

Zn-15%Al 합금의 가공연화 거동

전중환[†] · 성기덕 · 김정민 · 김기태 · 정운재
한국생산기술연구원 신소재본부 경량소재팀

Work Softening Behavior of Zn-15%Al alloy

Joong-Hwan Jun, Ki-Duk Seong, Jeong-Min Kim, Ki-Tae Kim and Woon-Jae Jung

Light Materials Team, Advanced Materials R&D Center,

Korea Institute of Industrial Technology, 994-32 Dongchun-dong, Yeonsu-gu, Incheon 406-130, Korea

Abstract Effect of cold rolling on microstructural changes has been investigated for a Zn-15%Al alloy to elucidate the reason for its work softening behavior. Fully annealed microstructure of the Zn-15%Al alloy is characterized by η grains and $(\eta+\alpha)$ lamellar colonies, where η and α are Zn-rich HCP and Al-rich FCC phases, respectively. The hardness decreases continuously with increasing cold rolling degree, exhibiting work softening behavior. It is revealed that during the cold rolling, $(\eta+\alpha)$ lamellar colonies gradually change into equiaxed η and α grains due to dynamic recrystallization at room temperature, while pre-existing η grains are only deformed without recrystallization. Furthermore, cold rolling causes the precipitation of dissolved Al solutes in η grains. In view of these results, change of $(\eta+\alpha)$ phases from lamellar to equiaxed morphology, which results in structural softness and increase in equiaxed η/α grain boundaries with higher mobility, and deterioration of solution hardening by precipitation of Al solutes from η grains, are thought to contribute to the work softening of Zn-15%Al alloy.

(Received 15 November 2004; accepted 17 December 2004)

Key words: Zn-15%Al alloy, Work softening, Microstructure, η phase, $(\eta+\alpha)$ lamellar colonies, Dynamic recrystallization

1. 서 론

순 Zn나 Zn-rich Zn-Al 합금은 강 구조물이나 철 골 콘크리트 빌딩의 부식을 방지하는 열용사코팅(thermal spray coating)재로 널리 사용되고 있다 [1]. 열용사코팅은 활성 갈바닉 방식 혹은 음극 방식의 원리에 의해 부식을 억제하는데, Zn-Al 합금코팅의 내식성은 Al 함량이 증가할수록 향상되며 Al 함량이 15%일 때 가장 우수하다[1]. Zn-Al 합금은 선재의 형태로 용사건 내부에 주입되는데, 이 때 합금선은 140~170MPa 수준의 인장강도를 가져야 한다. 그 이유는 합금선의 강도가 이보다 낮으면 주입 중에 끊어지는 일이 발생하게 되며, 반대로 강도가 이보다 높으면 용사건 내부로의 주입이 원활하지 않기 때문이다. 용사용 Zn-Al 합금선은 열간압연, 열간압출 및 냉간신선의 연속공정에 의해 제조되는데, 흥미로운 사실은 공정이 진행되면서 합금선의 직경이 감소할수록 강도가 낮아지는 가공연화(work

softening) 현상이 나타난다는 점이다. 따라서, Zn-Al 합금선 제조시 이러한 특성을 이용하여 직경을 감소 시킴과 동시에 강도수준을 적절히 제어하게 된다.

Zn-rich Zn-Al 합금의 가공연화 현상은 Yamamoto 등[2,3]이 1990년대 중반에 이미 보고한 바 있다. 그들은 Al 함량을 0~100%까지 변화시킨 Zn-Al 이원계 합금에서 냉간압연에 따른 경도변화를 조사한 결과, 아공석(hypo-eutectoid) 조성인 Zn-(5~18)%Al 합금과 공석(eutectoid) 조성인 Zn-22%Al 합금에서 가공도가 증가함에 따라 경도가 뚜렷하게 저하되는 결과를 얻었으며[2], 이 합금들에서 가공도가 증가할수록 전기저항이 낮아지는 점에 근거하여[3] 가공연화의 원인이 η 상(Zn-rich hcp)내에 과포화된 Al 용질원자들이 냉간압연 중 석출되고 이로 인해 η 상의 재결정온도가 낮아져서 가공 중 미세조직이 회복, 재결정되기 때문이라고 설명하였다. 하지만, 논문에 제시된 미세조직 자료가 미세한 재결정립이 부분적으로 관찰되는 저배율 광학현미경 조직

