

마그네슘의 진동감쇠능에 미치는 냉각 속도의 영향

전 중 환[†]

한국생산기술연구원 융합공정소재그룹

Effect of Cooling Rate on Damping Capacity of Magnesium

Joong-Hwan Jun[†]

Advanced Process and Materials R&D Group, Korea Institute of Industrial Technology,
Incheon 21999, Republic of Korea

Abstract The effect of cooling rate on the damping capacity of pure Mg was studied. Two Mg samples with different cooling rates were prepared by heat treatment at 873 K for 24 h, followed by water quenching and by furnace cooling to room temperature, respectively. The average grain sizes of the Mg samples were almost identical regardless of the cooling rate, but more twins were observed in the sample with faster cooling rate. The calculated vacancy fraction was higher in the fast cooling sample than the slow cooling one. It is noted that the fast cooling sample exhibited lower damping capacity both in the strain-amplitude independent and strain-amplitude dependent regions. Higher values of vacancy concentration and number density of twins in the fast cooling sample are considered to be responsible for the deteriorated damping capacity in the strain-amplitude independent and strain-amplitude dependent regions, respectively.

(Received September 28, 2017; Revised October 11, 2017; Accepted October 16, 2017)

Key words : pure magnesium, damping capacity, vacancy concentration, Granato-Lücke model, dislocation

1. 서 론

마그네슘(Mg)은 밀도가 1.74 g/cm³로 철(7.87 g/cm³)이나 알루미늄(2.70 g/cm³)의 밀도와 비교하여 각각 22%, 64% 수준에 불과하다. 따라서, 각각 연비 및 휴대성이 가장 중요한 수송기기 및 휴대용 전자·정보통신기기를 중심으로 관심이 증가하고 있다[1-3]. 하지만 Mg은 (i) 육방조밀구조(HCP)로 인한 낮은 연성과 성형성, (ii) 상용 Mg-Al 및 Mg-Zn계 합금의 낮은 내열 및 크립 특성, (iii) 낮은 전기화학 포텐셜로 인한 열악한 내식성 등과 같은 단점들로 인해 적용 분야가 아직까지 제한적이며, 따라서 지금까지 Mg과 관련된 연구는 주로 이러한 문제점들을 개선하는 방향으로 진행되어오고 있다[4-10]. 한편, Mg의 적용과 관련하여 주목해야 할 중요한 고유의 특성 중 하나로 우수한 진동감쇠능이 있다[11-13]. 그 이유는 진동감쇠능이 외부 충격이나 진

동, 소음으로부터 수송기기에 탄 운전자나 승객을 보호하고 휴대용 전자·정보통신기기의 경우 내구성을 향상시키는데 도움을 주기 때문이다. 또한, 최근 생체 재료로 주목받고 있는 생분해성 Mg의 경우에도 치료가 완료되기 전까지 외부에서 가해진 충격으로부터 체결 부위를 보호하는데 높은 진동감쇠능이 기여할 수 있다[14]. 하지만, 순 Mg 또는 Mg-Zr 합금과 같이 진동감쇠능이 뛰어난 경우를 제외하고는 대부분 Mg 합금의 진동감쇠능이 그다지 우수하지는 않다[15]. Mg의 진동감쇠기구는 전위선을 고착시키고 있는 불순물, 공공, 용질 원자, 결정립계, 석출물 등과 같은 다양한 고착점(pinning points)으로부터 외부 응력에 의해 전위선이 빠져나오면서 이력(hysteresis)이 발생하고 그만큼의 에너지가 소모되는 전위형 감쇠기구(dislocation damping mechanism)인데, 합금 원소가 첨가될 경우 고착점의 밀도가 증가하면서 전위의 이동이 더욱 어려워지기 때문이다[16-18].

