

## 전자회절실험에 의한 알루미늄 합금 (Al-Cu-Mg)의 미세 S-상 석출입자에 대한 결정구조 연구

김 황 수  
경성대학교 이과대학 물리학과

### A Study of the Crystal Structure of the Fine S-Phase Precipitate in Al-Cu-Mg Alloy by Electron Diffraction Experiments

Hwang Su Kim  
Department of Physics, Kyungsung University, Namku, Busan 608-736  
(Received July 20, 2005; Accepted September 20, 2005)

#### ABSTRACT

In this paper it is reported that a comprehensive study of the crystal structure of the fine size S phase (Al<sub>2</sub>CuMg) precipitate in Al Cu Mg alloy by electron diffraction experiments. The experiments involve taking the selected area diffraction pattern for a S phase particle, simulations of the pattern based on the kinematical diffraction theory and quantitative data collection from the zone axis diffraction patterns for the comparison with calculated diffraction intensity using both the kinematical and the dynamical diffraction theory. As a result, a good fitting model of the S phase structure turns out to be the model reported early by X ray methods (Perlitz & Westgren, 1943), not the new model determined by HRTEM methods (Radmilovic et al., 1999).

**Key words** : Al Cu Mg, Electron diffraction simulation, S phase

#### 서 론

부드러운 순수 알루미늄 금속에 소량의 다른 원소 Cu를 첨가하여 적절한 열처리를 하면 고강도 합금이 되는 사실이 금세기 초 Al-Cu합금에서 처음 발견되었다. 그 후 알루미늄 합금에 대한 많은 연구에 의해 Cu 외에 Mg, Zn, Si 등의 원소들을 소량 첨가한 후 열처리를 포함하는 적절한 공정을 거치면, 가볍고 단단

하면서도 연성을 가진 그리고 부식성이 거의 없는 알루미늄 합금으로 물성 변환이 이루어짐이 잘 알려져 있다. 이들 합금들은 첨가 원소들의 성분비율과 그에 따른 물성에 따라 편리상 2000에서 8000 계열로 분류되어 항공기 재료 등 산업전반에 걸쳐 널리 쓰이고 있음은 주지에 사실이다.

현재까지 알려진 이 합금들의 시효경화의 기초적이고 공통적인 메커니즘은 다음과 같다(종합적인 관찰 개관 문헌 예: Guinier, 1959; Mondolfo, 1976): 합금의

이 연구는 2003-4년도 경성대학교 연구년과제로 수행되었음.

\*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.

시효(aging) 열처리 과정에 따라 알루미늄내의 첨가 원소들의 과포화 고용(supersaturated solid solution) 상태에서부터 어긋나기 혹은 빈자리 결함(dislocation or vacancy defects) 주위로 첨가 원소들이 모여들어 결함 에너지를 흡수하면서 화학적 결합에 의한 일종의 준 결정 구역(예: Al-Cu의 경우 GP (Guinier-Preston) Zone) 분포로 변환되고 이 구역으로부터 나노 크기의 미세 석출 결정 입자들이 성장되어가는 것으로 믿어지고 있다. 이 상 변화 과정에서 이 미립자들이 준 안정 상(phase)에서 안정된 결정 화합물로 상 변화 과정을 가지며 이에 따라 합금의 경도 또한 변한다. 즉, 최대 경도를 갖는 시점은 준 안정 상의 나노 크기에 석출 입자들 내지 준 결정 구역이 적정밀도의 조화적인 균일분포를 가질 때이며, 이 상태가 합금내의 어긋나기 결함의 이동을 최대한 막아주어 합금 경도가 증가하는 주원인으로 지적되고 있다. 그 후 시효를 계속하면 이들 입자들이 안정 상의 결정입자로 변환되고 또한 크기도 증가하면서 경도도 떨어진다. 말하자면 석출입자의 결정과 알루미늄 결정과의 경계면들이 어떤 비율로 어떻게 이루는가에 따라 그 주위에서 일스키는 변형에너지(strain energy)가 다르고 이것이 어긋나기 결함 이동에 중요한 영향을 미치는 것으로 보고 있다. 따라서 시효경화 과정의 상 변화와 계면 에너지를 분명히 그리고 정량적으로 이해하기 위해서는 형성되는 석출 입자의 결정구조를 밝히는 것이 우선적으로 중요하다.

그러나 석출입자가 나노 크기로 작고 모 결정(Al) 간에 다양한 방위를 갖고 함께 존재하기 때문에 이들 결정구조를 밝히는 일이 결코 용이하지 않다. 예로서 2000 계열에 고강도 합금 Al-Cu-Mg의 석출입자 S-상( $Al_2CuMg$ )의 결정구조에 대해 실험방법에 따라 다르게 보고된 경우를 살펴보자. 이 합금에서의 최대 경도를 갖는 단계에서의 준 안정 상태인 석출미립자 S'-상과 열적 평형의 안정 상태인 S-상은 이들 간에 격자상수와 그리고 모 결정 Al과 경계면 방위에서도 거의 차이를 가지지 않으므로 최근에는 이들을 같은 상(phase)으로 보고 있다(Ringer et al., 1997). S-상의 결정구조는 Perlitz & Westgren (PW, 1943)에 의해 최초로 보고되었다. 이들은 알루미늄내의 석출 상태가 아닌 이 상판의 단결정 시료로부터 전통적인 방법에서