[†]E-mail : jhjun@kitech.re.kr

사진에 불과해 그들이 제안한 가공연화 기구를 뒷받침하기에 충분하지 않으며, 완전히 어닐링한 상태에서도 냉간가공에 따른 경도저하가 나타나기 때문에 결정립 미세화를 유발하는 재결정이 가공연화의 원인이라고 단정하기 어렵다. 또한, Zn-rich Zn-Al 합금은 Al 함량이 증가함에 따라 η 상 단상조직, η 상 결정립과 ($\eta+\alpha$)상 결정립(α 상은 Al-rich fcc)이 혼합된 가공 조직, η 상 결정립과 α 상 결정립으로 구성된 가공 조직 순으로 초기조직이 달라지는데[4], 이러한 초기조직의 차이를 전혀 고려하지 않고 Zn-Al 합금의 가공연화 현상을 단순히 η 상의 회복 및 재결정으로만 설명하는 것은 적절하지 않다고 생각된다.

본 연구에서는 용사용 합금선으로 널리 사용되고 있으며 가공 조직을 갖는 Zn-15%Al 합금의 가공연화 원인을 규명하고자 하였다. 이를 위하여, Zn-15%Al 합금을 제조한 후 완전히 어닐링한 상태를 초기조직으로 하여 냉간가공도 증가에 따른 경도저하를 미세조직의 변화와 연관지어 체계적으로 분석하였다.

2. 실험방법

99.995%의 Zn와 99.99%의 Al을 소정의 조성으로 평량한 후 전기저항로를 이용하여 대기 중 보호성 분위기하에서 용해한 후 급형에 주조하였다. 주조된 잉곳트를 350°C에서 12시간 동안 균질화처리한 후 적당한 크기의 각재로 절단한 다음 350°C에서 열간 압연하여 2~10 mm의 다양한 두께를 갖는 판재를 제조하였다. 열간압연한 판재를 다시 350°C에서 2시간 동안 어닐링한 후 공냉하였으며, 이 후 상온에서 냉간압연을 실시하여 두께감소율을 0~80%까지 다양하게 변화시킨 최종두께 2 mm의 Zn-15%Al 압연판재들을 제조하였다. 이로부터 조직관찰 및 경도 시험 등에 필요한 각종 시편들을 기계적 가공을 하여 제조하였다. 본 연구에서 사용한 Zn-15%Al 합금의 화학조성은 ICP로 분석하였으며, Table 1에 분석결과를 나타내었다.

Table 1. Chemical composition of experimental alloy

Alloy	Chemical composition (wt.%)			
	Al	Fe	Cu	Zn
Zn-15%Al	15.5	0.022	0.005	bal.

Zn-15%Al 합금의 경도는 상온에서 마이크로비커스 경도계(Matsuzawa MXT- α)를 이용하여 하중 100gf의 조건에서 총 10회 측정된 후 평균값을 도출하였다. 가공도에 따른 미세조직의 변화는 조직관찰용 시편을 0.1 μm 의 알루미늄 분말을 이용하여 기계연마한 후 40 g의 CrO_3 , 3 g의 Na_2SO_4 와 200 mL의 물을 혼합한 용액에서 에칭한 다음 광학현미경(Olympus CK-40M)과 주사전자현미경(FEI Sirion FESEM)으로 관찰하였으며, EDS를 이용한 화학조성 분석도 실시하였다.

