin-jet 장치로 전해연마

를 실시한 시료에 대하여 TEM을 이용하여 관찰하는 도중, 시료에 전자빔을 수 초간 조사한 것만으로 SAED pattern 중에 MgO라고 생각되는 산화막의 ring이 나타나 사진촬영이 불가능하게 되는 경우가 있다. 또, ion milling 등 여러 가지 방법으로 시료를 제작한 결과, 전해연마 후에 충분히 세정하여 시료 표면에 부착한 연마액을 완전히 제거하여 건조 후, 진공 중에서 탈기, 그리고 제작 후에는 바로 관찰하는 것이 좋다. 매우 일반적인 방법이지만 TEM 관찰에는 가장 좋은 결과를 얻을 수 있다.

3. Mg합금의 석출조직

3.1 범용 Mg합금 AZ91D(Mg-Al-Zn 합금)의 미세조직

Fig. 1(a)에 die-cast용 Mg-Al-Zn합금인 AZ91D합금의 주조 직후의 광학현미경 조직을 나타내었다. 모상 α -Mg상의 주위에는 응고 시에 정출한 백색 피상인 β -Mg₁₇Al₁₂상이 관찰되었다. (b)는 사형 주조한 AZ91D합금을 T6 열처리(690K, 72ks의 용체화 열처리 후 강제 공냉시키고 연속하여 488K, 14.4ks 시효처리)한 시료인데, (a)에서 관찰된 조직과 흑색 콘트라스트의 입계반응형 석출물 β -Mg₁₇Al₁₂상이 관찰되었다. AZ91D합금은 기계적 성질, 주조성, 내식성 등이 우수한 대표적인 합금이며, 예를 들어, 노트북의 케이스, 자동차의 각종 판넬, cover류 등 주조용 Mg합금 중에서도 가장 많이 사용되고 있다.

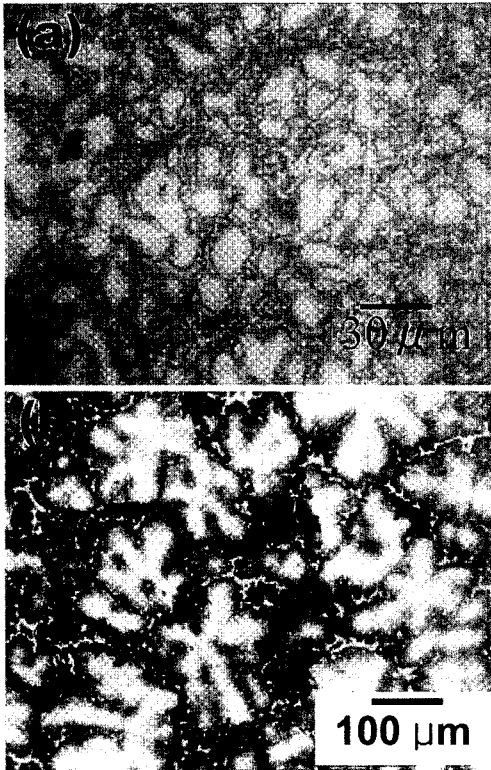


Fig. 1. Optical microstructures of the AZ91D alloy. (a) as-cast and (b) T6-treated samples.

그러나, Mg합금은 β -Mg₁₇Al₁₂상이 비교적 저용점에서 열적 안정성이 열화 되는 점 등에 기인하며, 약 393~423 K 이상에서 입계슬립이 주된 요인이라고 생각되는 크리프변형이 발생하여 내열성에 영향을 미치기 때문에, 일반적인 철강 및 Al합금 등과 비교하여 엔진이나 구동계 구성부품 등의 내열부위에 대한 적용이 제한되었다. 그러나, 최근 Mg합금의 크리프 특성을 개선하는 연구에 의하여 지금까지 불가능하였던 자동차, 항공기 등의 운송분야의 내열부위에 대한 적용이 실현되고 있다. 특히, 차체의 경량화와 연비·운동성능의 향상이 실현되었다[9].

3.2 Mg-RE계 합금의 micro조직

Mg-RE계 합금에 대한 일반적인 석출상을 Table 1에 나타내었다[10][11]. 대다수의 합금계에서는 DO₁₉구조인 중간상 β'' 이 bcc 혹은 fcc 등의 중간상 β' 으로 변화하며, 이 β' 상 혹은 β'' 상이 경도 향상에 기여한다. DO₁₉구조의 a축은 모상 Mg의 2배,

c축은 모상과 거의 같고, β' 상의 a축은 모상의 거의 2배이며, b축은 모상의 $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ 방향에 대하여 약 8배, c축은 모상과 거의 같다. 이러한 중간상의 규칙구조화와 중간상과 모상과의 격자변형의 정도가 강화에 영향을 미친다고 생각된다.