의한 X-선 회절 사진 필름에서 각각의 Bragg 회절 점 강도를 강함, 중간, 약함, 매우 약함의 네 단계로 분류한 육안판측 데이터로부터 결정구조를 구했다. 최근 에 와서야 Radmilovic et al. (RaVel, 1999)과 Kilaars et al. (2001)은 고 전압 투과전자 현미경을 사용하여 Al 합금(Al-2.01Cu-1.06Mg-0.14Zr-0.08Fe wt. %)의 S-상 석출 결정에 대한 원자적 고분해상(HRTEM) 데이터로부터 결정구조를 구했다. 이 새로운 결정모델(RaVel)은 PW 모델 구조와 매우 유사한데, 다만 Cu와 Mg 원자간에 위치 바꿈에 의한 차이가 있다(Table 1 참조). 그러나 이들 원자간에 위치바꿈은 결정의 원자간의 결합의 화학적 특성면에서 매우 큰 차이를 가져온다. 예로서 Al-Mg 원자간격이 PW 모델에서는 0.30 nm 인 반면 RaVel 모델에서는 0.25 nm로 줄어든다. 그리고 Al-Cu의 원자간격은 0.25 nm(PW)에서 0.30 nm(RaVel)로 늘어난다. 자연원소의 원자반경이 Al 0.143, Cu 0.128 그리고 Mg 0.160 nm를 고려하면 RaVel 모델에서는 Al-Mg결합은 준 공유결합에 가깝고 Al-Cu의 원자간은 느슨하게 결합되어 있음을 의미한다. 이 결과는 석출입자의 시효과정에서 석출입자의 상 변화 과정을 이해하는데 중요한 의미를 가져올 수 있다. 그러나 이 보고 이후 곧 Wolverson (2001)이 발표한 논문에서는 S-상의 구조에너지의(0K에서) 이론 계산결과는 그 구조가 PW 모델과 거의 일치한 반면 RaVel 모델 구조는 결정에너지가 너무 높아 이 결정구조 형성 가능성이 거의 없는 것으로 결론지었다.

이와 같이 보고된 불명확한 S-상 구조에 대해 HRTEM 방법보다는 전자회절실험을 통해 이 석출 결정구조의 심도 있는 재조사로 보고된 모델들의 진위를 가리고자 하는 것이 이 논문의 주요 목적이다. 참고로 근래에 Zendbergen et al. (1997)과 Andersen et al. (1998)은 6,000 계열 합금 Al-Mg-Si의 준 안정 상인 석출결정  $Mg_3Si_6$ 의 구조를 주로 정량적 전자회절실험 데이터 분석을 통해 구한 바가 있다.

## 재료 및 방법

### 1. 운동학적 전자회절이론 배경

이 전자회절실험 분석에 일차적으로 필요한 운동학

적 회절 이론 식들을 정리하면 아래와 같다. 나노 크기의 결정이나 준 결정 혹은 GP zone에 대한 운동학적 회절 강도는 다음 식으로부터 유도 된다.

$$I(\mathbf{H}^*) = |A(\mathbf{H}^*)|^2 \quad \text{그리고} \\ A(\mathbf{H}^*) = \left( \sum_n f_n \exp(2\pi i \mathbf{H}^* \cdot \mathbf{r}_n) \right) \quad (1)$$

여기서  $f_n$ 은 한 주어진 원점에서 위치  $\mathbf{r}_n$ 에 있는  $n$ 번째 원자에 대한 산란진폭,  $n=1, N$ ,  $N$ 은 전체 원자들의 총 수,  $\mathbf{H}^* = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0$ ,  $\mathbf{k}_0$ 는 입사 전자 빔의 전파 벡터,  $\mathbf{k}$ 는 원자들에 의해 탄성 산란된 전파 벡터이다. 벡터  $\mathbf{H}^*$ 의 양 끝점은 반경  $k = k_0$ 를 가진 Ewald 구(회절 반사구) 면에 놓여있다. (1)식에서 공통 상 인자(phase factor)는 강도에 영향을 주지 않으므로 생략되었다. 이차원 평면 회절패턴(DP)의 시뮬레이션을 하기 위해서는 다음 관계식이 필요하다.

$$\mathbf{H}^* = \mathbf{H} + S_H \quad (2)$$

$\mathbf{H}$ 는 DP 평면에 놓여있는 연속적인 값을 갖는 변수 벡터이고  $\mathbf{k}_0$ 의 벡터 끝점에서  $\mathbf{H}^*$ 와 공통 원점을 갖는다.  $S_H$ 의 값이 영일 때 Bragg 회절 조건이 성립된다. 따라서  $S_H$ 의 값은 Bragg 회절 조건에서 벗어난 정도를 나타내는 변수이다. 실질적으로  $S_H$ 는 전자현미경의 축 방향과(z 축) 거의 일치하고 그 크기는 다음 식으로 주어진다(Kim & Sheinin, 1982).

$$S_H = (-H^2 - 2\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{H}) / 2k_0 \quad (3)$$

식(2)와(3)을(1)에 대입함으로써  $\mathbf{k}_0$ 의 벡터 방향을 갖는 회절 패턴의 시뮬레이션이 얻어진다. 이제 명백한 결정에 대해서 식(1)은 다음과 같이 표현 변환된다.

$$A(\mathbf{H}^*) = F(\mathbf{H}^*) \left( \frac{\sin[(\mathbf{H}^* \cdot M_1 \mathbf{a})]}{\sin[(\mathbf{H}^* \cdot \mathbf{a})]} \times \frac{\sin[(\mathbf{H}^* \cdot M_2 \mathbf{b})]}{\sin[(\mathbf{H}^* \cdot \mathbf{b})]} \times \frac{\sin[(\mathbf{H}^* \cdot M_3 \mathbf{c})]}{\sin[(\mathbf{H}^* \cdot \mathbf{c})]} \right) \quad (4)$$

식(4)에서  $F(\mathbf{H}^*)$ 는 주어진 결정의 구조인자(structure factor),  $(\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c})$ 는 단위 세포의 격자 상수 벡터이고  $(M_1, M_2, M_3)$ 는 모두 자연수이고 결정크기와 형태가 주어지면 정해지는 값이다. DP평면의  $\mathbf{H}$ 가 정수의 역 격자 지수  $\mathbf{H} = (hkl)$ 를 갖는 위치 부근에서 강한 최대 진폭을 가지며 이 부근에서 식(2)를(4)식에 대입했을 때 아래와 같이 쓸 수 있다.

$$A(\mathbf{H}) = F(\mathbf{H}) \left( \frac{\sin[\pi S_H \cdot M_1 \mathbf{a}]}{S_H \cdot \mathbf{a}} \times \frac{\sin[\pi S_H \cdot M_2 \mathbf{b}]}{S_H \cdot \mathbf{b}} \times \frac{\sin[\pi S_H (M_3 \mathbf{c})]}{S_H \cdot \mathbf{c}} \right) \quad (5)$$