[†]Corresponding author. E-mail : jhjun@kitech.re.kr
Copyright © The Korean Society for Heat Treatment

본 연구의 목적은 열처리 후 냉각 속도가 순 Mg의 진동감쇠능에 미치는 영향에 대해 조사하는 것이다. Mg-Al, Mg-Zn와 같은 Mg 합금의 경우 용체화처리 후 급냉하면 과포화된 α -(Mg) 단상이 되고 서냉하면 α -(Mg) 기지에 제 2상이 석출된 조직이 얻어지므로 이에 따라 진동감쇠능이 변화하게 된다 [19,20]. 하지만 순 Mg의 경우 냉각 속도에 따라 합금 원소의 과포화나 제 2상의 석출 등의 현상이 나타나지 않기 때문에 냉각 속도의 변화가 진동감쇠 거동에 어떠한 영향을 미치는지 예측하기 어려우며 아직까지 이에 대해 보고된 연구 결과도 없다. 따라서, 본 연구에서는 873 K에서 열처리한 후 상온까지 급냉(fast cooling) 또는 서냉(slow cooling)한 순 Mg의 진동감쇠능을 조사, 비교하였으며, 그 결과를 감쇠기구에 기초하여 분석하였다.

2. 실험방법

순도 99.9%의 상용 Mg 잉곳으로부터 35(길이)×12(폭)×1.5(두께) mm³의 크기를 갖는 진동감쇠능 측정용 시편들을 기계가공을 통해 마련하였고, 열처리 후 다음과 같은 2가지 조건으로 냉각하였다. 급냉의 경우 873 K에서 24시간 열처리한 후 상온으로 수냉(water quenching)(향후 'Q873'으로 표기)하였고, 서냉한 시편은 873 K에서 24시간 열처리한 후 상온까지 노냉(향후 'F873'으로 표기)하여 마련하였다. 열처리한 시편의 진동감쇠능은 동적 기계분석기(dynamic mechanical analyzer, TA Q-800)를 이용하여 측정하였다. 상온에서 1 Hz의 주파수, 단일 칸

틸레버(single cantilever) 모드로 진행하였고 이 때 시편에 가해진 변형 진폭(strain amplitude)의 범위는 1×10^{-6} 에서 1×10^{-3} 이었다. 측정된 진동감쇠능은 손실 탄젠트(loss tangent, $\tan \phi$)의 단위로 표현하였고, 여기서 ϕ 는 가해진 변형율과 반응한 응력 사이의 위상 지연각(phase lag angle)이다. 한편, 미세 조직은 0.02 μ m 알루미늄 연마제를 이용해 기계 연마한 시편을 Acetic-Picral 용액으로 에칭한 후 광학현미경(optical microscope, Nikon Epiphot-200BD)으로 관찰하였다.

3. 실험결과 및 고찰

Fig. 1은 광학현미경으로 관찰한 F873 및 Q873 시편의 미세조직이다. 두 시편 모두 유사한 크기를 갖는 결정립을 보여주고 있지만, Q873이 F873보다 상대적으로 결정립 내부에 더 많은 쌍정을 포함하고 있는 것을 알 수 있다. 영상 분석(image analysis)을 통해 F873, Q873 시편의 결정립 크기와 쌍정의 분율을 분석하여 Fig. 2에 나타내었다. 두 시편 모두 ~350 μ m 수준의 평균 결정립 크기를 가지고 있으며 쌍정의 분율은 각각 0.3%(F873) 및 1.8%(Q873)로 측정되었다. 두 시편의 결정립 크기가 유사한 이유는 873 K에서 24시간 동안 열처리하여 결정립 성장이 충분히 일어난 상태이고 또한 결정립 성장이 시간보다는 온도에 민감하기 때문에 F873 시편의 경우 서냉하는 중 873 K 이하의 온도 구간에서 장시간 열처리되더라도 더 이상의 결정립 성장이 일어나지 않기 때문으로 판단된다. 한편, Q873