3. 실험결과

Fig. 1은 350°C에서 2시간 동안 어닐링한 후 0~80%까지 냉간압연한 Zn-15%Al 합금의 경도변화를 두께감소율에 따라 나타낸 것이다. Yamamoto 등[2,3], Kurosawa 등[5]이나 Purcek 등[6]이 보고한 바와 같이 가공도가 증가함에 따라 경도가 감소하는 가공연화 거동을 본 연구에서도 확인하였으며, 냉간압연 전 92Hv인 Zn-15%Al 합금의 경도값은 가공도가 증가함에 따라 거의 직선적으로 감소하여 80% 가공 후에는 초기 대비 62% 수준인 57Hv까지 낮아졌다.

Fig. 2는 Zn-Al 이원계 합금의 상태도이다[4]. 가공 조직의 Zn-15%Al 합금은 고온에서 온도가 내려감에 따라 액상에서 먼저 고온상인 β 상(Zn-rich fcc)이 생성되고 잔류 액상이 ($\beta+\eta$)상으로 공정변태하며 이후 β 상이 ($\eta+\alpha$)상으로 공정변태하는 과정을 거치

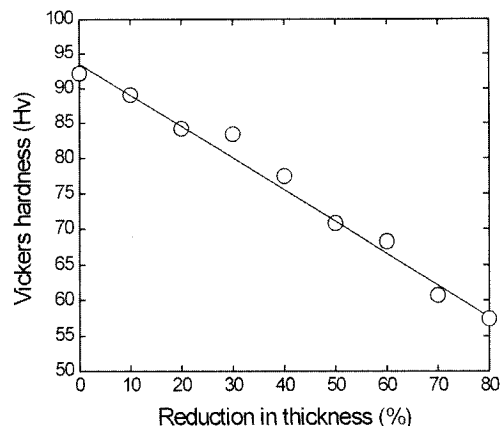


Fig. 1. Change in Vickers hardness with reduction in thickness for Zn-15%Al alloy.

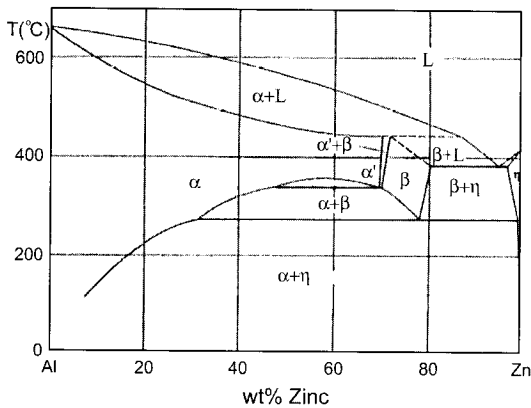


Fig. 2. Phase diagram of Zn-Al binary system[4].

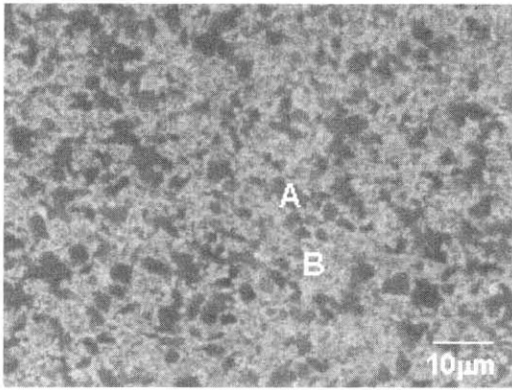


Fig. 3. Optical microstructure of Zn-15%Al alloy subjected to annealing at 350°C for 2 hours, followed by air cooling.

게 된다. Fig. 3은 350°C에서 2시간 동안 어닐링한 후 공냉한 Zn-15%Al 합금의 광학현미경 조직사진으로, 이 합금의 미세조직은 2~8 μm의 크기를 갖는 η상 결정립(A로 표시)과 층상(lamellar)구조인 (η+α)상 결정립(B로 표시)으로 구성됨을 확인할 수 있다.

