

진동 감쇠능 마그네슘 합금의 개발 동향

장동인[†] · 김세광

한국생산기술연구원

Development Trend of Damping Mg Alloys

Dong-In Jang[†], and Shae K. Kim

Adv. Mater. Ctr., Korea Institute of Industrial Technology, Incheon 406-840, Korea

1. 서 론

마그네슘(Mg)은 현재 구조재료로 사용되고 있는 금속 중 가장 낮은 밀도(1.74 g/cm³)를 나타내며 높은 비강도와 진동 감쇠능, 전자파 차폐성 등과 같은 우수한 고유특성들로 인해 차세대 친환경 하이브리드/연료전지 자동차 등의 수송기기 및 디지털 카메라, 노트북, 핸드폰과 같은 휴대용 전자·정보통신기기를 중심으로 그 활용범위가 점차 넓어질 것으로 전망되고 있다[1-3]. 현재까지 Mg 합금과 관련된 대부분의 연구는 (1) Mg의 결정구조(HCP)에 기인한 낮은 연성과 성형성을 개선하기 위한 합금조성, 미세조직 및 제조공정 개발[4-6]과 (2) Al과 같은 경쟁 경량구조재료보다 낮은 내열특성 및 강도수준의 향상[7-10]에 집중되어 왔으나, 이는 성형성, 내열 특성 및 강도수준의 향상을 통해 Mg의 적용분야 및 적용량을 확대·증가시키기 위함이다.

한편, 진동감쇠능의 경우 Mg의 다른 고유특성에 비해 상대적으로 관심을 끌지 못하고 있는데, 이는 아마도 상기 언급한 것과 같은 시급히 개선해야할 여러 특성에 비해 중요성이 떨어지고, Mg 합금 대부분이 우수한 진동감쇠능을 나타낸다는 인식에 기인한다고 판단된다. 하지만 AZ31, ZK60과 같은 소성가공용 Mg 합금이나 AZ91, AM60 등의 주조용 Mg 합금 같이 널리 사용되고 있는 상용합금들은 일반적으로 알려진 것과 달리 대부분이 진동감쇠능이 우수하지 않다[11]. 이는 첨가 원소인 Al, Zn 등이 고용되어 Mg 및 Mg 합금의 진동감쇠기구인 전위(dislocation)의 이동이 제약되기 때문이다. 따라서 Mg 합금의 최대 수요처가 주행 시 안전성 및 정음성이 요구되는 수송기기 분야와 외부충격으로부터 데이터 보호가 필수적인 휴대용 전자·정보통신기기라는 점을 고려할 때 높은 진동감쇠특성 또는 높은 충격완화 특성을 갖춘 Mg 신합금에 대한 연구개발은 Mg의 수요량 증가 및 효율성 극대화라는 측면에서 매우 중요한 것으로 판단된다. 일반적으로 금속재료는 진동감쇠능이 높을수록 강도가 낮은 경향을 보이므로[12], 진동감쇠능의 저하를 최소화하면서 기계적 특성을 최대한 향상시킬 수 있는 합금설계 및 제조 공정 개발이 필요하다.

현재 사용되고 있는 진동감쇠능 합금을 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에 나타난 것처럼 K1A (Mg-0.7%Zr)는 상용 합금 중 가장 우수한 진동감쇠능을 보이는 Mg 합금이지만 기계적 특성이 열악할 뿐 아니라 고용점인 Zr의 합금화가 어려워 사용이 제한적이며, 또한 Zr이 고가인 점도 상용화의 어렵게 한다. 이런 이유로 최근 Fig. 2에 나타난 것처럼 순 Mg에 Ni, Si, Ca 등을 첨가하여 진동감쇠능 Mg 합금을 개발하기 위한 연구가 진행되고 있으나 첨가원소에 따라 다음과 같은 문제점을 갖는다.

- Mg-Ni : Mg 부식 가속화, 고비용/고용점 원소.
- Mg-Si : 고비용/고용점 원소.
- Mg-Ca: Mg에 고용, 유동성 저하.