이 식은 Hirsh et al.(1977)의 97쪽(4.46)식과 동일한 식이다. 지금까지 보고된 문헌(예: Ringer et al., 1997; Zahra et al., 1998)에 의하면 Al-Cu-Mg 합금의 석출 결정 S-상(orthorhombic,  $\mathbf{a}_s \times \mathbf{b}_s \times \mathbf{c}_s$ )은 Al에 <100>와 평행하게  $\mathbf{a}_s$  방향으로 수십 nm에서 수 백 nm까지 성장하지만 이 방향의 수직인  $\mathbf{c}_s$ 와  $\mathbf{b}_s$  방향으로는 수십 nm 이하 범위에서 마치 바늘 형태로 성장하는 것으로 보고 되어 있다. 그러므로 이상적으로 운동학적 회절 이론 식 적용이 가장 적합한 경우는 S-상 결정의 긴 축 방향 [100]<sub>s</sub>가 입사 전자 빔과 거의 수직방향으로 놓여 있는 경우이다. 이 조건에 맞는 한 예로서 [001]<sub>s</sub> 방향을 갖는 DP를 얻었을 때인데, 이 경우  $S_H$ 의 방향이 입사 전자빔 방향(z-축)과 거의 평행함으로  $S_H \cdot S_b, S_H \cdot \mathbf{a}_s, 0, S_H \cdot \mathbf{b}_s, 0$ 가 성립하고(5)식은 다음과 같이 간략히 된다.

$$A(\mathbf{H}) = (M_1 M_3 / b) F(\mathbf{H}) \frac{\sin(\pi S_H t)}{\pi S_H t} \quad (6)$$

여기서  $t = M_2 c_s$ , 입사 빔 방향의 결정 두께를 나타낸다. 이 두께가 수 nm 이하일 때 대체로  $\frac{\sin(\pi S_H t)}{\pi S_H t}$  근사 관계가 성립되며 이 조건 하에서(6)식은,

$$A(\mathbf{H}) = M F(\mathbf{H}) \quad (7)$$

로 더욱 간략한 식이 성립된다.  $M = M_1 M_2 M_3$ 이며 주어진 결정 전체 크기에 해당되는 단위세포의 총 수를 나타낸다. (7)식은 회절 강도가 구조인자의 절대자승과 비례관계를 가짐을 의미하며  $S_H$ 가 포함되어 있지 않다.

## 2. S-상의 두 모델(PW & RaVel)에 대한 $|F(hkl)|^2$ 데이터

우선적으로 보고된 두 모델(PW & RaVel)에 대한 진위를 전자회절실험을 통하여 검증하기 위해서는 중요 Bragg 회절 점에 대응되는 역 격자 지수의 구조인자 절대 자승 값( $|F(hkl)|^2$ )에서 두 모델 결정 간에 의미 있는 차이를 보여야 한다. 왜냐하면 실질적으로 실험에서 관측되는 회절강도 값은 구조인자 값과 직

**Table 1.** The crystallographic data of S-phase (Al<sub>2</sub>CuMg) models.

Cmcm (No. 63), Orthorhombic with 16 atoms/cell								
The PW model: a <sub>s</sub> = 0.400 nm, b <sub>s</sub> = 0.923 nm, c <sub>s</sub> = 0.714 nm				The refined RaVel Model: a <sub>s</sub> = 0.403 nm, b <sub>s</sub> = 0.930 nm, c <sub>s</sub> = 0.708 nm				
Site No.	Atom	x	y	z	Atom	x	y	z
8 (f)	Al	0	0.356	0.056	Al	0	0.362	0.056
4 (e)	Cu	0	0.778	0.25	Mg	0	0.765	0.25
4 (e)	Mg	0	0.072	0.25	Cu	0	0.074	0.25

**Table 2.** The calculated values of the structure factor squares for the PW and the Ravel models:  $|F(hkl)/F(200)|^2 \times 100$ .

[1-10] <sub>s</sub> zone axis			[001] <sub>s</sub> zone axis		
hkl	PW	Ravel	hkl	PW	Ravel
002	5.6	5.5	020*	27.0	7.4
004	32.0	31.0	040*	5.0	16.0
006	18.0	17.0	060*	0.6	6.2
110	1.3	0.4	110	1.3	0.4
111	1.6	0.9	130*	13.0	25.0
112*	36.0	50.0	150*	4.2	0.0
113*	33.0	10.0	170	30.0	26.0
114*	2.4	6.1	220*	9.1	0.1
220*	9.1	0.1	240*	0.6	5.3
221	1.1	1.1	260*	0.5	4.1

\*: There are reflections making significant difference of  $|F(hkl)|^2$  between the two models.

접적인 관계를 갖고 있기 때문이다(위의 이론식 참조). Table 1은 두 모델에 대한 보고된 결정 데이터(PW 모델: Perlitz & Westgren (1943), RaVel 모델: Kilaars et al. (2001))이고, Table 2에 이 데이터에 의해 계산된 [001]<sub>s</sub> 와 [1-10]<sub>s</sub> zone 축의 DP에 속해 있는 각 Bragg 회절 점의  $|F(hkl)|^2$  값이 수록되어 있다.