냉간압연 중 나타나는 미세조직의 변화를 자세히 관찰하기 위해 각각 20, 40, 60, 80% 냉간압연한 Zn-15%Al 합금에서 압연방향과 수직인 단면의 미세조직을 주사전자현미경으로 관찰하였다. Fig. 4는 20% 냉간압연한 Zn-15%Al 합금의 주사전자현미경 조직사진으로, 가공에 의해 η상 결정립이 길게 변형되었으며, 화살표로 표시된 부분과 같이 (η+α) 층상조직 및 층상조직과 η상 결정립과의 계면에서 1 μm 이하의 미세한 등축형(equiaxed) 결정립들이 발견된다. 이러한

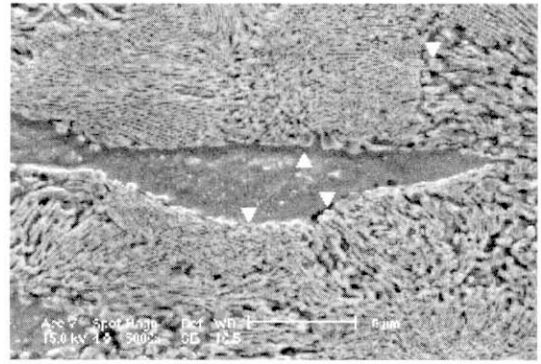


Fig. 4. Scanning electron microstructure of Zn-15%Al alloy subjected to 20% cold rolling.

등축형 결정립들은 냉간압연 중 동적재결정(dynamic recrystallization)에 의해 생성된 것으로, 특이한 점은 냉간가공 중 η상에서 재결정이 일어난다는 Yamamoto 등[2,3]의 주장과 달리 η상 결정립과 층상구조의 (η+α) 결정립이 혼합된 Zn-15%Al 합금에서는 상대적으로 불안정한 (η+α) 층상조직이나 층상조직과 η상 결정립과의 계면에서 동적재결정으로 인한 등축형의 η상과 α상 결정립이 생성된다는 사실이다. Fig. 5의 40% 냉간압연한 미세조직에서는, 20% 가공한 조직과 비교하여 (η+α) 층상조직 영역에서 재결정이 더욱 진행된 것을 확인할 수 있으며, 재결정립의 크기가 거의 일정한 것으로 보아 가공 중 기존에 생성되어 있던 재결정립의 성장은 거의 없는 것으로 판단된다. Fig. 6과 7은 각각 60, 80% 냉간압연한 후의 주사전자현미경 조직사진으로, 기존의 η상 결정립은 80% 냉간가공 후에도 재결정되지 않고 더욱 변형된 상태로 존재하며, 대부분의 (η+α) 층상조직이 등축형 재결정립으로 대체되면서 일부만이 남아 있는 것을 관찰할 수 있다. 재결정립의 크기가 너무 작아 EDS를 이용한 결정립 각각에 대한 조성분석 결과는 얻을 수 없었지만 Furukawa 등[7]이나 Tanaka 등[8]의 연구결과로 보아 Fig. 6-(b)와 Fig. 7-(b)의 고배율 조직사진에서 비교적 밝은 흰색을 띠고 있는 결정립들은 Al-rich α상, 진한 회색을 띠고 있는 결정립들은 Zn-rich η상으로 생각된다.

Fig. 8은 Zn-15%Al 합금에서 얻은 주사전자현미경 조직사진들을 영상분석기로 분석하여 η상 결정립, (η+α) 층상조직, 가공 중 동적재결정에 의해 생성된