아직까지 국내에서는 진동감쇠능 Mg 합금에 대한 연구가 미비한 실정이므로 본고에서는 현재 국내외적으로 연구·개발 중인 진동감쇠능 Mg 합금에 대한 정리와 함께 다음과 같은

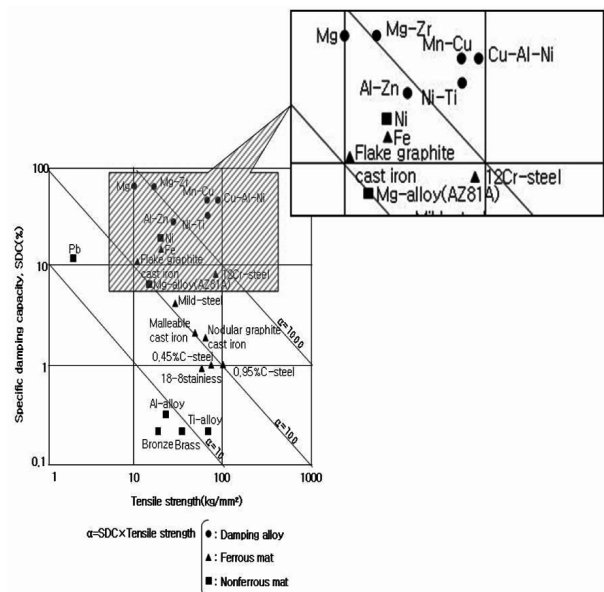


Fig. 1. Tensile properties and specific damping capacities of various alloys.

[†]E-mail : kpu033@kitech.re.kr

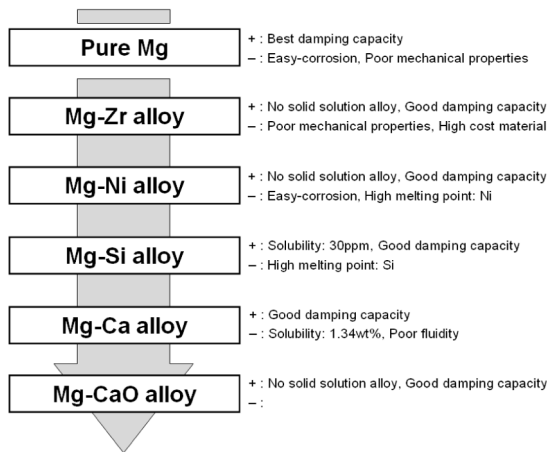


Fig. 2. Development trend of damping Mg alloys.

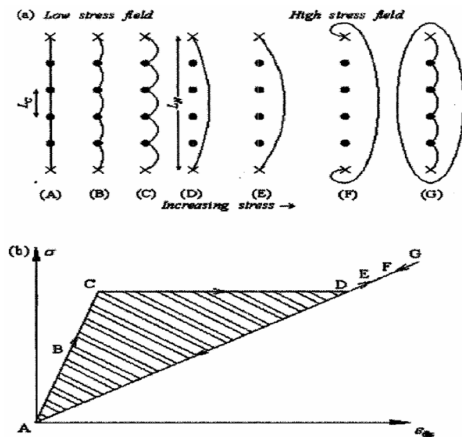


Fig. 3. Granato-Lücke model of dislocation damping mechanism [13-14].

Table 1. Comparison of the added elements on properties of damping Mg alloys.

	CaO	Zr	Ni	Si	Ca
1	○	○	○	○	○
2	○	×	×	×	×
3	○	×	×	×	○
4	○	×	×	×	○
5	○	×	×	×	○
6	○	-	-	-	×

- 1) Maintained Damping capacity.
- 2) Low-cost elements.
- 3) Easy-alloying.
- 4) Non-SF₆ process. (melting, casting, alloying)
- 5) Improved oxidation/flame resistance & high temperature property .
- 6) Improved recyclability.

장점을 갖는 CaO를 순 Mg에 첨가하였다. 또한 Table 1.에는 첨가원소에 따른 진동감쇠능 Mg 합금을 비교하여 나타내었다.

- 1) 진동감쇠능 유지.
- 2) 저렴한 가격.
- 3) 합금화 용이성.
- 4) 보호가스(SF₆) 무사용. (용해, 주조, 합금화 시)
- 5) 제품의 산화/발화 및 고온특성 향상.
- 6) 향상된 재활용성.