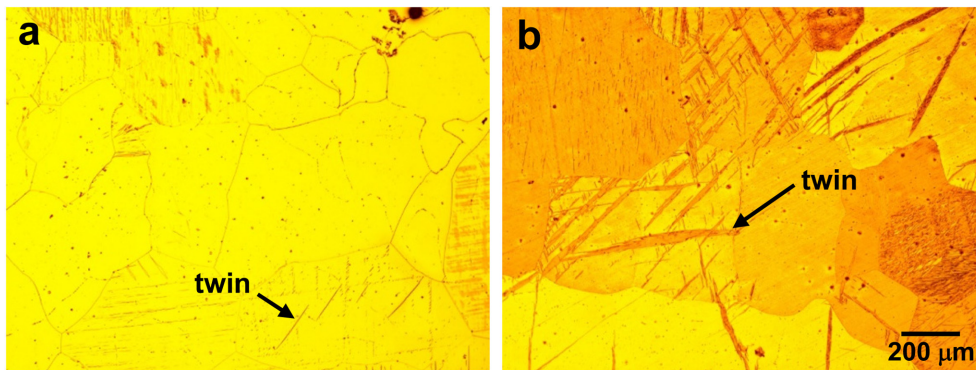


Fig. 1. Optical micrographs of (a) F873 and (b) Q873 pure Mg samples.

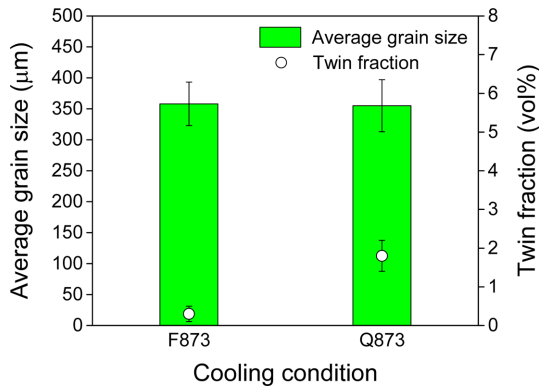


Fig. 2. Average grain sizes and volume fractions of twins in F873 and Q873 pure Mg samples.

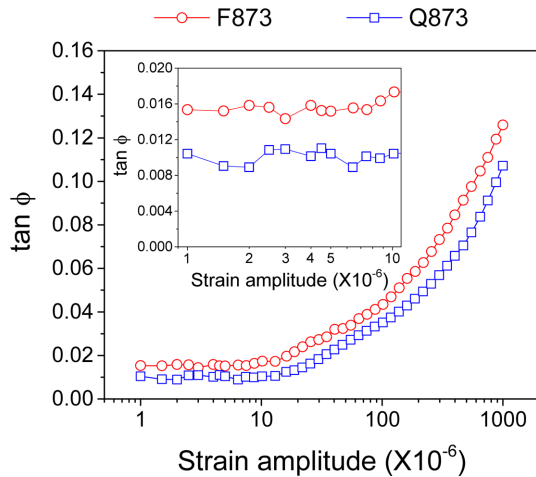
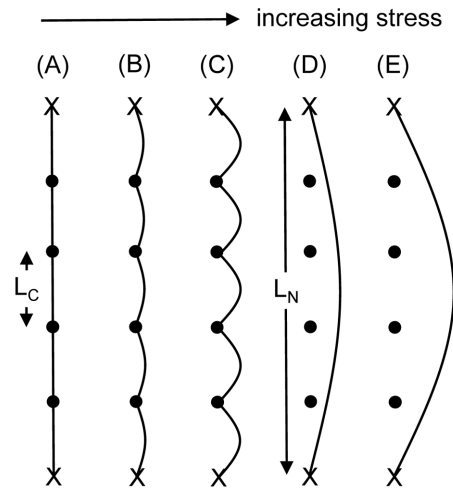


Fig. 3. Change in damping capacity ($\tan \phi$) with strain amplitude in F873 and Q873 pure Mg samples.

시편의 쌍정 분율이 F873 시편보다 높은 이유는 열처리 후 급냉 시 발생하는 열응력이 쌍정 형성에 기여하였기 때문이라고 생각된다.

Fig. 3은 $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-3}$ 의 변형 진폭(strain amplitude) 구간에서 측정된 F873, Q873 시편의 진동감쇠능($\tan \phi$)으로, 삽입된 그래프는 1×10^{-5} 이하의 낮은 변형 진폭에서 측정된 진동감쇠능을 확대하여 나타낸 것이다. 두 시편 모두 1×10^{-5} 이하 변형 진폭이 낮은 영역에서는 변형 진폭의 크기와 관계없이 일정한 진동감쇠능을 보이지만 그 이상의 변형 진폭에서는 진동감쇠능이 점차 증가하는 경향을 확인할 수 있다. 이는 각각 변형 진폭 비의존(strain-amplitude independent) 및 변형 진폭 의존



● : weak pinning point X : strong pinning point

Fig. 4. Granato-Lücke (G-L) model showing dislocation damping mechanism of Mg.