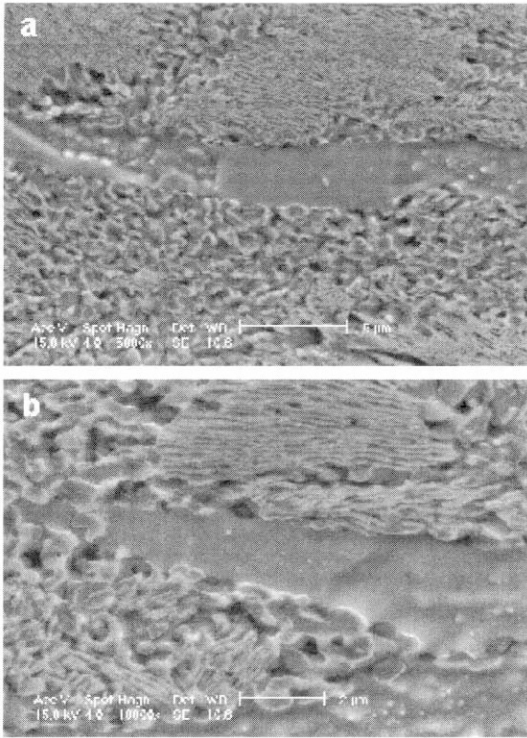


Fig. 5. Scanning electron microstructures of Zn-15%Al alloy subjected to 40% cold rolling.

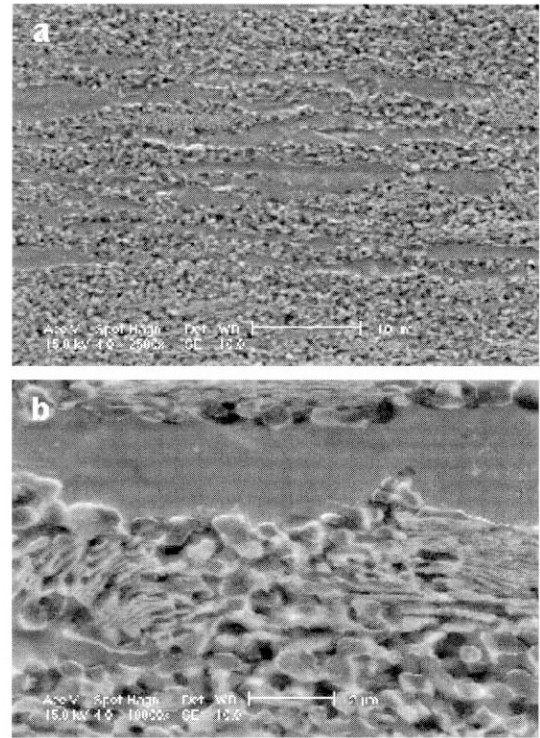


Fig. 6. Scanning electron microstructures of Zn-15%Al alloy subjected to 60% cold rolling.

등축형 ($\eta+\alpha$) 결정립의 부피분율을 두께감소율에 따라 정리한 결과이다. η 상 결정립은 가공도와 관계없이 거의 일정한 분율을 유지하고 있으며, ($\eta+\alpha$) 층상조직의 분율은 가공도가 증가함에 따라 지속적으로 감소하는 반면 등축형 재결정립은 가공도가 증가할수록 분율이 증가하고 있는 것으로 나타나 가공도가 증가할수록 ($\eta+\alpha$) 층상조직이 재결정에 의해 등축형의 ($\eta+\alpha$) 결정립으로 전환되는 경향을 잘 보여주고 있다.

Fig. 9는 η 상 결정립에서 가공도에 따른 Zn와 Al의 함량 변화를 EDS로 분석한 결과이다. 상기 설명한 바와 같이 Yamamoto 등[2,3]은 냉간압연 중 포화된 Al 용질원자가 η 상으로부터 석출되면서 회복, 재결정되는 것이 가공연화의 주요 원인이라고 보고했지만 Al의 석출과 관련된 미세조직 자료를 제시하지는 못했다. Fig. 4~7의 주사전자현미경 조직사진에서 변형된 η 상 결정립 내부를 자세히 살펴보면 입내 또는 입계부근에서 흰색의 Al 입자들이 석출된 것을 발견할 수 있다. 비록 가공도가 증가할수록 Al

석출물의 함량이 뚜렷하게 증가하는 양상은 찾아보기 어렵지만 가공도에 비례하여 η 상 결정립에서 Al 함량이 계속 감소하는 경향을 나타내는 Fig. 9의 결과로 보아 η 상 결정립에서 Al 용질원자의 석출은 가공 중 지속적으로 일어나는 것으로 판단된다.