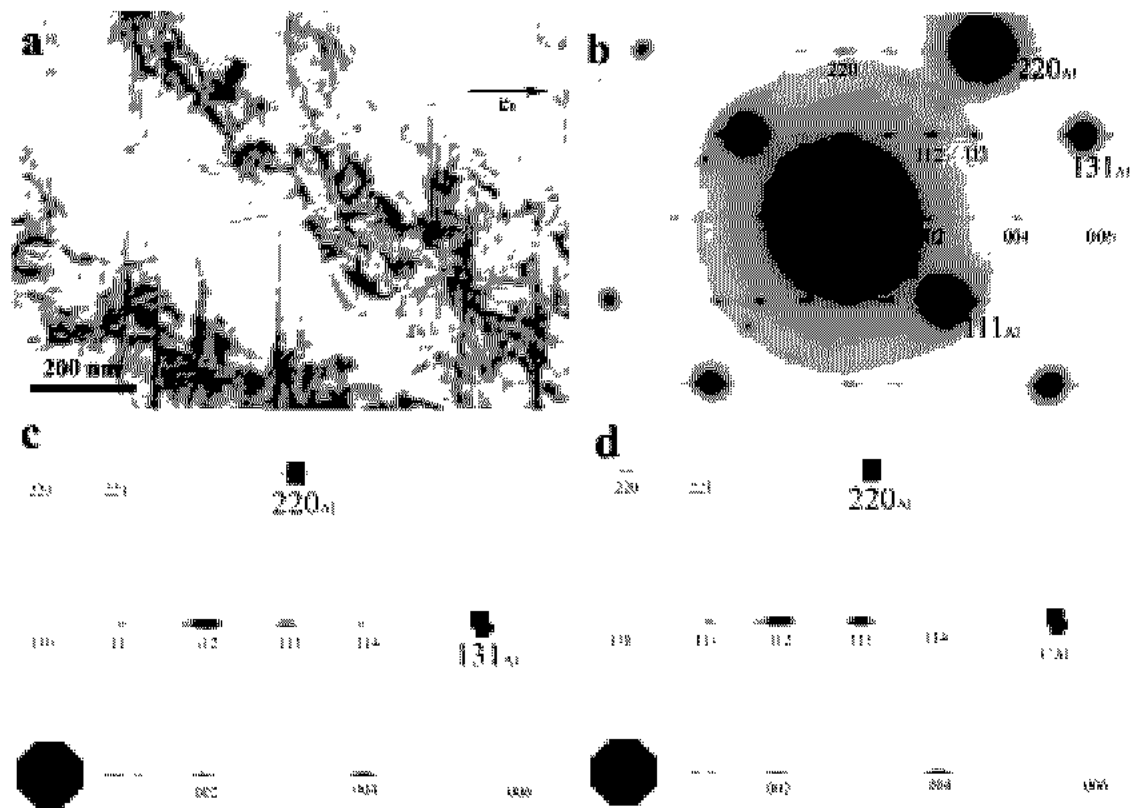
이 표에는 두 모델의  $|F(hkl)|^2$  값에서 1.5배 이상 차이를 이루는 역 격자 지수에 대해 별표들이 표시되어 있다. 이 정도에 차이를 가지면 두 모델의 의한 DP 시뮬레이션에서의 차별이 충분히 관찰 될 것으로 예상된다. [010]<sub>s</sub> zone 축의 회절 패턴의 경우는 Table 2에서 생략되어 있다. 왜냐하면 Cu와 Mg원자의 위치 교환이 이 zone 축에 따라 일어나므로(Table 1 참조) 두 모델에 대한 회절 패턴의 차이가 거의 없기 때문이다.

### 3. 실험관측

이 실험을 위해 이용된 시료는 Al-Cu-Mg 합금(Al-1.1 Cu-1.7 Mg at. % / Al-2.5 Cu-1.5 Mg wt. %)이다(이 시료는 Australian Key Centre for Microscopy & Microanalysis, The University of Sydney, NSW 2006, Australia의 Professor Simon P. Ringer로부터 제공된 것임). 이 시료는 525°C에서 1시간 동안 용해 열처리 후 냉각수에 급냉 시킨 합금을 최대 경도를 갖도록 150°C에서 500시간 동안 시효열처리 한 후, TEM 관찰에 적합하도록 준비된 것이다(Ringer et al., 1997 참조). 이 시료의 실험관찰에 전자현미경 J2010 TEM (200 kV, 부경국립대학교 공동실험실습관 보유 장비임)이 이용되었다. 일차적인 예비관찰로 여러 방위의 많은 회절패턴과 투과빔 상(Bright Field(BF) images)와 회절빔 상(Dark Field(DF) images)을 분석한 결과 지금까지 보고된 바와 같이 이 시료는 많은 S-상 석출 입자를 포함하고 있고 그리고 이 S-상은 알루미늄 모 결정에 대해  $\langle 001 \rangle_{Al}$  방향으로(a<sub>s</sub> 방향과 평행) 바늘 모양 길게 성장하면서 b<sub>s</sub>와 c<sub>s</sub> 방향은  $\langle 210 \rangle_{Al}$  방향과 일치하고 수십 nm 이하의 크기를 가진 입자임이 확인 되었다. 또한 주어진 모 결정 알루미늄의 한 zone축에 대해 12개의 대칭 방위를 갖는 S-상 석출 결정이 존재하게 됨을 실험적으로도 확인 되었다. 그리고 관측된 비교적 낮은 중요 역 격자 지수의 회절 강도에 대한 육안관측 결과는 Table 2의 수록된  $|F(hkl)|^2$  값과 대체로 비례함을 보여주고 있다. 이 사실은 본 실험에서 회절강도의 운동학적 이론 적용계산이 기본적으로 타당함을 입증하는 것을 의미한다. 많은 관측된 S-상 회절패턴 가운데 체계적인 S-상 결정구조 조사에 반듯이 필요한 [1-10]<sub>s</sub> 과 [001]<sub>s</sub> 회절패턴과 이에 따른 BF상들이 Fig. 1과 Fig. 2에 나타나 있다.

### 4. 회절강도의 정량화

S-상 결정구조에 대해 보다 심도 있는 조사를 하기 위하여, 관측된 회절강도에 대하여 정량적 데이터 비교 분석이 필요하다. 회절강도의 정량적 데이터는 다음과 같은 방법으로 얻었다. Figs. 1b와 2b의 원 필름



**Fig. 1.** The bright filed(BF) image (a) and corresponding SAED (b) for S-phase precipitates in Al with the orientation of  $[1-10]_B || [1-12]_{Al}$ . The (c) and (d) are the corresponding simulated SAED's for the RaVel and the PW models, respectively. The correspondence between the experimental and calculated kinematical diffraction intensity for reflections  $\{113\}$ ,  $\{114\}$  and  $\{220\}$  is superior with the PW model.