(strain-amplitude dependent) 진동감쇠능이라고 표현하며 전위형 감쇠기구를 갖는 Mg에서 전형적으로 나타나는 특징이다[16-18]. Fig. 3으로부터, 변형 진폭 비의존과 변형 진폭 의존 구간 모두에서 서냉한 F873 시편이 급냉한 Q873 시편보다 더 높은 진동감쇠능을 나타냄을 확인할 수 있다.

Mg과 관련된 전위형 감쇠기구는 Fig. 4에 나타난 것과 같은 Granato-Lücke(G-L) 모델로 설명될 수 있다[16-18]. Mg 내부에 존재하는 전위선(dislocation line)은 불순물, 공공, 용질 원자와 같은 약한 고착점(weak pinning point) 및 양 끝단에 결정립계나 석출물과 같은 강한 고착점(strong pinning point)과 같은 두가지 종류의 고착점으로 고정되어 있다. 따라서, 약한 고착점 사이의 거리(L_c)는 강한 고착점 사이의 거리(L_n)보다 상대적으로 크게 짧다 ($L_c \ll L_n$). 외부에서 가해진 응력(σ)이 작은 경우, L_c 사이의 전위 분절(dislocation segment)이 활처럼 휘어지면서 진동하게 되고 운동을 방해하는 내부 마찰(internal friction)에 의해 변형과 응력 사이에 위상 지연이 나타난다(Fig. 4의 (A) \leftrightarrow (B) \leftrightarrow (C)). 이로 인해 에너지 손실이 발생하게 되고 변형 진폭의 크기에 의존하지 않는 진동감쇠능(δ_0)이 나타나게 된다. 응력이 임계점을 넘어서면 전위 분절이 약한 고착점으로부터 빠져 나오게 되고 이 때 전위선의

이동은 강한 고착점에 의해 제한되면서 변형 진폭에 의존하는 진동감쇠능(δ_H)이 나타나게 된다(Fig. 4의 (D), (E)). 이러한 이론에 근거하여 G-L 모델에서 Mg의 전체 진동감쇠능(δ)은 다음과 같은 식들로 표현될 수 있다[16-18] :

$$\delta = \delta_o + \delta_H(\epsilon) \quad (1)$$

$$\delta_o \sim \rho L_C^4 \quad (2)$$

$$\delta_H(\epsilon) = (C_1/\epsilon) \cdot \exp(-C_2/\epsilon) \quad (3)$$

$$C_1 = (\rho F_B L_N^3) / (6bEL_C^2) \quad C_2 = F_B / (bEL_C) \quad (4)$$

여기서, ρ 와 L_C 는 각각 전위 밀도 및 약한 고착점 사이의 평균 거리이고, F_B , E , L_N , b 는 각각 전위와 약한 고착점 사이의 결합력, 탄성 계수, 강한 고착점 사이의 평균 거리, 그리고 버거스 벡터이다.

식 (2)로부터 ρ 가 유사한 경우 δ_o 는 L_C 값에 크게 의존하는 것을 알 수 있다. F873, Q873 시편이 동일한 순 Mg으로 합금 원소 및 불순물 함량의 차이가 없다는 점을 감안하면, Fig. 3의 삽입된 그래프에 나타난 $\delta_o(F873) > \delta_o(Q873)$ 결과는 약한 고착점으로 작용할 수 있는 공공의 농도가 냉각 온도로 인해 차이가 나는 것과 관련이 있는 것으로 추측되며, 이를 확인하기 위해 Mg에서 냉각 온도에 의존하는 공공의 농도를 다음과 같이 계산하였다. 순 Mg에서 공공의 평형 분율(equilibrium fraction, f_v)은 다음과 같이 온도의 함수로 표현될 수 있다[21].