또한, 시효초기 단계의 G.P. zone의 존재도 몇 개의 합금계에서 보고되고 있으며, Sato *et al.*[6]은 quenching 직후의 Mg-10 mass% Y합금의 SAED pattern에 대하여 규칙구조에 상당한다고 생각되는 회절점을 발견하여, quenching시 클러스터의 형성을 지적하였다. Lorimer *et al.*[12]도 Mg-Y-Nd(WE54) 합금을 423 K에서 18 Ms 시효처리를 실시한 시료에 대한 TEM관찰에서 원반형태의 G.P. zone을 발견하였다. 또한, Antion *et al.*[8]은 Mg-Y-Nd(WE43)합금을 423 K에서 3110.4 ks 동안 시효처리한 시료에 대하여 DO₁₉구조를 갖는 단층의 전구체를 HR-TEM 관찰을 통하여 발견하여, 그 표면이 모상의 $\{1\bar{1}00\}_{Mg}$ 또는 $\{11\bar{2}0\}_{Mg}$ 에 평행하다고 보고하였다. HR-TEM을 이용한 관찰에서는 Honma *et al.*[13]도 Mg-12%Gd-1.9%Y-0.69%Zr 합금을 473 K에서 1.8 ks 동안 시효처리한 시료에서 DO₁₉구조를 갖는다고 생각되는 변형 콘트라스트를 관찰하였으며, β'' 이라고 표기하였다. 특히, 3DAP를 이용한 화학조성분석에서 β'' 이 Mg₃RE, β' 이 Mg₁₅RE₃에 근사하다고 보고하였다. Mg-Y-Nd합금에 관해서는, Ag를 첨가시키면 조직이 미세화 된다고 알려져 있다[10]. 석출물의 형상에 관해서는 Table 1로부터도 명백한 것과 같이, 희토류 원소를 포함하는 어떠한 합금에 있어서도 석출물은 모상의 $\langle 0001 \rangle$ 방향으로 장편이 성장하는 판상이 대부분이며, 그 단면은 모상의 $\{11\bar{2}0\}$ 면 또는 $\{1\bar{1}00\}$ 면을 따라 성장된다. Fig. 2는 Mg-Nd-Y 합금에 대하여 보고된 β' 상의 모상과의 방위관계를 모식적으로 나타낸 그림이다[14]. 이 경우, 래스(lath)상의 조직이 모상의 c축 방향으로 성장되며, 판면은 모상의 $\{1\bar{1}00\}$ 면에 평행하다. 이 조직을 모상의 $\{0001\}$ 면에서 관찰하면, 그 단면이 모상의 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 방향으로 성장된 형태로 관찰된다.