4. 고 찰

본 연구를 통해서 얻은 가공도에 따른 Zn-15%Al 합금의 미세조직 변화를 분석한 결과, 이 합금과 같이 미세조직이 η 상 결정립과 층상조직의 ($\eta+\alpha$) 결정립으로 구성된 경우 가공에 의한 정도 저하는 Yamamoto 등[2,3]이 주장한 것과 같이 단순히 η 상의 회복 및 재결정에 의한 것이라기보다는 다음과 같은 요인들이 복합적으로 작용하여 발생한다고 생각된다.

(i) ($\eta+\alpha$) 층상조직으로부터 등축형 ($\eta+\alpha$) 결정립으로의 전환 : 미세조직이 층상조직 또는 등축형 결정립으로 구성되어 있는 경우 강도나 경도는 잘

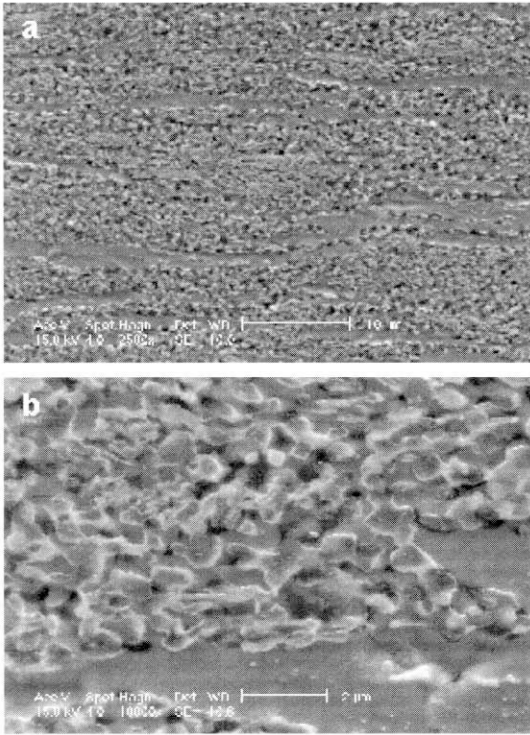


Fig. 7. Scanning electron microstructures of Zn-15%Al alloy subjected to 80% cold rolling.

알려진 바와 같이 Hall-Petch 관계[9,10]에 의해 다음과 같이 표시될 수 있다.

$$\sigma = \sigma_0 + k_y d^{-1/2} \quad (1)$$

$$\sigma = \sigma_0 + k_y S_o^{-1/2} \quad (2)$$

여기서, σ 는 응력, σ_0 는 마찰응력(friction stress), k_y 는 Hall-Petch parameter, d 는 등축형 결정립의 크기, 그리고 S_o 는 진층상간격(true interlamellar spacing)으로, 이 식들에 의하면 층상구조 또는 등축형 결정립으로 구성된 미세조직의 강도는 각각 층상간격과 결정립 크기에 의존하게 된다. 층상구조에서 층상간격은 수직 단면거리로 정의되는데[10], Fig. 4에서 가장 미세한 부분의(진층상간격에 가장 가까운) 결보기 층간거리를 영상분석기로 분석한 결과 약 0.1 μm 로 이는 등축형 재결정립의 크기가 대략 0.5~1 μm 인 것과 비교하면 1/5~1/10 수준에 불과한 것이다. 식 (1)은 원래 단상조직에 적용되기 때문

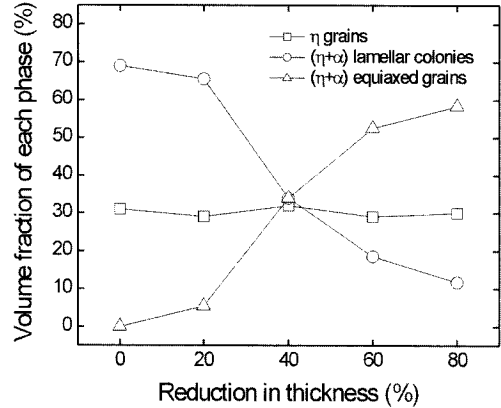


Fig. 8. Changes in volume fractions of η grains, (η+α) lamellar colonies and recrystallized (η+α) equiaxed grains with reduction in thickness for Zn-15%Al alloy.