$$f_v = \exp(S_v/T) \cdot \exp(Q_v/kT) \quad (5)$$

여기서, S_v 는 1개의 공공에 대한 진동 엔트로피(vibration entropy), Q_v 는 공공의 생성 에너지(formation energy), k 는 Boltzmann 상수(8.62×10^{-5} eV/K), T 는 절대온도(K)이다. $\exp(S_v/T)$ 값을 1로 가정하고[21] 순 Mg의 Q_v 값으로 보고된 0.79 eV [22]를 대입하면 식 (5)를 이용해 T에 의존하는 Mg의 f_v 값을 계산할 수 있다. 냉각 온도가 각각 873 K, 상온(298 K)인 Q873, F873 시편의 f_v 값을 계산하여 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 이 그림으로부터, 873 K에서 급냉한 시편이 상온까지 서냉한 시편보다 공공의 비율이 높음($f_v(Q873) > f_v(F873)$)을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 $\delta_o(F873) > \delta_o(Q873)$

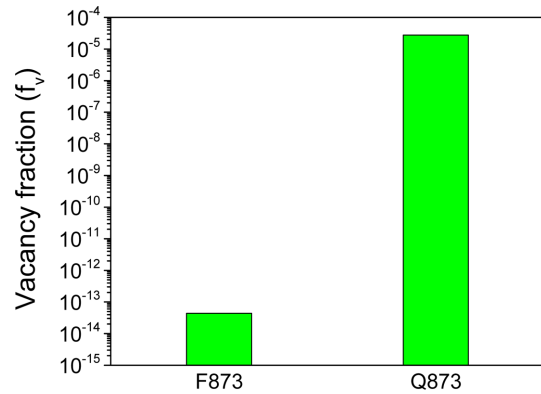


Fig. 5. Comparison of vacancy fraction (f_v) in F873 and Q873 pure Mg samples.

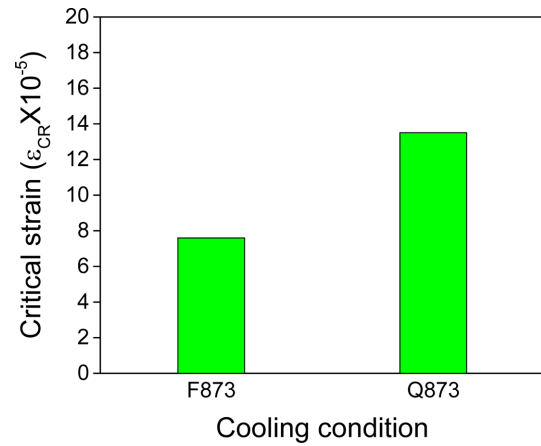


Fig. 6. Critical strain (ϵ_{CR}) values of F873 and Q873 pure Mg samples.

의 원인이 상대적으로 낮은 f_v 로 인한 높은 L_C 값과 관련이 있음을 잘 뒷받침해주고 있다. Fig. 6은 Fig. 3의 진동감쇠능 결과로부터 δ_o 가 δ_H 로 전환되는, 즉 변형 진폭 비의존 진동감쇠능에서 변형 진폭 의존 진동감쇠능으로 넘어가는 임계 변형 진폭(ϵ_{CR})을 구하여 서로 비교하여 나타낸 것이다. 이 그림으로부터 $\epsilon_{CR}(F873) < \epsilon_{CR}(Q873)$ 인 것을 확인할 수 있으며, 그 원인은 고온에서 급냉한 경우 약한 고착점으로 작용하는 공공의 밀도가 상대적으로 높고(Fig. 5) 그로 인해 전위선이 약한 고착점으로부터 빠져나오는데 필요한 임계 응력이 증가하기 때문이라고 생각된다.

한편, Fig. 3에서 $\delta_H(F873) > \delta_H(Q873)$ 인 이유는 냉각 속도에 따른 미세조직 차이를 고려할 때 L_N 값의 변화로 설명이 가능하다. Q873, F873 시편 모

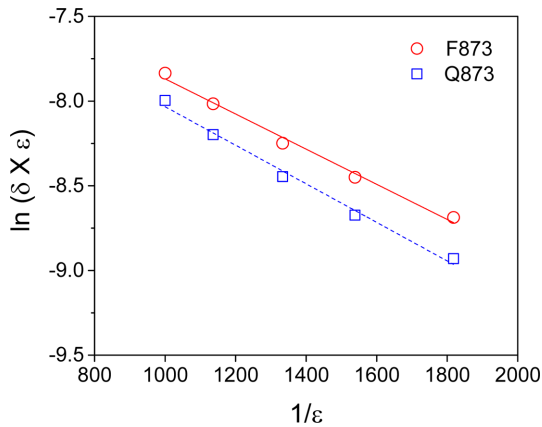


Fig. 7. G-L plots of F873 and Q873 pure Mg samples.