3.3 Mg-RE(-Zr)합금의 TEM 관찰 예

Y 및 무거운 희토류 원소를 함유하는 Mg합금은 473 K 이상의 온도에서도 안정하게 존재하는 준안정

Table 1. Proposed precipitates in Mg-RE alloys

Alloys	GP zone	Metastable phase 1	Metastable phase 2 (Peak hardness)	Equilibrium phase	Ref.
Mg-Zn (-Cu)	disk// $\{0001\}_{Mg}$ coherent	Rod $MgZn_2 \perp \{0001\}_{Mg}$ cph, coherent $a=0.52$ nm, $c=0.85$ nm	Disk, $MgZn_2//\{0001\}_{Mg}$ $(1120)_{MgZn_2} // (1010)_{Mg}$ cph, semi-coherent $a=0.52$ nm, $c=0.848$ nm	Mg_2Zn_3 Trigonal, incoherent $a=1.724$ nm, $b=1.445$ nm. $c=0.52$ nm, $\gamma=138^\circ$	10
Mg-Nd	plate// $\{1010\}_{Mg}$ coherent	Plate β'' $Mg_3Nd?DO_{19}$ $(0001)_{\beta''} // (0001)_{Mg}$ $\{1010\}_{\beta''} // \{1010\}_{Mg}$	Plate β' semi-coherent Mg_3Nd , fcc, $a=0.736$ nm $(011)_{\beta'} // (0001)_{Mg}$ $(111)_{\beta'} // \{2110\}_{Mg}$	β incoherent $Mg_{12}Nd$, bct $a=1.03$ nm, $b=0.593$ nm	10
Mg-Y	?	β'' DO_{19} $a=0.64$ nm, $c=0.52$ nm $(0110)_{\beta''} // (0110)_{Mg}$ $[0001]_{\beta''} // [0001]_{Mg}$	β' Mg_3Nd , bco, $a=0.64$ nm, $b=2.223$ nm $[001]_{\beta'} // [0001]_{Mg}$ $(111)_{\beta'} // \{2110\}_{Mg}$	β $Mg_{24}Y_5$, bcc $a=1.03$ nm, $b=0.593$ nm	11
Mg-Y-Nd	?	Plate β'' DO_{19} $(0001)_{\beta''} // (0001)_{Mg}$ $[0110]_{\beta''} // [0110]_{Mg}$	Plate β' $Mg_{12}NdY?$ bco, $(001)_{\beta'} // (0001)_{Mg}$ $[100]_{\beta'} // \{2110\}_{Mg}$ $[010]_{\beta'} // \{0110\}_{Mg}$	β incoherent $Mg_{12}NdY_2?$, bcc $(011)_{\beta} // (0001)_{Mg}$ $[111]_{\beta} // \{1210\}_{Mg}$	10
Mg-Y-Nd	?	Plate β'' DO_{19} $a=0.64$ nm, $c=0.52$ nm $(0110)_{\beta''} // (0110)_{Mg}$ $[0001]_{\beta''} // [0001]_{Mg}$	β' $Mg_{12}NdY$ bco, $a=0.64$ nm, $b=2.22$ nm $c=0.52$ nm $(100)_{\beta'} // (2110)_{Mg}$ $[001]_{\beta'} // \{0001\}_{Mg}$	β $Mg_{14}Nd_2Y$, fcc $(011)_{\beta} // (0001)_{Mg}$ $[111]_{\beta} // \{1210\}_{Mg}$	11
Mg-Ag-Nd	rod $(0001)_{Mg}$ coherent ellipsoidal $(0001)_{Mg}$ coherent	→ →	Hexagonal rod γ coherent $a=0.963$ nm, $c=1.024$ nm ↓ Hexagonal equiaxed β semi-coherent $a=0.556$ nm, $c=0.521$ nm → $(0001)_{\beta} // (0001)_{Mg}$ $(1120)_{\beta} // (1010)_{Mg}$	Complex hexagonal lath $Mg_{14}Nd_2Ag$ incoherent	10

상이 석출하는 것에 의하여 양호한 내열성을 나타낸다. Kamado와 Kojima *et al.*[15]이 개발한 Mg-RE-Zr계 합금의 관찰결과를 소개한다. Fig. 3에 내열성 Mg합금, Mg-12%Gd-1.9%Y (-0.69%Zr)합금을 473 K에서 230.4 ks의 최고 경도까지 시효처리한 시료의 석출조직의 명시야 이미지 및 HR-TEM 이미지를 나타내었다[16]. Fig. 3(a)에 화살표로 표시한 흑색 침상의 콘트라스트가 석출물을 나타내고 있으며, 평균 길이가 약 30 nm이다. Fig. 3(b)에 화살표로 표시한 콘트라스트는 Fig. 3(a)에서 표시한 침상

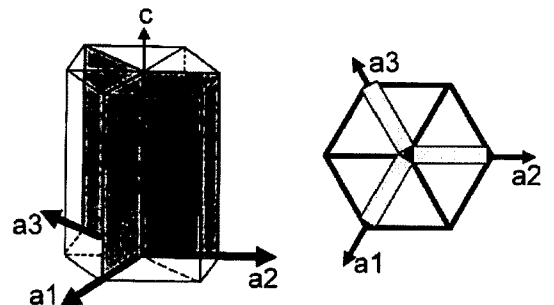


Fig. 2. Proposed orientation relationship between the β phase and matrix in the Mg-Nd-Y alloy.

