

技術報告

알루미늄의 비부식성 플럭스 브레이징

— 일본의 브레이징 기술과 동향(3)

鄭在弼* · 竹本 正** · 姜春植***

Non-corrosive Flux Brazing of Aluminum

— Brazing Technology and Trend in Japan(3)

J. P. Jung*, T. Takemoto** and C. S. Kang***

5.3 비부식성 플럭스 브레이징법

5.3.1 비부식성 플럭스법의 특징

비부식성 플럭스법(Non-Corrosive Flux Brazing)은 NB법 혹은 Nocolock법(A1kan사의 상표명)으로도 불리는 것으로(이하 NB법으로 칭함), 캐나다의 A1kan사에서 처음으로 개발하였다^{74, 75)}. 그러나 Nocolock법을 실용적으로 응용한 것은 일본의 열교환기 메이커들로, 1983년경 부터 양산하기 시작하였다.

NB법은, 기존의 염화물계 플럭스를 사용하는爐 브레이징법(약칭 FB법)의 단점, 즉, FB법의 염화물계 플럭스는 흡습성이 있고, 플럭스 잔사에 의해 제품이 부식되는 점을 해결하기 위해 개발되었다. NB법에 사용되는 플럭스는 불화물계로서, AlF_3 와 KF 를 '용융-냉각-분쇄'시켜 만든 $KAlF_3$ 에 불순물 수준의 K_2AlF_6 를 첨가한 것으로 K_3AlF_6 와 $KAlF_4$ 의 공정성분으로 이루어져 있다(그림30 참조)⁷⁶⁾. 브레이징의 분위기로는 불활성가스(공업적으로는 질소가스)를 사용한다.

NB법의 장단점은 다음과 같다.

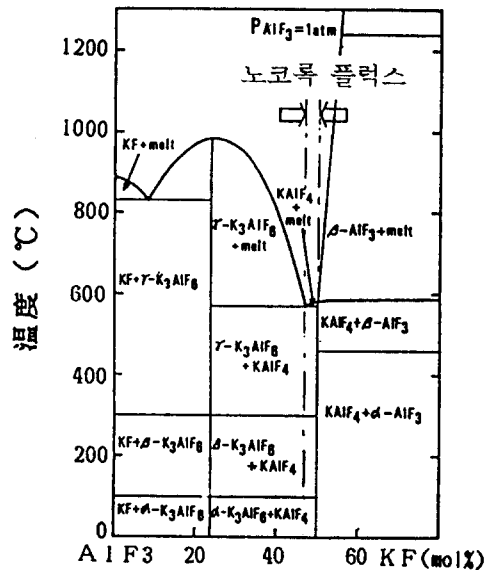


그림 30 AlF_3 - KF 상태도상에서의 노코록 플럭스

<장점>

- 1) 플럭스 잔사에 의해 제품의 부식이 없으며, 플럭스 잔사의 제거가 불필요^{74, 77, 78)}
- 2) 산소농도와 노점이 낮은 분위기 중에서, 플럭스의 미량사용으로 브레이징이 가능하여 잔사가

* 정희원, 한국기계연구원 용접연구부
現, 大阪大學 溶接工學研究所 客員研究員

** 비희원, 大阪大學 溶接工學研究所

*** 정희원, 서울대학교 금속공학과

적고, 세정공정없이 도장처리 가능

- 3) 플럭스의 사용량이 FB법의 1/10 정도
- 4) 사용되는 질소는 그다지 고순도를 필요치 않음(산소 1000ppm이하, 수분 80ppm 이하)

<단점>

1) 마그네슘(Mg) 함유 알루미늄 합금의 브레이징성이 나쁨. 그 원인은 플럭스 중의 F와 모재중의 Mg가 반응하여, $KMgF_2$ 와 K_2AlF_6 가 생성되는데, 이것이 브레이징성을 열화시킴^{78, 80)}.

2) 브레이징 중 K_2AlF_6 의 일부가 증발, 분위기중의 산소와 반응하여 미량의 HF 가스가 발생함. 보통의 경우 질소가스와 함께 배기시키고 있으나, 환경규제가 엄격한 곳에서는 이에 대한 대책이 필요함.