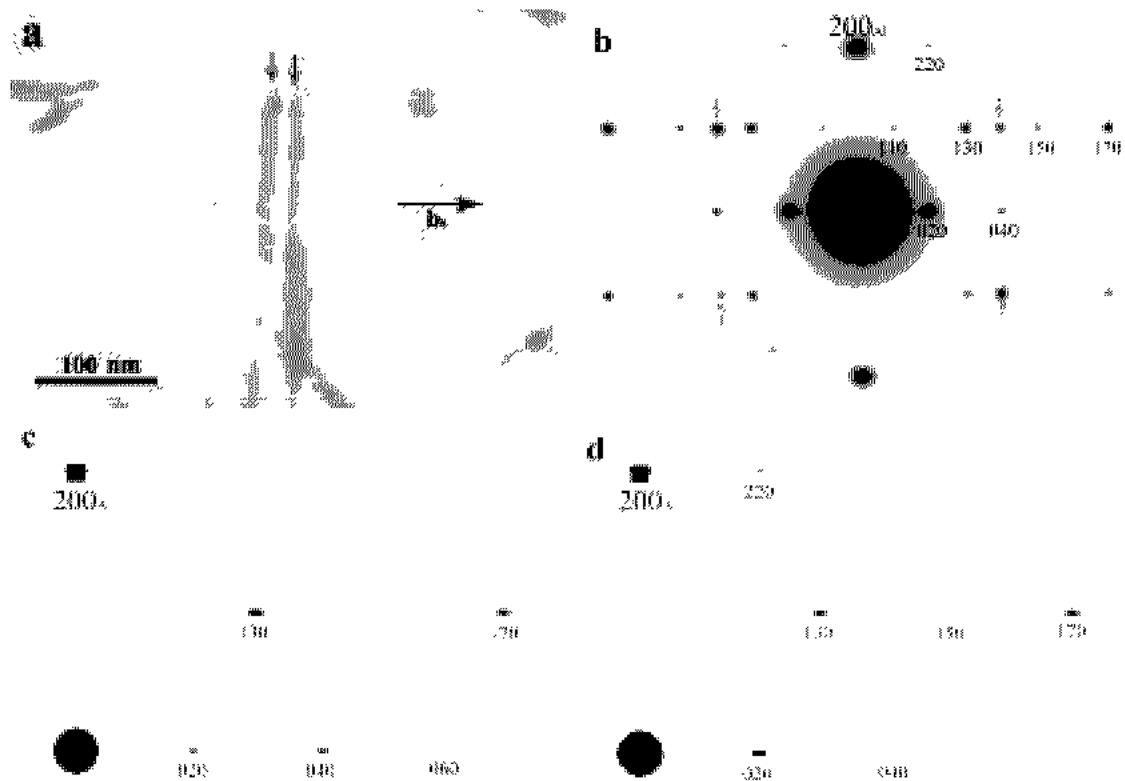
자체를 스캐너에 의한 스캔으로부터 얻은 디지털 상에 대해 상-처리 소프트웨어(Scion Image, Scion Corporation, 1998)를 이용하여 우선적으로 상의 불필요한 바탕 회절강도가 제거되었다. 그런 다음 소프트웨어의 '선-스캔' 도구를 사용 각 Bragg회절 점을 지나는 스캔에 의해 가우스 분포 곡선 형태의 그래프를 얻었다. 일반적으로 전자 빔이 평행하게 입사하기보다는 어느 정도 발산 혹은 수렴하게 입사되기 때문에 각 회절 점에 강도 값을 얻기 위하여 아래 식으로 주어지는 가우스 분포 곡선의 3차원 적분 값을 취하여야 한다.

$$I_{0b} = c I_p \sigma^2 \tag{8}$$

이식에서  $I_{0b}$ 는 적분된 회절 강도 값이고,  $c$ 는 비례 상수,  $I_p$ 는 가우스 분포 곡선의 최대치,  $\sigma$ 는 이 곡선의 표준편차이다. 여기서 관측 데이터와 가정된 모델에 의한 계산된 데이터와의 일치 정도를 나타내는 인자를 정의하여야 하는데, 이 실험에서 Zandbergen et al. (1997)이 사용한 다음 식의 R-인자가 이용되었다.

$$R(\%) = \frac{\sum |I_{0b} - I_c|^2}{\sum I_{0b}^2} \times 100 \tag{9}$$

이 인자는 X-ray 결정학에서 보편적으로 정의된 R-인자는 아니다. 그러므로 타 문헌과의 결과 비교를 위하여 X-ray 결정학의 R-인자와 가까운 다음 식으로 정의된  $R_x$ 도 또한 고려 되었다.



**Fig. 2.** The BF image (a) and corresponding SAED (b) for S-phase precipitates denoted as arrows in Al with the orientation of  $[001]_s \parallel [0-21]_{Al}$ . The (c) and (d) are the corresponding simulated SAED's for the RaVel and the PW models, respectively. The correspondence between the experimental and calculated kinematical diffraction intensity for reflections  $\{020\}$ ,  $\{040\}$ ,  $\{150\}$  and  $\{220\}$  is superior with the PW model. In the (b) the reflections denoted arrows are  $\{113\}$  from the other precipitates with the orientation  $[0-31]_s \parallel [0-21]_{Al}$  which are not relevant to this comparison.

$$R_x(\%) = \sum |\sqrt{I_{ob}} - \sqrt{I_c}| / \sum (\sqrt{I_{ob}}) \times 100 \quad (10)$$

이  $R_x$ 는 만약 결정입자 크기가 매우 작아서 이에 의한 회절강도 값이 식(7)에 의한 값으로 접근될 때 X-ray결정학의 R 인자와 같아진다.

## 결과 및 고찰

### 1. 관측된 회절패턴과 시뮬레이션 비교 결과

Fig. 1에 BF 상인(a)에서  $c_s$ 의 수직으로 바늘 형태로 어둡게 나타난 상들이 S-상 석출 입자들이다. 이들 입

자의  $c_s$  방향의 폭은 4 nm 정도이고  $c_s$ 의 수직인  $a_s$  축은 전자 빔 방향  $[1-10]_s$ 와  $65.9^\circ$ 의 각을 이루면서 이 방향의 길이는 200 nm 이상인 것으로 나타나있다. Fig. 1b는 이 석출입자가 포함된 직경 200 nm의 원 면적 영역 범위에 대한 DP (selected area electron diffraction (SAED) patterns) 이다. 이  $[1-10]_s \parallel [1-12]_{Al}$  zone 축의 DP에서 알루미늄 결정의  $[1-12]_{Al}$  zone 축에 속해있는 Bragg회절 점들은 매우 강하게 나타나 있고 S-상 결정의  $[1-10]_s$  zone 축에 속해있는 Bragg회절 점들은 약하게 나타나 있다. Fig. 2인 경우, BF 상인(a)에서  $b_s$ 의 수직으로 ( $a_s$  방향이 됨) 바늘 모양으로 길게 그리고 겹겹이 나타난 것이 S-상 입자들의 상이다. 이 S-상의