두 열처리 조건이 동일하여 결정립의 크기 차이가 거의 없지만(Fig. 2) 냉각 속도에 따른 쌍정의 분율 차이로 인해 실질적인 유효 결정립 크기는 Q873이 F873 시편에 비해 작다고 할 수 있다. 쌍정 계면은 결정립계와 마찬가지로 전위선의 강한 고착점으로 작용할 수 있으므로 결국 $L_N(Q873) < L_N(F873)$ 이라고 볼 수 있다. 식 (3), (4)에 따르면 δ_H 값은 L_N 과 L_C 의 함수인 C_1 , L_C 의 함수인 C_2 값에 의존한다. Mg에서 $\delta_H(F873) > \delta_H(Q873)$ 의 경향을 보이는 것은 냉각 속도가 빠를 경우 L_N 값 감소에 의한 C_1 의 감소, L_C 값 감소에 따른 C_2 의 증가 및 이에 의한 식 (3)의 지수항의 감소가 복합적으로 δ_H 의 감소에 영향을 미친 결과라고 생각된다.

Fig. 7은 F873, Q873 시편에 대한 Granato-Lücke(G-L) 플롯을 나타낸 것으로, 식 (3)을 변형하여 얻어진 다음 식에 의해 도출된 것이다.

$$\ln(\delta_H \cdot \varepsilon) = \ln(C_1) - C_2/\varepsilon \quad (6)$$

식 (6)에 기초하여 Fig. 3의 데이터를 $\ln(\delta_H \cdot \varepsilon)$ 와 $1/\varepsilon$ 의 상관관계로 표현한 것이 G-L 플롯이다. 여기서 δ_H 값은 $\delta = \pi \cdot \tan \phi$ [19] 관계식을 이용하여 변환하였다. Fig. 7에서 $\ln(C_1)$ 과 C_2 는 각각 Y-축 절편과 기울기에 해당되며 선형회귀를 통해 도출한 F873, Q873 시편의 C_1 및 C_2 데이터를 Table 1에 정리하였다. C_1 값은 F873 > Q873, C_2 값은 F873 < Q873인 결과를 나타내어 G-L 모델을 통한 앞의 분석 결과를 잘 뒷받침해주고 있다.

한편, 냉각 속도에 따른 Mg의 진동감쇠거동은

Table 1. Values of C_1 and C_2 parameters obtained from G-L plots in Fig. 7

Cooling condition	$C_1 (\times 10^{-4})$	$C_2 (\times 10^{-4})$
F873	10.8	10.4
Q873	10.1	11.4

Mg 합금에서 합금 원소의 첨가량 증가에 따른 진동 감쇠거동과 유사한 경향을 보인다. Mg-Zn 이원계 합금에서 Zn 함량에 따른 진동감쇠능을 조사한 이전 연구결과에 따르면[20], Zn 함량이 증가할수록 δ_0 및 δ_H 값이 감소하였으며, 그 이유는 각각 용질 원자 함량 증가로 인한 L_C 의 감소 및 제 2상의 함량 증가로 인한 L_N 의 감소가 주요 원인으로 파악되었다. 순 Mg의 경우에는 급냉 시 공공의 농도가 증가하면서 L_C 가 감소하고 결정립 내 쌍정 분율의 증가로 인해 L_N 또한 감소하여 δ_0 , δ_H 값이 떨어지는 결과를 초래하였다.

본 연구를 통해 냉각 속도가 순 Mg의 진동감쇠능에 영향을 미칠 수 있음을 확인하였다. 열처리 후 냉각 속도를 느리게 조절할 경우 Mg의 진동감쇠능을 최대로 증가시킬 수 있으므로 향후 진동감쇠 목적을 위한 Mg의 응용 시 본 연구 결과가 기초 자료로 활용될 수 있다고 생각된다.