그러나, NB법은 단점보다는 장점이 많기 때문에, 현재 일본의 라디에이터, 히터, 콘덴서, evaporator 등 열교환기 브레이징 생산량의 1/3 이상에 적용되고 있다³⁰⁾. NB법은 금후에도 일본의 알루미늄 열교환기 브레이징법에서 중요한 위치를 점할 것으로 보인다.

5.3.2 플럭스와 그 개선 동향

NB법에서 사용되는 브레이징 플럭스의 용점은 약 560C로서 브레이징 온도에서 충분한 활성을 갖는다. 브레이징시 용융된 플럭스에 의해 산화 피막이 파괴되어 납재가 wetting되나^{74, 77, 78)}, 상세한 접합기구는 아직 불명확하다. 플럭스의 통상의 사용 방법은, 플럭스를 물 혹은 알콜등에 희석시켜, 플럭스 농도 3-15 mass% 정도의 slurry 상태로 해서 분무 혹은 침적법에 의해 브레이징할 제품에도포한다. 플럭스의 固形分 사용량은 알루미늄 열교환기 1m²당 3-10g 정도이다. 질소가스 분위기하에서, 노점과 산소농도가 낮을수록 브레이징 결과가 좋고 플럭스 사용량도 적어진다. 예로써, 노점 -40~-45°C, 산소농도 10-1000 ppm 정도라면 플럭스 농도 5%에서 양호한 브레이징 결과를 얻을 수 있다.

NB법에 사용되는 플럭스의 특성은 다음과 같다.

- 1) 고상선 온도 562°C, 액상선 온도 570-590°C
- 2) 흡습성이 없어 수분과 반응하지 않음
- 3) 브레이징 온도 이하에서는 불활성이어서, 용융 알루미늄 및 용고된 알루미늄 어느 쪽과도 반

응하지 않음

4) 브레이징 온도 부근에서는 알루미늄 산화피막을 녹이거나 파괴함.

5) 브레이징 후에는 물에 불용성인 잔사를 남김 한편, 제품에 영향을 미치는 플럭스 잔사의 특징은 다음과 같다.

- 1) 흡습성이 없음
- 2) 수용매 중에서 加水분해되지 않음
- 3) 물 및 기름에 wetting성을 가짐
- 4) 가열, 냉각 및 건조, 습윤을 반복해도 균열이 발생되지 않고 내구성이 우수함
- 5) 부식성이 없으며, 오히려 부식제어 효과가 있음

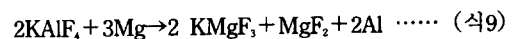
6) 브레이징후 제품 표면에 균일한 얇은 피막을 형성하며, 그 표면은 미세한 요철을 가짐

NB법용 플럭스에 대한 성능 개선은 꾸준히 진행되고 있으며, 그 방향은 다음과 같다.

최근, K_2AlF_6 가 고온고습하에서 $K_2AlF_6 \cdot H_2O$ 로 변화되는 것을 이용하여, $KAlF_4 + K_2AlF_6 \cdot H_2O$ 플럭스에 의한 브레이징성이 검토되었다^{16, 26)}. 이 플럭스로는 $KAlF_4 + 20 \sim 60\% K_2AlF_6 \cdot H_2O$ (그 중에서도 30%가 최적)에서 양호한 브레이징 결과를 얻는다⁸⁰⁾.

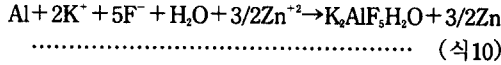
로내에서 $K_2AlF_6 + KAlF_4$ 플럭스를 가열하여 증발시키는 氣化 플럭스법에 의해 브레이징이 가능하다는 보고도 있다⁸²⁾. 이 방법은 잔류 플럭스량이 극히 적기 때문에 브레이징 후에 외관이 미려해지나, 실용화는 되지 않고 있다.