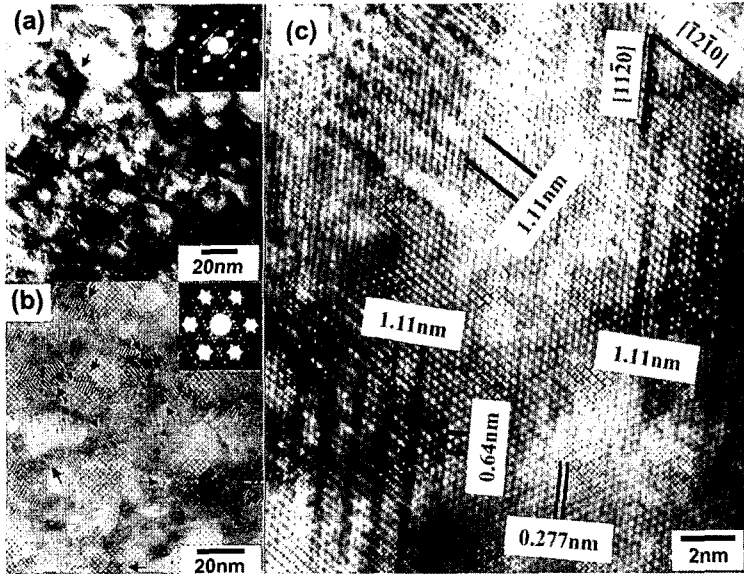


Fig. 3. TEM micrographs of the Mg-12%Gd-1.9%Y-0.69%Zr alloy aged at 473 K for 230.4 ks. Bright field images obtained from the (a) [2021] direction and (b) [0001] direction of the matrix. (c) HR-TEM image of (b).

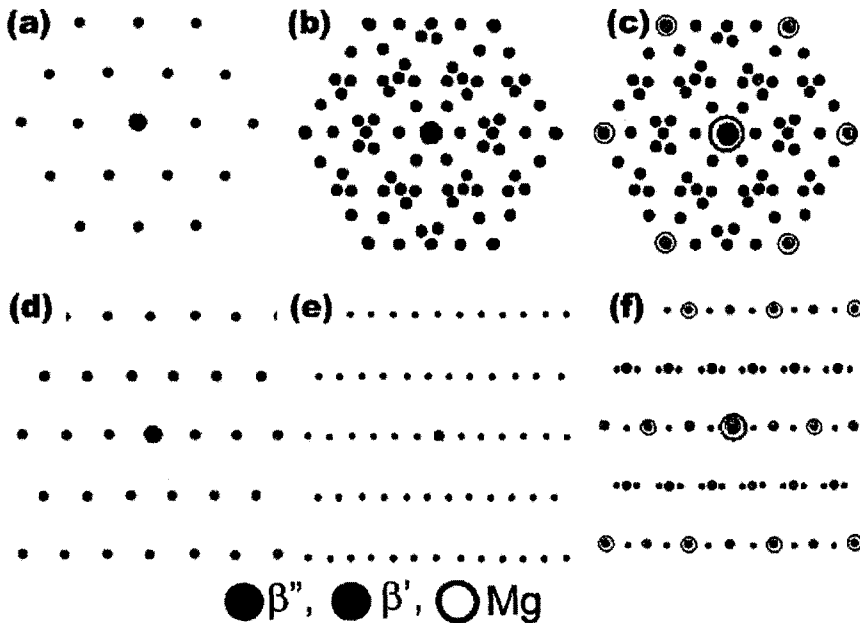


Fig. 4. Electron diffraction patterns of the β'' - and β' -phases. (a)-(c) are parallel to the $\langle 0001 \rangle$, and (d)-(f) are parallel to the $\langle 2423 \rangle$ direction of the matrix. (c) and (f) are experimentally obtained SAED patterns from the Mg-12%Gd-1.9%Y-0.69%Zr alloy aged at 473 K for 230.4 ks. (a) and (d), and (b) and (e) are calculated SAED patterns for the β'' -phase ($D0_{19}$) and β' -phase (bcc), respectively.

의 석출물을 단면방향으로부터 관찰한 것이며, 평균 약 14 nm인 타원형이다. 최고 경도를 나타낸 때의

석출물은 Fig. 3(a) 및 (b)에 나타난 SAED pattern 의 해석결과에 의하여 $\beta''(D0_{19})$ 및 β' 상(bcc)이 공

존하고 있다. Fig. 3(c)에 석출조직의 HR-TEM 이미지를 나타내었다. 흑색 호의 콘트라스트가 석출물로부터 발생한 콘트라스트이며, 석출물 속에 보이는 휘점과 모상 속에 보이는 휘점과의 간격은 거의 같으며, 분포도 유사하다는 점으로부터 양자의 정합성이 매우 양호하다는 것을 알 수 있다. Fig. 4는 β'' 상을 DO_{19} 구조(a)와 (d), β' 상을 bco 구조(b)와 (e)로 가정하여 계산한 전자회절도형과 시료로부터 실제로 얻은 SAED pattern을 모식적으로 나타낸 그림((c)와 (f))이다. 특히, 계산에 의한 β'' 상은 Mg3X인 DO_{19} 구조로서 β' 상의 SAED pattern은 단