$b_s$  방향의 결정두께는 약 18 nm ( $19b_s$ ) 이하이다. 이 영역에 대한 SAED 패턴이 Fig. 2b에 나타나 있다. 이  $[001]_s \parallel [0-21]_{Al}$  zone 축의 DP에서 알루미늄 결정의  $[0-21]_{Al}$  zone 축에 속해있는 Bragg 회절 점  $200_{Al}$ 이 강하게 나타나 있고 S-상 결정의  $[001]_s$  zone 축에 속해있는 Bragg 회절 점들은 약하게 나타나 있다. 이들 SAED 패턴들에 대응되는 DP 시뮬레이션들이 (c)와 (d)에 나타나 있다.  $[1-10]_s$  zone 축과  $[001]_s$  zone 축 방위의 DP들은 (x, y) 축의 대칭을 가짐으로 (c)와 (d)의 그림은 1/4 즉 제1 상한에 대한 DP들만 보여주고 있다. 이 시뮬레이션들은 식(5)에 식(2)를 대입하여 계산한 것이며 (c)는 Table 1의 RaVel 모델의 결정 데이터를 입력한 결과이고 (d)는 PW 모델의 데이터를 입력한 것이다. 그리고 S-상 결정 크기 데이터는 공히  $(30 \sim 100)a_s \cdot (3 \sim 5)b_s \cdot (3 \sim 5)c_s$ 가 입력되었으며, 이 범위내의 크기에 의한 회절강도의 평균값을 취했을 때 관측된 회절 패턴인 (b)와 최적으로 맞는 결과를 보여주었다. 이것은 S-상 입자가 단일 크기의 직육면체일 수가 없고 크기가 어느 정도 범위에서 변화되어 있음을 반영한 것이다. 이 결정 크기를 BF상에서 측정된 값들과 비교해 보면  $(3 \sim 5)c_s$  즉 2.2~3.6 nm의 범위는 Fig. 1a로부터 측정된 폭의 값 4 nm 이하의 범위에 있으므로 대체로 일치한다고 볼 수 있다. 그러나  $(3 \sim 5)b_s$  i.e. 2.8 ~ 4.6 nm의 범위는 Fig. 2a에서 측정된 폭 18 nm와 차이를 이루고 더욱이  $(30 \sim 100)a_s$  i.e. 12~40 nm는 Fig. 1a와 Fig. 2a에서 측정된 200 nm 이상인 값과 큰 차이를 보인다. 이 결보기 측정 데이터와의 불일치는 다음과 같은 가정으로 설명될 수 있다. 관측된 S-상 크기는 실은  $(30 \sim 100)a_s \cdot (3 \sim 5)b_s \cdot (3 \sim 5)c_s$ 의 작은 완전 결정들이 서로간 약간씩 다른 방위를 가지면서 구성되어 있다고 가정 할 수 있다. 이것은 X-ray 결정학에 모자이크 블록(mosaic blocks)이라고 불리우는 가정에 해당되며, 보통 단결정은 서로 약간씩 방위가 다른 완전결정의 작은 모자이크 블록으로 구성되어 있다는 관점이다. 이럴 경우 운동학적 회절강도 계산에서는 이 블록들을 독립된 한 단위의 결정집합체로 취급한다. 그리고 S-상 입자에 대한 이 가정은 모 결정인 알루미늄 자체가 상당히 뒤틀린 결함을 내포 되고 있는 사실로부터 정당화 될 수 있다. 왜냐하면 이를 바탕으로 성장된 석출 입자인 S-상이 아주 작은  $(30 \sim 100)a_s \cdot$

$(3 \sim 5)b_s \cdot (3 \sim 5)c_s$  블록으로 구성 될 가능성은 충분히 있기 때문이다.

이제 각기 다른 두 모델에 의한 시뮬레이션(c)와 (d) 중 어느 것이 관측된 회절 패턴(b)와 더 잘 부합되는가를 논의 해보자. Fig. 1에서 RaVel 모델에 의한(c)와 PW 모델에 의한(d)을 (b)와 비교해볼 때 002, 004 및 006에서는 양쪽 모델에 의한 강도는 같다. 그러나 Table 2에 별표로 표시된 역 격자 지수 112, 113, 114에 대해 강도 차에 비율은 분명히 PW 모델이 더 잘 맞다. 특히 220는 거의 보이지 않는(c)경우와는 달리 (d)의 이 회절 점의 강도는 (b)의 그것과 잘 일치한다. Fig. 2에 대해서도 Table 2에 표시된 역 격자 지수의 회절강도를 비교해 보면 더욱 분명히 PW 모델에 의한(d)가 관측된 회절 패턴(b)와 더 잘 일치한다. 말하자면 S-상 결정의 회절 패턴에 대해 대응되는 시뮬레이션 패턴과의 육안관찰 비교는 RaVel 모델 결정 보다 PW 모델 결정이 실험 결과와 더 잘 부합됨을 알 수 있다.

## 2. 회절강도의 정량적 데이터 비교 결과

Table 3에  $I_{00}$ 는 Figs. 1b와 2b의 DP의 Bragg 회절 점들의 강도를 식(8)을 이용하여 평가된 값이다. 이 수록된 값은 DP에서 (x, y) 축의 대칭적인 역 격자 지수들의 회절 강도들을 평균했고, 비례상수는 이론적 계산 값에 맞추어 Table 3의 설명된 것과 같이 조정된 것이다. Table 3에  $I_c$ (PW)와  $I_c$ (RaVel)의 열로 나열되어 있는 값들은 S-상 결정 모델 PW와 RaVel 각각의 결정 크기 조정을 통해 R (혹은  $R_x$ ) 인자가 최소가 될 때 확인하여 의 회절강도 계산 값들이다 ( $|F(200)|^2 = 100$  기준). 물주세요  
 큰 이 표에 설명되었듯이 데이터의 전체 합이 같도록 계수 조정이 이루어 졌다. 이 표에  $I_c$ (PW)와  $I_c$ (RaVel)의 열에서 왼쪽 편에 보인 값들은 식(5)에 식(2)를 대입하여 계산된 강도 분포 곡선에서 최대치를 취한 것이다. 그렇게 한 이유는 이 곡선의 표준편차  $\sigma$ 는 주로 결정 크기에 의존하므로 각 Bragg 회절 점에 대해 일정한 값을 취하기 때문에 이 편차가 식(8)에 상수로써 작용하기 때문이다. 다른 한편 문역학적 이론 식(예: Hirsh et al., 1977), ch.12.3 참조)에 의한 계산 값은 표에서 오른쪽 열에 함께 나타나 있다. 그리고 이 동