2. Mg 합금의 진동감쇠능 기구

재료가 갖는 고유의 기계적 감쇠능, 즉 내부마찰(internal friction)은 재료의 내부에서 진동의 기계적 에너지를 열에너지로 전환시키는 능력으로 정의될 수 있으며, 진동감쇠능 기구는 금속의 내부에 존재하는 결함이 외부응력에 의하여 가역적 혹은 비가역적으로 이동하면서 발생하는 이력손실(hysteresis loss)에 기인한다. 진동감쇠능 기구는 에너지를 변환시키는 방법에 따라 동적이력기구(dynamic hysteresis mechanism)와 정적이력기구(dynamic hysteresis mechanism)로 구분할 수 있다.

동적이력기구는 외부응력에 의한 침입형 불순물 원자들의 재배열 혹은 규칙화에 의하여 발생하며, 이로 인한 진동감쇠능은 원자의 확산속도와 밀접한 관계가 있는 온도에 의존한다. 정적이력기구는 탄성변형영역에서의 미소 소성변형과 관련되며, 진동감쇠능은 가해진 진폭에 크게 의존하고 주파수의존성이 작아 공업적으로 응용시 매우 유용하다. 현재까지 상용화된 진동감쇠능 합금은 대부분이 정적이력기구에 의해 감쇠효과를 나타내며, 순 Mg 또는 Mg-Zr 합금의 높은 진동감쇠능은 정적이력기구 중 하나인 전위(dislocation)형 기구에 의존하는 것으로 알려져 있다[12]. 전위형 감쇠능기구는 Granato와 Lücke에 의해 Fig. 3과 같이 모델화되었다[13-14]. 응력이 없는 상태에서 전위선은 강한 고착점과 약간의 약한 고착점으로 고정되어 있으며, 각각의 길이는 L_n과 L_c로 표시된다. 약한 외부응력이 가해지면 ("B" 상태), 약한 고착점 사이의 전위루프(L_c)는 활처럼 휘어지고 전위선을 이탈시킬 임계응력에 도달할 때까지 이러한 현상은 계속된다. 일단 외부응력이 전위선의 이탈응력(breakaway stress)에 도달하면 응력의 증가 없이 순간적으로 큰 변형량이 나타나게 된다("C-D" 상태). 이와 같은 과정에 의해 발생하는 에너지 손실(Fig. 3의 빗금 부분)에 의해 높은 진동감쇠능이 나타나게 되며, 이 이론에 의하면 진폭에 의존하는 전위형 진동감쇠능기구에 의한 대수감쇠율(δ_H)은 다음 식과 같이 나타낼 수 있다[13, 14].

$$\delta_H = \frac{C_1}{\epsilon} \exp\left(-\frac{C_2}{\epsilon}\right) \quad (1)$$

$$C_1 = \frac{\rho F_B L_N^3}{6bEL_c} \quad (2)$$

$$C_2 = \frac{\kappa b \eta}{L_c} \quad (3)$$

여기서 ε은 변형진폭, ρ는 전위밀도, F_B는 전위선과 약한 고착점 사이의 결합력, E는 탄성계수, b는 버거스벡터의 크기, K는 상수, 그리고 η는 용질 및 용매원자의 크기 비율이다. 식 (1)에 의하면 전위형 감쇠능기구에 의한 경우 ln(δ_H·ε)과 1/ε는 직선관계를 나타내야 하며 이때 기울기는 -C₂에 해당한다.

3. 진동감쇠능 Mg 합금의 적용 및 개발

현재 진동감쇠능 합금은 유도미사일의 제어반이나 정밀기기의 발사 시 발생하는 심한 충격을 줄여주거나, 자동차 엔진룸의 소음이 운전실에 전달되지 않도록 하는 것과 또한 잠수함이나 어뢰의 스크류 등에 이용해 적의 소나 등에 잡히는 것을 방지한다. 또한 터빈블레이드 등에 이용해 재료의 피로 수명을 늘릴 목적으로 사용되고 있다. 진동감쇠능 합금의 용도를 구체적인 산업분야별로 나누어 보면 우주항공기 분야에서는 로켓트, 미사일, 제트기 등에 사용되고 있는 제어반, 자이로콘퍼스 등의 정밀기기 및 엔진커버, 터빈 블레이드 등의 엔진관련부품에 사용되며, 수송기분야에서는 자동차 차체, 디스크브레이크, 변속장치, 에어클리너, 오일팬, 철도의 차륜, 레일, 선박의 스크류와 침실 바닥/벽 등에 사용되며, 가전분야에서는 에어컨, 냉장고, 세탁기, 변압기의 방음커버, 오디오 스피커부품 등에 사용된다. 그러나 진동감쇠능 Mg 합금은 기계적 특성이 열악하여 적용분야가 매우 제한적으로 현재 진동테이블, 미사일 유도시스템 및 레코딩 장비 등에 소량 적용되고 있다.