일 원자에 의한 bco 구조로서 계산한다. DO_{19} 구조와 3개의 variant를 고려한 bco 구조를 중첩시키는 것으로 설명 가능하지만, β'' 상과 β' 상은 공존하는 경우가 많으며, 각각의 SAED pattern을 단독으로 얻어 구조해석을 하는 것은 곤란하다. 또한, β' 상은 Fig. 4(b)와 (c)의 비교로도 명백한 것과 같이, β'' 상이 공존하여도 β' 상의 회절도형과 거의 중첩되어 버리기 때문에 모상의 $\langle 0001 \rangle$ 방향에서 관찰한 것만으로는 β' 상이 단독으로 존재하는지의 여부는 판별할 수 없다. Mg-12%Gd-1.9%Y(-0.69%Zr) 합금에서는 석출량이 많기 때문에 각각의 석출물에 대하여 상세하게 관찰하는 것은 곤란하였지만, Mg-8.0Gd-3.7%Y-0.76%Zr 합금과 Gd의 함유량이 낮은 합금에 대해서는 Fig. 5와 같이 423 K에서 3686.4 ks 동안 시효처리를 하는 것으로 관찰이 용이하게 된다. 본 합금의 경우도, 사진 중에 파선으로 타원으로 표시한 영역과 같이 4원자층의 명암 콘트라스트로서 β' 상을 확인할 수 있다. 동시에 사진의 좌측에 4각형으로 나타낸 영역을 확대하여 표시하였는데, 모상의 $[11\bar{2}0]$ 방향에 평행한 단일 원자층의 콘트라스트도 관찰되었다. 이와 같은 콘트라스트를 Antion *et al.*[8]은 Mg-Y-Nd 합금에 대하여 β' 상의 전구체라고 보고하였다.

Mg-8.7%Y(-0.68%Zr) 합금에서는, Mg-Gd-Y(-Zr)계 합금에 비하여 석출량이 더욱 소량으로 되어, 하나하나의 석출물을 명확하게 관찰하는 것이 가능하다.

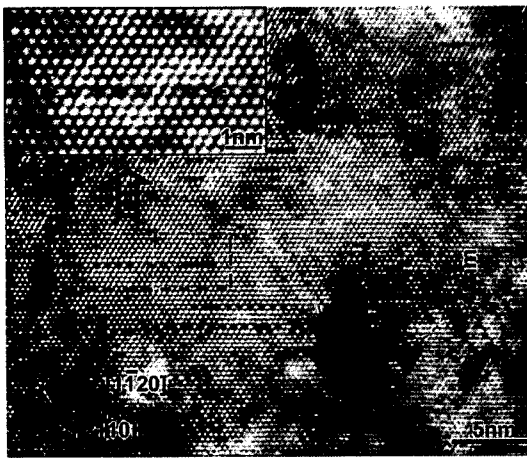


Fig. 5. HR-TEM images of the Mg-8.0%Gd-3.7%Y-0.76Zr alloy aged at 423 K for 3686.4 ks.

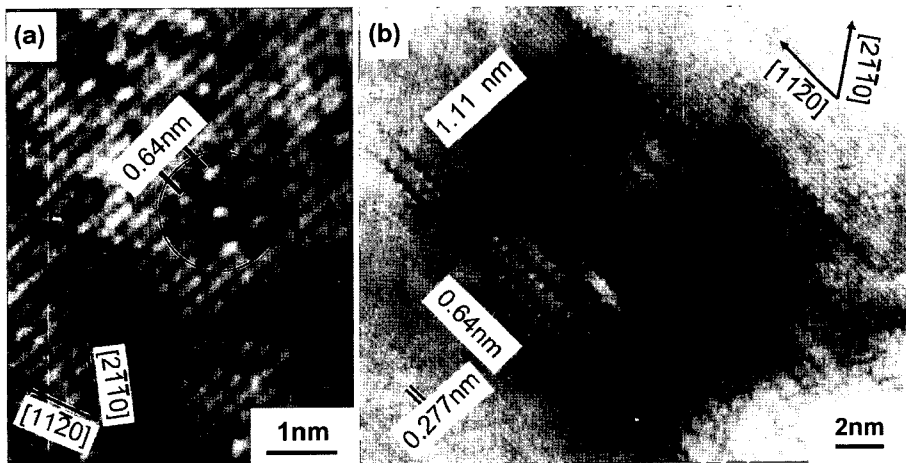


Fig. 6. HR-TEM images of the Mg-8.7%Y-0.67%Zr alloy aged at 473 K for 460.8 ks. (a) the β'' -phase shows a hexagonal network of bright dots, and (b) the β' -phase shows a periodic contrast of 4 layers.