**Table 3.** Comparison of the observed diffraction intensity with the calculated diffraction intensity (the kinematical / the dynamical calculation) for the PW and the Ravel models. The values of  $I_{c(PW)}$  and  $I_{c(Ravel)}$  are normalized as the percentage fraction of  $|F(200)|^2$  which give the same for the two models. The scale factor of  $I_{ob}$  is adjusted as so that  $\sum I_{ob} = \sum I_{c(PW)} = \sum I_{c(Ravel)} = 85.3$  or  $83.2$ . The R is a fitness index (see text for definition).

[1-10] <sub>s</sub> zone axis (Fig. 1)				[001] <sub>s</sub> zone axis (Fig. 2)			
hkl	$I_{ob}$	$I_{c(PW)}$	$I_{c(Ravel)}$	hkl	$I_{ob}$	$I_{c(PW)}$	$I_{c(Ravel)}$
002	7.1	5.4 / 7.8	6.1 / 7.6	020	25.0	26.0 / 26.8	7.3 / 6.9
004	9.3	16.0 / 12.8	17.0 / 13.8	040	10.0	4.8 / 4.6	16.0 / 16.5
006	4.4	1.4 / 1.2	1.6 / 0.8	060	0.5	0.5 / 0.7	5.8 / 6.4
110	4.0	1.2 / 2.1	0.6 / 6.6	110	1.6	1.3 / 1.5	0.4 / 0.4
111	4.9	1.5 / 7.9	0.9 / 0.7	130	13.0	13.0 / 12.4	24.0 / 23.7
112	25.1	31.0 / 28.1	48.0 / 42.7	150	8.1	3.9 / 4.1	0.1 / 0.0
113	18.1	22.0 / 19.5	7.6 / 9.5	170	21.0	24.0 / 23.7	21.0 / 21.0
114	1.3	1.0 / 0.6	2.6 / 1.1	220	3.4	8.7 / 8.4	0.1 / 0.1
220	8.0	5.1 / 3.5	0.2 / 2.4	240	0.4	0.6 / 0.5	5.0 / 4.6
221	3.1	0.7 / 1.8	0.7 / 0.1	260	0.2	0.4 / 0.5	3.5 / 3.6
$\Sigma$	85.3	85.3	85.3	$\Sigma$	83.2	83.2	83.2
R		11/5.7 %	35/39 %	R		5.9/5.7 %	44/44 %

역학적 계산에서는 입사 빔 방향에 따른 결정 두께 ( $z$ )의 조정에 의해 최소 R 인자를 얻는다. 흥미롭게도 운동학적 회절장도 계산에서 최소 R 값을 주는 결정 크기는 앞에 시뮬레이션 육안비교에서 얻은  $(30 \sim 100)a_s$ ,  $((3 \sim 5)b_s \cdot (3 \sim 5)c_s)$ 와 같음이 밝혀졌다.

Fig. 1b의 [1-10]<sub>s</sub> zone축의 회절패턴에 대해, 운동학적 이론인 식(5)에 의한 경우 PW 모델결정은  $R = 11.4\%$  ( $R_x = 25\%$ )을 주는 반면 RaVel 모델은  $R = 65\%$  ( $R_x = 43\%$ )을 준다. 동역학적 계산에서는 입사 빔 방향의 결정 두께  $z = 11$  nm에 대해 최소 R 값을 준다. 이들 R 인자 값은 PW 모델에 대해  $R = 5.7\%$  ( $R_x = 18.6\%$ ), RaVel 모델에서는  $R = 35\%$  ( $R_x = 39\%$ )이다. 또한 Fig. 2b의 [001]<sub>s</sub> zone축의 회절패턴에 대해서는, 운동학적 이론인 식(5)에 의한 경우 PW 모델은  $R = 5.86\%$  ( $R_x = 16\%$ )인 반면 RaVel 모델은  $R = 44\%$  ( $R_x = 57\%$ )을 준다. 동역학적 계산에서는  $z = 3$  nm에 대해 최소의 R값을 주며, PW 모델은  $R = 5.7\%$  ( $R_x = 16.5\%$ )인 반면, RaVel 모델에서는  $R = 44\%$  ( $R_x = 59\%$ )을 준다. 이들 인자 값들은 명백히 S-상 결정 구조가 RaVel 모델은 전혀 맞지 않고 PW 모델에 실험 결과와 잘 맞는 것을 말해준다.

이제 Table 3에 보인 운동학적 이론 계산과 동역학적 이론 계산과의 차이점을 검토 해보자. Fig. 2b의 [001]<sub>s</sub> zone축의 회절패턴에 대해 운동학적 이론에 의