4. 진동감쇠능 마그네슘합금의 개발 및 연구동향

4.1 Mg-Zr 합금

현재 사용되고 있는 진동감쇠능 Mg-Zr 합금은 영국의 Magnesium Elektron Ltd. (MEL)에서 생산하고 있는 K1A(Mg-0.7%Zr, 상품명: Elektron ZA) 주조용 합금으로, 현재 진동테이블, 미사일 유도시스템 및 레코딩 장비 등에 소량 적용되고 있지만 항복강도 및 인장강도의 수준이 각각 48 MPa, 170 MPa로 기계적 특성이 열악하여 적용분야가 매우 제한적이다 [11]. 또한 Mg-Zr 합금은 고용점인 Zr의 합금화가 어려워 사용이 제한적이며, Zr이 고가인 점도 상용화의 어렵게 한다.

4.2 최근 연구 동향

진동감쇠능 특성은 우수하나 기계적 특성이 열악한 Mg와 Mg-Zr 합금을 대체하기위하여 최근 순 Mg에 Ni, Si, Ca, CaO 등을 첨가하여 진동감쇠능 Mg 합금을 개발하기 위한 연구가 진행되고 있다.

4.2.1 Mg-Ni 합금

Mg-Ni 합금의 진동감쇠능은 DMA(Dynamic Mechanical Analysis)를 이용하여 측정하였으며 실험 조건은 변형진폭(ϵ)이 4×10^{-5} , 진동주파수(f)는 1Hz이며 온도의 범위는 25~400 °C 까지 가열속도를 5 °C/min로 하여 측정하였다. Mg-Ni 합금은 Ni의 고용이 매우 적어서 상온에서 우수한 진동감쇠능을 나타내었다[15, 16]. 그러나 Fig. 4은 순 Mg와 Mg-Ni 합금의 진동감쇠능을 상온에서 비교한 것으로 Ni의 첨가량이 증가할수록 Mg-Ni 합금의 진동감쇠능은 현저히 감소하는 것을 보이고 있다[16]. 이는 첨가원소인 Ni가 고용되어 진동감쇠기구인 전위의 이동이 제약을 받기 때문이다. 또한 Ni는 Fe, Cu등과 함께 Mg의 부식을 가속시키는 원소[17]로 사용이 제한적인 뿐 아니라 Zr과 마찬가지로 Ni도 고용점 원소로 합금화가 어렵다는 것도 문제점으로 작용하고 있다.

4.2.2 Mg-Si 합금

Mg-Si 합금의 진동감쇠능은 DMA를 이용하여 측정하였으며 실험 조건은 변형진폭(ϵ)이 4×10^{-5} , 진동주파수(f)는 1Hz이며 온도의 범위는 -100~400 °C까지 가열속도를 5 °C/min로 하여 측정하였다. Mg 합금의 내열특성을 개선하기 위해 첨가된 Si는 고용이 적어서 우수한 진동감쇠능을 보였으나[18] Si의 첨가량에 따른 Mg-Si 합금의 진동감쇠능을 보여주는 Fig. 5를 보면 Mg-Si 합금도 Si의 증가에 따라 진동감쇠능이 감소하는 것을 보이고 있다[19]. 이는 Mg-Ni 합금과 마찬가지로 첨가된 소인 Si가 고용되어 진동감쇠기구인 전위의 이동이 제약을 받기 때문이다. 그러나 Mg-Si 합금에 첨가된 Si가 부식에 영향을 받지 않는 원소[17]로서 내식성이 안 좋은 Mg-Ni 합금을 대체할 수 있을 것으로 보인다.