Mg-8.7%Y-0.68%Zr합금을 473K에서 460.8ks의 최고 정도까지 시효처리를 실시한 시료에 대한 석출조직의 관찰 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6(a)에는 조직사진에 ○ 표시로 나타낸 것과 같이 β '상에 상당하는 휘집의 배열에서 정6각형의 콘트라스트를 볼 수 있으며, Fig. 6(b)에는 4층 주기인 β '상의 콘트라스트도 관찰되었다. 종래, 이 방향에서의 관찰에 대해서는 Fig. 4에 나타낸 것과 같이 SAED pattern에서는 2개 상의 판단이 곤란하였지만, HR-TEM을 이용한 관찰에서는 β '과 β '상을 각각의 특징을 판별하여 공존하고 있다는 것을 확인할 수 있다.

4. 결 론

이상, Mg 합금계에 대한 투과전자현미경(TEM)을 이용한 관찰 조직에 대하여 기술하였다.

Mg-RE계 합금에 대하여 용체화처리 이후부터 어떠한 상 분해 반응이 일어나고 있는 것이 관찰되어, 연구에 의하여 본 합금계의 시효처리에 의한 석출물의 생성·성장기구를 해명할 필요가 있다고 생각된다. 또한, β '상의 결정구조라는 기본적인 정보도 아직 불분명한 점도 있기 때문에 Mg합금은 아직 미지의 합금이라고 말할 수 있겠다. 앞으로 Mg합금의 활발한 연구에 의한 커다란 발전을 기대하며, 본 기술해설이 Mg합금의 조직연구에 일조가 되길 바란다.

참고문헌

- [Mg-Sm 합금] L. L. Rokhlin : Fiz. metal. metalloved., **54** (1982) 315; [Mg-Dy 합금] L. L. Rokhlin : Fiz. Metal. metalloved., **55** (1983) 733; [Mg-Tb 합금] L. L. Rokhlin and I. YE. Tarytina : Fiz. metal. metalloved., **59** (1985) 1188; [Mg-Er 합금] L. L. Rokhlin : Fiz. metal. metalloved., **63** (1987) 146.
- T. J. Pike and B. Noble : Journal of Less-Common Metals, **30** (1973) 63.
- L. L. Rokhlin and I. YE. Tarytina : J. Alloys, Compounds, **279** (1998) 166.
- G. Omori, S. Matsuo and H. Asada : Mater. Trans. JIM, **16** (1975) 247.
- G. W. Lorimer, P. J. Apps, H. Karimzadeh and J. F. King : Materials Science Forum, **419-422** (2003) 279.
- 里 達雄, 高橋 功, 手塚裕康, 神尾彰彦 : 輕金屬, **42** (1992) 804.
- J. F. Nie and B. C. Muddle : Scripta Mater., **40** (1999) 1089.
- C. Antion, P. Donnadieu, F. Perrard, A. Deschamps, C. Tassin and A. Fisch : Acta Mater., **51** (2003) 5335.
- B. L. Mordike and T. Ebert : Mater. Sci. Eng. A, **302** (2001) 37.
- I. J. Polmear : Light Alloys, Metallurgy of the Light Metals, 3rd ed, Arnold, London, UK (1995) 229.
- 里 達雄 : MATERIA, **38** (1999) 294.
- G. Lorimer, R. A. Khosroshahi and M. Ahmed : Proc. PTM99, **1** (1999) 185.
- T. Honma, T. Ohkubo, K. Hono and S. Kamado : Mater. Sci. Eng. A, **395** (2005) 301.
- Z. C. Li, H. Zhang, L. Liu and Y. B. Xu : Mater. Letters, **58** (2004) 3021.
- S. Kamado, Y. Kojima, S. Tanike, I. Seki and S. Hama : Proc. Int. Conf. Magnesium alloys and Their Applications, Werkstoff-Informationsgesellschaft mbH, ed. By B. L. Mordike, K. U. Kainer, Wolfsburg, Germany (1998) 169.
- T. Kawabata, K. Matsuda, S. Kamado, Y. Kojima and S. Ikeno : Mater. Sci. Forum, **419-422** (2003) 303.