4. 결 론

열처리 후 냉각 속도가 Mg의 진동감쇠능에 미치는 영향에 대해 조사하였다. 873 K에서 24시간 열처리한 후 상온으로 수냉하는 방법으로 냉각 속도가 빠른 급냉 시편을 제조하였고, 873 K에서 24시간 열처리한 후 상온까지 노냉하여 냉각 속도가 느린 서냉 시편을 마련하였다. 두 가지 시편 모두 유사한 결정립 크기를 가지고 있었으며 급냉한 시편이 서냉한 시편보다 미세조직 내 쌍정의 분율이 더 높았다. 공공의 분율을 계산한 결과, 급냉한 시편의 분율이 서냉한 시편보다 더 높았다. $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-3}$ 의 변형 진폭 구간에서 두 가지 시편의 진동감쇠능을 측정, 비교한 결과, 변형 진폭 비의존 진동감쇠능(δ_0)과 변형 진폭 의존 진동감쇠능(δ_H) 모두 서냉한 시편이 급냉한 시편에 비해 높았다. Granato-Lücke(G-L) 이론을 통해 냉각 속도에 따른 Mg의 진동감쇠거동

을 분석한 결과, 급냉한 시편에서 δ_o 및 δ_H 가 낮은 이유는 각각 공공 농도의 증가로 인한 약한 고착점 사이의 거리(L_C) 감소와 결정립 내부 쌍정의 밀도 증가에 따른 강한 고착점 사이의 거리(L_N) 감소가 그 원인으로 파악되었다.

References

1. B. L. Mordike and T. Ebert : Mater. Sci. Eng. A **302** (2001) 37.
2. A. A. Luo : Mater. Sci. Forum **419-422** (2003) 57.
3. M. Bamberger and G. Dehm : Annual Rev. **38** (2008) 505.
4. T. T. Sasaki, F. R. Elsayed, T. Nakata, T. Ohkubo, S. Kamado and K. Hono : Acta Mater. **99** (2015) 176.
5. W. J. Kim, H. G. Jeong and H. T. Jeong : Scr. Mater. **61** (2009) 1040.
6. T. Nakata, C. Xu, R. Ajima, K. Shimizu, S. Hanaki, T. T. Sasaki, L. Ma, K. Hono and S. Kamado : Acta Mater. **130** (2017) 261.
7. E. Aghion, B. Bronfin, F. Von Bush, S. Schumann and H. Friedrich : JOM **55** (2003) 30.
8. N. D. Saddock, A. Suzuki, J. W. Jones and T. M. Pollock : Scr. Mater. **63** (2010) 692.
9. G. Song and A. Atrens : Adv. Eng. Mater. **9** (2007) 177.
10. M. Esmaily, J. E. Svensson, S. Fajardo, N. Birbilis, G. S. Frankel, S. Virtanen, R. Arrabal, S. Thomas and L. G. Johansson : Prog. Mater. Sci. **89** (2017) 92.
11. J. Wang, R. Lu, D. Qin, X. Huang and F. Pan : Mater. Sci. Eng. A **560** (2013) 667.
12. J. H. Jun : J. Alloys Compd. **610** (2014) 169.
13. J. H. Jun : Mater. Sci. Eng. A **665** (2016) 86.
14. J. H. Jun and I.J. Hwang : Metall. Mater. Trans. A **47A** (2016) 4784.
15. J. Zhang, R. J. Perez and E. J. Lavernia : J. Mater. Sci. **28** (1993) 2395.
16. A. Granato and K. Lücke : J. Appl. Phys. **27** (1956) 583.
17. A. Granato and K. Lücke : J. Appl. Phys. **27** (1956) 789.
18. A. Granato and K. Lücke : J. Appl. Phys. **52** (1981) 7136.
19. Z. Zhang, X. Zeng and W. Ding : Mater. Sci. Eng. A **392** (2005) 150.
20. J. H. Jun : Mater. Trans. **56** (2015) 1609.
21. Y. Wen, H. Xiao, H. Peng, N. Li and D. Raabe : Metall. Mater. Trans. A **46A** (2015) 4828.
22. P. Tzanetakis, J. Hillairet and G. Revel : Phys. Status Solidi B **75** (1976) 433.