4.2.3 Mg-Ca 합금

1990년대 초 Sakamoto 등에 의해 용탕의 발화를 억제하기 위한 기초적인 연구가 시작된[20] Ca는 Mg 용탕에 첨가하게 되면 용탕의 표면에 MgO, CaO 피막을 형성하여 발화현상을 억제할 뿐 아니라 첨가량의 증가에 따라 발화온도를 상승시키는 이유로 Mg 합금에 있어서 중요한 원소로 여겨지고 있다. Mg-Ca 합금의 진동감쇠능 또한 DMA를 이용하여 측정하였으며 실험 조건은 변형진폭(ϵ)이 8×10^{-5} , 진동주파수(f)는 1Hz이며 온도의 범위는 25~500 °C까지 가열속도를 5 °C/min로 하

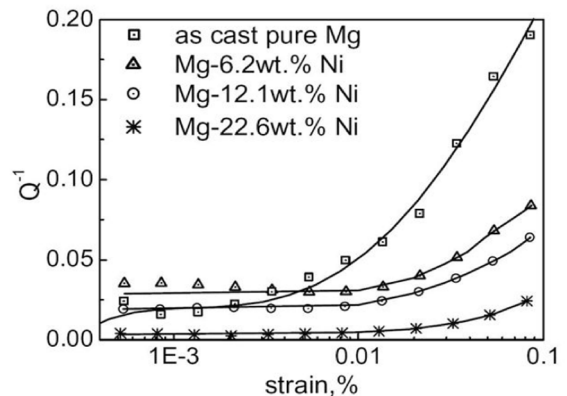


Fig. 4. Strain amplitude dependence of damping capacities at room temperature with $f = 1$ Hz for pure Mg and Mg-Ni alloys[16].

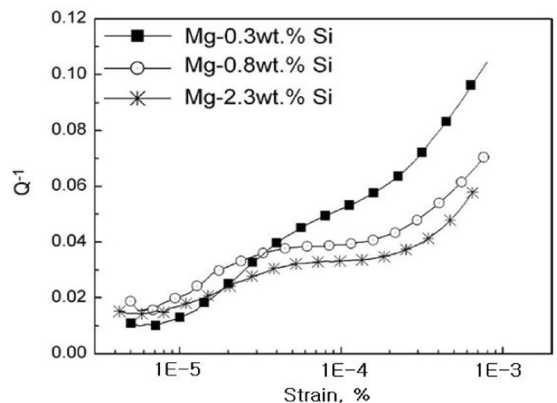


Fig. 5. Strain amplitude dependence of damping capacities at room temperature with $f = 1$ Hz for Mg-Si alloys[19].

여 측정하였다. Fig. 6에 나타난 것처럼 Mg-Ca 합금도 Mg-Ni, Mg-Si 합금처럼 Ca의 첨가량이 증가할수록 진동감쇠능이 감소하는데 이는 Ca가 Mg 내에 고용되어 진동감쇠능 기구인 전위의 이동을 방해하여 진동감쇠능을 감소시킬 뿐 아니라 유동성 저하 및 열간균열을 야기하는 것으로 나타났다[21].

4.2.4 Mg-CaO 합금

본 연구팀은 Mg 용탕의 발화 억제와 Ca의 문제점인 유동성 저하, 열간 균열 등을 방지할 목적으로 Ca 산화물인 CaO를 첨가하여 연구를 진행한 결과 CaO는 Mg 내에 고용이 되지 않을 뿐만 아니라 Ca보다 가격이 저렴하며, 소량의 첨가만으로도 발화 억제가 가능하며 Mg의 고유 특성 변화가 적고 주조 작업 시 보호가스인 SF₆를 사용하지 않아도 되었다[22-26].

이런 결과들 중 Mg의 고유 특성의 변화가 적다는 것에 주목하여 순 Mg에 CaO를 첨가하여 진동감쇠능은 유지하면서 기계적 특성을 개선한 진동감쇠능 Mg합금을 제조하고자 하였다.

Fig. 7은 Mg-CaO 합금과 순 Mg, Mg-Zr 합금의 SDC(specific damping capacity)를 비교하여 나타내었다. Mg-CaO 합금의 SDC는 Mg-Zr 합금과 순 Mg 합금과 비슷하게 나타났다. 이는 앞에서 언급한 것처럼 Mg 용탕 내에 첨가된 Ca가 고용되지 않아 Mg의 진동감쇠능기구인 전위의 이동에 영향을 미치지 않았기 때문이다.