NB법용 플럭스는 전술한 바와 같이 Mg 함유 알루미늄 합금의 브레이징성이 나쁜데, $KAlF_4 + K_2AlF_6 \cdot H_2O$ 플럭스로는 0.5% Mg 함유제의 브레이징부 필렛 형성이 불균일해지며, 1% Mg 이상에서는 실질적으로 브레이징이 불가능하다^{78, 83)}. 필렛 형성이 나쁜 이유는, 플럭스와 모재중의 Mg가 반응하여 고용점 화합물 $KMgF_2$ (용점 1070°C) 및 MgF_2 (용점 1270°C)가 형성되므로서 wetting성이 저하되고, 더불어 플럭스가 소모되기 때문이다. 플럭스와 Mg와의 반응은 (식 9)와 같이 추정된다^{80, 83)}.



비부식성 플럭스를 化成처리하는 방법에 의해, 알루미늄 표면에 플럭스를 공급하는 방법도 제안되었다⁸⁴⁾. 즉, $KHF_2 + ZnF_2 \cdot 4H_2O + HF$ 化成液을 이용하면(식10)의 반응에 의해 알루미늄 표면에 플럭

스와 Zn의 도금이 가능하다. 그러나, 이 방법은 화성처리 라인이 늘어나기 때문에 적용은 그다지 되어 있지 않다.



NB법 플럭스에 의한 브레이징성 평가 방법도 새로이 채용되고 있는데, 이는 소량의 플럭스를 1개소에 두고 가열하여 필렛 형성율을 구하는 것이다.²⁵⁾

저용점 플럭스의 개발도 꾸준히 진행되고 있다. 금후 NB법의 플럭스 개발 방향은 Mg와 반응성이 적은 플럭스와 저용점 비부식성 플럭스가 될 것으로 보인다.

5.3.3 브레이징 공정 및 개선 동향

(1) 납재 및 모재선정

브레이징 납재 및 모재에 대해서는 전보²⁶⁾에서 언급한 바 있다. 여기서는 NB법용 모재 및 납재에 대해서만 간략히 언급한다.

NB법에서 사용되는 납재는 BA4343, BA4045, BA

4047이다. 모재는 모재중의 Mg 함량이 1%이하인 것으로 제한되어 있으며^{74, 77, 78, 80, 85)}, 내식성 측면에서는 Zn를 함유한 합금, 예를 들면 7072가 브레이징성이 양호하다. 브레이징 sheet의 심재에 대해서도 Mg 함량이 제한되어 있는데, 적정량은 0.5% 까지이다. 따라서, 적절한 심재로는 3003, 3005, 3105 등이 있으며, 고강도가 필요한 경우에는 6951도 사용된다.⁸⁶⁾

(2) 분위기 및 로

브레이징 분위기로는 불활성가스를 사용할 수 있으나, 공업적으로는 질소가스를 사용한다. 질소가스는 브레이징부의 더 이상의 산화진행을 방지한다. 알루미늄 브레이징은 로내의 수분이나 산소 함량에 의해 브레이징성이 큰 영향을 받는다. 따라서, 브레이징시 수분량을 엄격히 제어하여야 하는데, 수분의 주원인은 플럭스의 도포공정, 제품 및 치구 등의 표면에 부착된 것이므로 건조공정에 유의한다.

로는 내부 전체에 스테인레스 강제 내벽을 설치하고, 발열체는 보통 상하 양면에 설치한다. 브레이징될 제품은 보통 매쉬 벨트상에 올려서 이동시킨다. 로는 예열부와 브레이징부로 구성되며,