한 계산과 동역학적 이론에 의한 계산과는 거의 같다. 이 경우 빔 방향의 결정두께  $z = 3$  nm는  $c_s$  방향의 S-상 결정 두께에 해당되며, 이 값은 운동학적 이론 적용에 의한 평가된 결과인 2.8~4.6 nm의 범위 안에 있다. 이와 같은 범위내의 결정두께에 대해서는 두 이론의 결과가 일치하게 되며 회절장도는  $|F(hkl)|^2$ 에 비례하는 식(7)을 따르게 됨을 보여 주는 것이다. 이 사실은 또 Table 3에  $I_{c(PW)}$ 의 값과 Table 2에 보여 주는  $|F(hkl)|^2$  값이 거의 같은 것으로부터도 알 수 있다. 그러나 Fig. 1b의 [1-10]<sub>s</sub> zone축의 DP에 대해서는, PW 모델에 대해 동역학적 이론에 의한  $R = 5.7\%$ 은 운동학적 이론에 의한  $R = 11.4\%$ 의 절반 정도이다. 그리고  $z = 11$  nm는  $a_s$ 의 방향과 [1-10]<sub>s</sub>와  $65.9^\circ$ 의 각을 이루므로  $b_s$  방향의 결정두께는  $11 \text{ nm} \times \sin(65.9^\circ) = 10$  nm로 환산된다. 이 값은 운동학적 이론에 의해 평가된 2.8~4.6 nm 보다 두 배 이상이고 Fig. 2a의 BF 상에서 측정된 폭 18 nm와는 절반 정도로 적다. 이 10 nm를 입력한 운동학적 이론계산은 PW 모델에 대해  $R = 13.7\%$  ( $R_x = 27\%$ )로 오히려 증가한다. 이 사실은  $z = 10$  nm 이상의 결정에 대해서는 다중산란에 의한 동역학적 효과를 더 이상 무시 할 수 없다는 것을 의미하며, Zandbergen et al.(1997)도 또한 지적 한 바와 같다.

끝으로 S-상 석출 입자 결정의 PW 모델에 대한  $R = 5.7 \sim 5.9\%$  ( $R_x = 16 \sim 18.5\%$ )값이 모델 수정이 필요



없을 정도로 충분한 적은 값인가의 문제가 남아 있다. 일반적으로 이 석출입자에 회절패턴을 정확히 정량화하는 데는 많은 어려움이 따른다. 입자들의 크기가 매우 작기 때문에 회절 강도가 모 결정 Al의 확산적인 배경 강도(back ground intensity of diffuse scattering)에 비해 매우 약하고, 더욱이 Al의 강한 회절 점에 의한 이중회절(double diffraction) 패턴이 흔히 겹치기에 정확히 회절강도를 측정하는 데는 한계가 따른다. 그러나 Andersen et al(1998)의 논문에서 전자회절 실험으로부터 구한 Al-Mg-Si 합금의 석출입자  $\beta''$ 상의 결정구조에 대해  $R = 3.0 \sim 6.8\%$  값들이 보고되어 있고, Li et al.(1999)이 X-ray 방법에 의해 구한 Al-Zn-Mg 합금의 석출입자  $\eta'$ 상 결정구조도 또한  $R_x = 18\%$ 를 주는 점을 고려하면 본 논문에 R-인자 값은 보편적으로 받아들일 수 있는 값으로 사료된다. 즉 PW결정 모델이 S-상 결정 구조에 충분히 근접한 모델로 결론질 수 있다.

## 참 고 문 헌

- Andersen SJ, Zandbergen HW, Jansen J, Traeholt C, Tundal U, Reiso O: The Crystal Structure of the  $\beta''$  Phase in Al-Mg-Si Alloys. *Acta Mater.* 46 : 3283-3298, 1998.
- Auld JH, Cousland S, Mack: The Structure of the Metastable  $\eta'$  Phase in Aluminum-Zinc-Magnesium Alloys. *J. Australian Inst. Met.*, 19 : 194-199, 1974.
- Guinier A: Heterogeneities in Solid Solutions. *Solid State Physics* v.9 : 293-398, 1959.
- Hirsch PB, Howie A, Nicholson RB, Pashley DW, Whelan MJ: *Electron Microscopy of Thin Crystals*. Krieger Publ., Huntington (N.Y.) 1977.
- Kilaas R, Radmilovic V: Structure Determination and Structure Refinement of  $Al_2CuMg$  Precipitates by Quantitative High-Resolution Electron Microscopy. *Ultramicroscopy* 88 : 63-72, 2001.
- Kim HS, Sheinin SS: An Assessment of the High-Energy Approximation in the Dynamical Theory of Electron Diffraction. *phys. stat. sol.(b)* 109 : 807-816, 1982.
- Li XZ, Hansen V, Gjønnes J, Wallenberg LR: HREM Study and Structure Modeling of the  $\eta'$  Phase, The Hardening Precipitates in Commercial Al-Zn-Mg Alloys. *Acta Mater.* 47 : 2651-59, 1999.
- Mondolfo LF: *Aluminum Alloys: Structure and Properties*. Butterworths, London, 1976.
- 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.
- Ringer SP, Sakurai T, Polmear IJ: Origins of Hardening in Aged Al-Cu-Mg (Ag) Alloys. *Acta Mater.* 45 : 3731-44, 1997.
- Wolverton C: Crystal Structure, Stability of Complex Precipitates in Al-Cu-Mg (Si) and Al-Zn-Mg Alloys. *Acta Mater.* 49 : 3129-42, 2001.
- Zahra AM, Zahra CY, Alfonso C, Charai A: Comments on "Cluster Hardening in an Aged Al-Cu-Mg Alloy". *Scripta Mater.* 39 : 1553-58, 1988.
- Zandbergen HW, Andersen SJ, Jansen J: Structure Determination of  $Mg_5Si_6$  Particles in Al by Dynamic Electron Diffraction Studies. *Science*, vol. 277 No. 5330 1221-1225, 1997.

## < 국문초록 >

이 논문에서 Al-Cu-Mg 합금의 미세 석출입자의 S상( $Al_2CuMg$ ) 결정구조에 대해 전자회절실험에 의한 포괄적인 연구 결과가 보고되어 있다. 이 실험에는 한 S상 입자를 포함하는 최소 영역의 일정 zone축의 회절패턴(SAED) 관찰과 이에 대응되는 운동학적 이론을 기초로 한 패턴의 시뮬레이션과의 비교 분석, 그리고 판측된 회절 패턴 필름으로부터 각 Bragg회절 점의 강도의 정량적 데이터 추출과 운동학적 및 동역학적 회절 강도 계산과의 비교 검토의 과정을 포함하고 있다. 이러한 연구의 한 결과 S상의 결정구조는 일찍이 X-ray 방법으로부터 얻은 PW 모델결정(Perlitz and Westgren, 1943)과 일치함을 보여주고 있고, HREM 방법에 의해 새로이 구한 RaVel(Radmilovic et al., 1999) 모델과는 전혀 맞지 않음이 판명되었다.