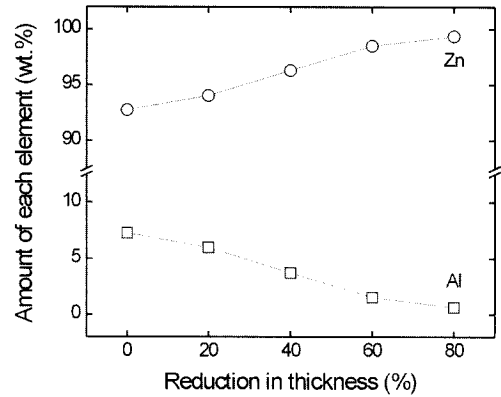


Fig. 9. Changes in amount of Zn and Al inside η grains with reduction in thickness for Zn-15%Al alloy.

에 η상과 α상이 혼재하는 Zn-15%Al 합금에 직접 적용하기는 어렵지만, 미세한 (η+α) 층상구조로부터 상대적으로 조대한 등축형 (η+α) 결정립으로의 구조적인 변화가 가공연화의 원인으로 작용할 수 있다고 판단된다.

(ii) 이동도(mobility)가 높은 등축형 결정립 계면의 증가 : Zn-Al 합금은 앞서 언급한 고내식 열용사코팅 이외에도 높은 진동감쇠능(damping capacity)과 상온 초소성(superplasticity)을 나타내는 것으로 잘 알려져 있다[11-14]. 진동감쇠능은 탄성응력 영역에서 계면(interface)의 가역적 이동에 의한 내부마찰(internal friction)에 의해 외부에서 가해진 충격에너지나 진동에너지를 소모하는 재료의 고유한 능력을 의미하며[15], 초소성은 결정립이 수 μm 혹은 그

이하로 매우 미세할 경우 결정립계 미끄러짐(grain boundary sliding) 혹은 상계면 미끄러짐(phase boundary sliding)에 의해 수백 % 이상의 높은 연신율이 나타나는 특징을 말한다[16]. 따라서, 이 2가지 특성은 모두 결정립계 또는 상계면의 이동도(mobility)에 크게 의존하는데 Zn-Al 합금은 이러한 계면의 이동도가 매우 높다. η 상과 α 상이 각각 층상조직과 등축형 결정립의 형태로 존재하는 Zn-Al 합금에서 상계면의 이동도를 비교한 Kurosawa 등[5]의 실험결과에 의하면, $(\eta+\alpha)$ 조직에서 상계면의 이동도는 층상구조인 경우보다는 등축형 결정립 형태를 가질 때 더욱 높은 것으로 확인되었다. 따라서, 냉간압연에 의해 $(\eta+\alpha)$ 조직이 층상구조에서 등축형 결정립으로 전환된다는 것은 이동도가 상대적으로 높은 계면의 비율이 증가하게 되는 것이므로 결과적으로 항복응력의 저하를 초래하게 된다고 할 수 있다.

(iii) Al 용질원자의 석출에 의한 η 상 결정립의 경도 저하 : Fig. 9로부터 가공도가 증가함에 따라 η 상 결정립으로부터 고용된 Al 용질원자가 지속적으로 석출되는 것을 확인하였다. 결정립이 미세하여 η 상 결정립의 경도를 별도로 측정할 수는 없었지만 Zn와 Al의 원자반경 차이(Zn: 0.133 nm, Al: 0.143 nm)를 고려하면 이러한 Al 용질원자의 석출은 η 상에서 Al에 의한 고용강화 효과를 낮춰 η 상의 경도를 저하시킬 것으로 예상된다.