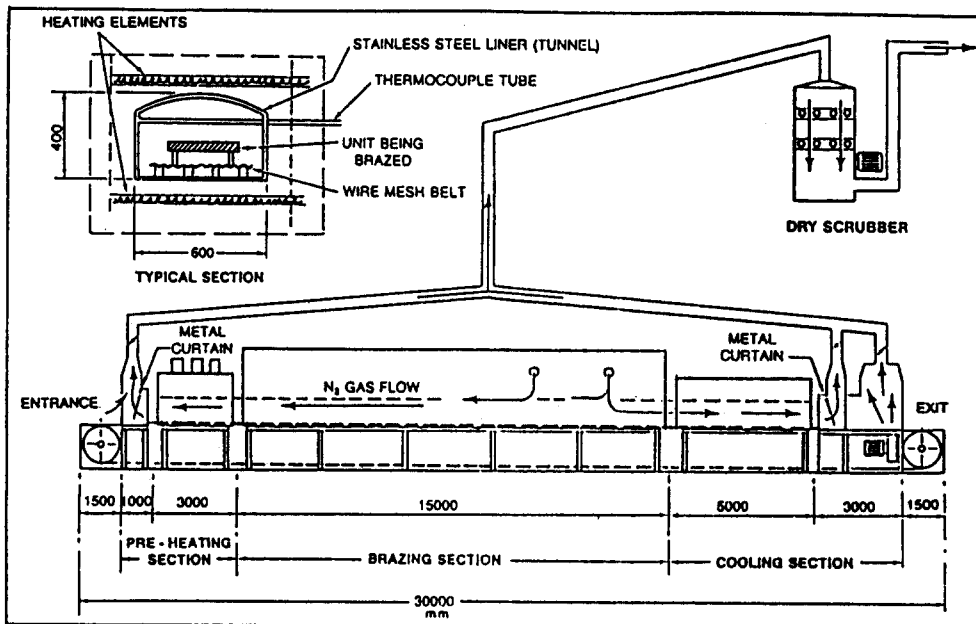


그림 31 매쉬벨트형 터널로

로내에는 질소가스를 연속적으로 공급한다. 로의 형태는 수평식 터널형 연속로가 대부분이다. 그림 31은 메쉬벨트형 터널로를 보인 것이다⁸⁷⁾.

(3) 탈지공정

NB법 플럭스는 활성이 강하고 브레이징성이 우수하여, 브레이징전 알루미늄 모재표면의 산화피막 제거를 위한 화학세정이 불필요하다. 그러나, 알루미늄 표면의 油脂 성분이나 먼지 등의 오염 물질은 제거하여야 한다. 이때의 세정액은 석유계, 방향족계, 염소화계 등 통상의 알루미늄 세정용 유기용제를 사용한다.

(4) 플럭스의 도포

플럭스의 도포방법으로는 스프레이법, 침적법, 브러쉬법, 롤러법 등이 있다. 이 중 작업성, 도포의 균일성, 용이성, 양산성 등의 관점에서 스프레이법이 가장 적절한 것으로 평가되고 있다. 이 방법은 컨베이어로 운송되고 있는 제품의 한 쪽 면에서 플럭스를 스프레이하는 방법이다. 플럭스는 물 혹은 알콜 등에 혼합하여 공급한다.

(5) 건조공정

플럭스 도포공정중 플럭스에 포함된 수분과 치구 표면의 수분을 제거하기 위해 건조공정을 행한다. 건조온도는 약 150-350°C로 하며, 가열은 대기중에서 한다.

(6) 브레이징

브레이징시 승온속도, 브레이징 온도, 유지시간 등은 사용하는 브레이징 sheet나 납재에 의해 결정되기 때문에, 브레이징 방법은 재료가 동일한 경우 전보⁸⁸⁾에서 언급한 염화물계 사용 브레이징법(FB법)과 동일하다. 브레이징시 가열속도는 20-150°C/min, 브레이징 온도는 590-620°C가 적당하다. 단, 심재나 모재의 침식이나 분해를 억제하기 위해, 납재가 고상선 온도 이상에서 존재하는 시간은 최소화한다.

브레이징부의 간격에 따른 간격내 납재의 충전 깊이를 브레이징 방법별로 비교한 결과, 브레이징법에 관계없이 간격이 증가할수록 충전 깊이가 감소하며, NB법의 충전깊이는 진공법보다는 우수하고 FB법에 비해서는 대등하다⁸⁹⁾.

(7) 브레이징후 표면처리

NB법에 의해 제조된 제품은 전술한 바와 같이 후세정 공정없이 브레이징이 끝난 상태 그대로 사용되는 것이 일반적이다. 그러나, 제품의 외관상 혹은 특별한 防食을 목적으로 도장공정을 거칠 수 있는데, 이때 플럭스 잔사의 세정제거가 어렵기 때문에 제거하지 않은 상태로 제품 표면에 도장(스프레이법, 침적법, 전착법등 포함)한다.