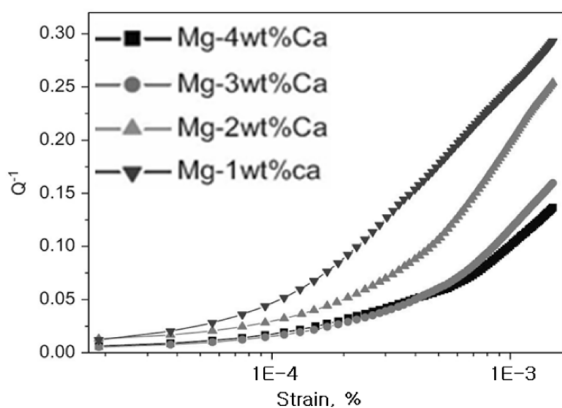


Fig. 6. Strain amplitude dependence of damping capacities at room temperature with $f = 1$ Hz for Mg-Ca alloys[21].

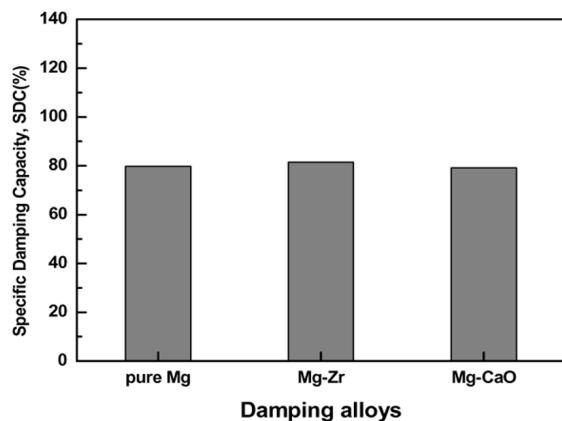


Fig. 7. Tensile strength and specific damping capacities of pure Mg, Mg-Zr and Mg-CaO alloy.

5. 요약

현재 사용되고 있는 진동감쇠능 Mg-Zr 합금인 KIA는 우수한 진동감쇠능을 갖으나 열악한 기계적 특성과 Zr이 고가이면서 고용점 원소로 합금화가 어렵다는 문제점 때문에 진동테이블, 미사일 유도시스템 및 레코딩 장비 등에 소량만 적용되고 있다. Mg-Ni 합금의 경우 Ni가 Mg 용탕 내에 고용되지 않아 우수한 진동감쇠능을 갖으나 Fe, Cu등과 함께 Mg의 부식을 가속시키는 원소로 사용이 제한적일 뿐 아니라 Zr과 마찬가지로 Ni도 고용점 원소로 합금화가 어렵다는 것도 문제점으로 작용하고 있다. Mg-Si 합금의 경우 Si이 극소량만 고용되어 우수한 진동감쇠능을 보이며 Ni과 달리 부식에 영향을 받지 않는 원소이지만 Zr, Ni와 마찬가지로 고가이면서 고용점 원소로 합금화가 어렵다는 문제점이 있다. Mg 용탕에 첨가하게 되면 용탕의 표면에 MgO, CaO 피막을 형성하여 발화현상을 억제할 뿐 아니라 첨가량의 증가에 따라 발화온도를 상승시키는 Ca의 경우 Mg 내에 고용되어 진동감쇠능을 감소시킬 뿐 아니라 유동성 저하 및 열간균열을 야기하는 것으로 나타났다. 그러나 CaO의 경우 Mg내에 고용되지 않고, 가격이 저렴하며 Mg 고유 특성의 변화가 적다. 또한 Ca와 같이 Mg 용탕의 발화를 억제하여 보호가스인 SF₆를 사용하지 않아도 된다.

이런 다양한 장점을 갖는 CaO를 첨가한 Mg합금이 진동감쇠능을 유지하면서 기계적 특성이 향상된다면 주형 시 안전성 및 정밀성이 요구되는 수송기기 분야와 외부충격으로부터 데이터 보호가 필수적인 휴대용 전자정보통신기기 분야에서 적용이 증가할 전망이며 이에 따라 이 분야에 대한 지속적인 연구와 투자가 이루어져야 할 것이다.