5. 결 론

1. 350°C에서 2시간 동안 어닐링한 Zn-15%Al 합금을 80%까지 냉간압연하면서 경도를 측정한 결과, 가공도가 증가함에 따라 경도값이 92Hv에서부터 57Hv까지 거의 선형적으로 감소하는 경향을 보였다.

2. Zn-15%Al 합금은 2~8 μm 의 크기를 갖는 η 상 결정립들과 층상구조의 $(\eta+\alpha)$ 상 결정립들이 혼합된 미세조직을 나타내었다. 냉간압연 중 $(\eta+\alpha)$ 층상조직 및 층상조직과 η 상 결정립과의 계면에서 동적재결정에 의해 1 μm 이하의 크기를 갖는 미세한 등축형의 결정립들이 생성되었으며 가공량이 증가함에 따라 재결정립의 분율이 급격히 증가하였다. 반면, η 상 결정립은 가공 중 재결정되지 않았으며 길게 변형되는 양상만이 관찰되었다.

3. EDS 분석결과 가공도가 증가할수록 η 상 결정립에서 Al 함량이 지속적으로 감소하였다. 이는 가공이 진행됨에 따라 η 상 결정립에서 고용된 Al 용질원자의 석출이 지속적으로 일어남을 의미한다.

4. 냉간압연에 의한 Zn-15%Al 합금의 미세조직 변화를 분석한 결과, 동적재결정에 의한 $(\eta+\alpha)$ 층상조직으로부터 등축형 $(\eta+\alpha)$ 결정립으로의 전환, 상대적으로 이동도가 높은 등축형 $(\eta+\alpha)$ 상계면의 증가, 그리고 η 상 결정립으로부터 고용된 Al 용질원자의 석출에 의한 고용강화 효과의 감소 등이 복합적으로 작용하여 가공연화를 일으킨 것으로 생각된다.

참고문헌

1. M. Knepper and J. Priestersbach, Proc. ITSC Shanghai 1997 : Surface Engineering towards the 21th, edited by X. Binishi et al., China Machine Press, 1997, p. 384.
2. S. Yamamoto, T. Sakaguchi and T. Uda, J. Japan Inst. Met., 3 (1996) 247.
3. S. Yamamoto, T. Uda and J. Imahori, J. Japan Inst. Met., 3 (1996) 254.
4. Y. H. Zhu, H. C. Man and W. B. Lee, Mater. Sci. Eng. A, A268 (1999) 147.
5. T. Kurosawa, T. Otani and K. Hoshino, J. de Physique IV, 6 (1996) C8-309.
6. G. Purcek, B. S. Altan, I. Miskioglu and P. H. Ooi, J. Mater. Proc. Tech., 148 (2004) 279.
7. M. Furukawa, Y. Ma, Z. Horita, M. Nemoto, R. Z. Valiev and T. G. Langdon, Mater. Sci. Eng. A, A241 (1998) 122.
8. T. Tanaka, K. Makii, A. Kushibe, M. Kohzu and K. Higashi, Scripta Mater., 49 (2003) 361.
9. E. O. Hall, Proc. Phys. Soc., B64 (1951) 747.
10. N. J. Petch, J. Iron Steel Inst., 174 (1953) 25.
11. Z. Ma, F. Han, J. Wei and J. Gao, Metall. Mater. Trans. A, 32A (2001) 2657.
12. I. G. Ritchie, Z. L. Pan and F. E. Goodman, Metall. Trans. A, 22A (1991) 617.
13. P. Yavari and T. G. Langdon, Mater. Sci. Eng., 57 (1983) 55.
14. P. Shariat, R. B. Vastava and T. G. Langdon, Acta Metall., 30 (1982) 285.
15. I. G. Ritchie and Z. L. Pan, Metall. Trans. A, 22A (1991) 607.
16. K. A. Padmanabhan and G. J. Davies : Superplasticity, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, (1980) 1.