참고 문헌

- [1] S. Das: JOM, "Magnesium for automotive applications: Primary production cost assessment", 55 (2003) 22-26.
- [2] B. L. Mordike and T. Ebert: Mater. Sci. Eng. A, "Magnesium Properties-applications-potential", A302 (2001) 37-45.
- [3] Y. Kojima, T. Aizawa, S. Kamado and K. Higashi: Mater. Sci. Forum, "Progressive steps in the platform science and technology for advanced magnesium alloys", 419-422 (2003) 3.
- [4] J. Koike, T. Kobayashi, T. Mukai, H. Watanabe, M. Suzuki, K. Maruyama and K. Higashi: Acta Mater., "The Activity of Non-Basal Slip Systems and Dynamic Recovery at Room Temperature in Fine-Grained AZ31B Magnesium Alloys", 51 (2003) 2055-2065.
- [5] W. J. Kim, C. W. Ahn, Y. S. Kim and S. I. Hong: Scripta Mater., "Mechanical Properties and Microstructures of an AZ61 Mg Alloy Produced by Equal Channel Angular Pressing", 47 (2002) 39-44.
- [6] A. Yamashita, Z. Horita and T. G. Langdon: Mater. Sci. Eng., "Improving the mechanical properties of magnesium and a magnesium alloy through severe plastic deformation", A300 (2001) 142-147.
- [7] A. A. Luo: Inter. Mater. Rev., "Recent magnesium alloy development for elevated temperature applications", 49 (2004) 13-30.
- [8] M. O. Pekguleryuz and E. Baril: Mater. Trans. "Creep resistant magnesium diecasting alloys based on alkaline earth

- elements", 42 (2001) 1258-1267.
- [9] A. A. Luo, M.P. Balogh and B. R. Powell: Metall. Mater. Trans. A, "Creep and microstructure of magnesium-aluminum-calcium based alloys", 33A (2002) 567-574.
- [10] B. Jing, S. Yangshan, X. Shan, X. Feng and Z. Tianbai: Mater. Sci. Eng. A, "Microstructure and tensile creep behavior of Mg - 4Al based magnesium alloys with alkaline-earth elements Sr and Ca additions", A419 (2006) 181-188.
- [11] Elektron ZA Datasheet No. 462 Magnesium Elektron Ltd.
- [12] K. Sugimoto: Men. Inst. Sci. Indu. Res., Osaka Univ., 35 (1978) 31.
- [13] A. Granato and K. Lcke: J. Appl. Phys., "Theory of Mechanical Damping Due to Dislocations", 27 (1956) 583-593.
- [14] A. Granato and K. Lcke: J. Appl. Phys., "Application of Dislocation Theory to Internal Friction Phenomena at High Frequencies", 27 (1956) 789-805.
- [15] K. Sugimoto, K. Niiya, T. Okamoto and K. Kishitake, Trans. JIM, "A study of damping capacity in magnesium alloys", 18 (1977) 277-288.
- [16] X. S. Hu, Y. K. Zhang, M. Y. Zheng and K. Wu: Scripta Mater., 'A study of damping capacities in pure Mg and Mg - Ni alloys", 52 (2005) 1141-1145.
- [17] G. L. Makar and J. Kruger: Int. Mater. Rev. "Corrosion of magnesium", 38 (1993) 138-153.
- [18] C. Mayencourt and R. Schaller: Phys. Stat. Sol. (a), "Development of a high-damping composite: Mg₂Si/Mg", 163 (1997) 357-368.
- [19] X. S. Hu, K. Wu, M. Y. Zheng, W. M. Gan and X. J. Wang: Mater. Sci. Eng. A, "Low frequency damping capacities and mechanical properties of Mg - Si alloys" 452-453 (2007) 374-379
- [20] M. Sakamoto, S. Akiyama, T. Hagio and K. Ogi: J. Jpn. Foundry Eng. Soc., "Control of Oxidation Surface Film and Suppression of Ignition of Molten Mg-Ca Alloy by Ca Addition", 69 (1997) 227-233.
- [21] D. Wan, J. Wang, L. Lin, Z. Feng and G. Yang: Phys. B, " Damping properties of Mg - Ca binary alloys", 403 (2008) 2438-2442.
- [22] J. K. Lee et al.: Magnesium Technology 2006, "Development of CaO added wrought Mg alloy for creaner production", (2006) 185-189.
- [23] S. K. Kim : Magnesium Technology 2006, "Effect of alkaline earth metal oxides on magnesium alloys", (2006) 517-521.
- [24] S. K. Kim et al. : Proc. Magnesium Technology 2005, "The behavior of CaO in Mg alloys", (2005) 285-289.
- [25] S. H. Ha et al. : J. Kor. Foundrymen's Soc., "Effect of CaO and Ca addition on Microstructure and Ignition Resistance of Pure Mg", 26 (2006) 146-151.
- [26] S. H. Ha et al. : Rare Metals, "Behavior of CaO in pure Mg", 25 (2006) 150-154.