한편, 브레이징부의 부식방지를 위해 NB법에서는 브레이징전에 Zn을 제품표면에 피복할 수 있다. Zn의 피복 방법은 화학적 도금법과 용사법이 있으며, 도금량은 수십 g/m^2 까지이다. 라디에이터 제조시에는 Zn 함유 클래드재를 사용하기도 하는데, 라디에이터의 外面은 1-2% Zn 함유 희생핀, 内面은 1% Zn 함유 클래드재를 사용한다⁹⁰⁾.

(8) 브레이징 공정개선 방향

기존의 수평 터널형 로를 사용하여 브레이징할 때 질소가스의 소비량이 많기 때문에, 질소가스의 소비량을 절감하고 로의 길이도 단축하기 위해 브레이징 로의 제품 입·출구를 수직형으로 바꾸어 엘리베이터를 설치하는 시도가 있다^{85, 90)}. 그러나, 공정의 흐름이 유연하지 못해 적용은 그다지 되지 않고 있다. 또, 기존의 NB법에서 채용되고 있는 제품의 적재 방식(그림 32 참조)은 로내 용적 및 로상 면적당 적재효율 및 생산성이 그다지 높지 않은 것으로 평가되고 있다. 이를 보완하여 적재대수를 늘힘으로서, 설비의 소형화 및 에너지비의 절감을 위한 방안으로 표 15에서 보인 바와 같은 여러가지 적재방식의 적용이 시도되었다. 적용결과, 縱燒並列방식이 가장 양호한 방법으로 판명되었다⁸⁵⁾.

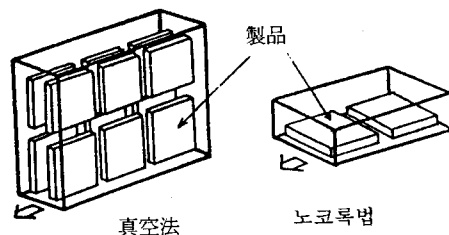


그림 32 열교환기 브레이징시 기존의 적재 방식

方法	積載方式	評價			綜合判定
		積載効率	作業性	溫度分布	
橫燒 多段積		○	○	△	△
縱燒 直列積		○	△	△	△
縱燒 並列積		○	○	○	○

5.3.4 브레이징 sheet가 불필요한 新 브레이징법

NB법으로 제조되는 열교환기의 알루미늄 소재 중 50% 이상이 브레이징 sheet이다. 그러나 브레이징 sheet는 고가이기 때문에 sheet대신 보다 저렴한 재료를 사용하기 위해 개발된 것이 Alcan사의 Nocolock Sil-flux 브레이징법이다^{86, 89}. 이 방법의 실용화에 대해서는 일본의 일본 경금속사도 공동으로 참여하여 연구중에 있다⁹⁰. Nocolock Sil-flux 법은, Nocolock Sil-flux와 알루미늄과 공정을 이루

는 금속분말(대표적인 것으로 Si)을 혼합하여 피접합재 표면에 도포하여 Nocolock법(NB법)과 동일하게 가열하여 브레이징하는 방법이다^{91, 92, 94, 95}. 가열시 승온과정에서 플럭스중의 Si 입자와 알루미늄 합금이 반응하여 Al-Si합금을 형성하고 이것이 용융되어 납재가 된다. 그림 34는 Si 분말이 Al 합금내로의 확산에 의해 브레이징 합금(그림 33의 liquid alloy)이 모재 표면에 형성되는 과정을 보인 것이다.

이 방법은 Si 이외에도 Al과 공정합금을 이루는 Zn, Cu, Ge 등도 사용 가능하며, Al 외에 Al/Cu 이중금속의 접합도 가능하다. 또, Cu등을 사용하여 적절한 공정금속을 형성시키면 내마모성 향상 및 표면개질에 응용 가능하다⁹⁰. 현재에는, Nocolock Sil-flux를 사용하여 라디에이터를 제조하는 브레이징 실험과 제조된 라디에이터의 성능시험을 행하고 있으며, 시험 결과, Nocolock Sil-flux법의 실용화 가능성이 확인되고 있는데⁹⁰, 1-2년 후에 실제 제품 생산에 적용될 수 있을 것으로 보는 견해도 있다⁹⁰. 그러나, 실용화의 열쇠는 플럭스의 균일한 도포 기술에 달려 있는 것으로 알려지고 있다.

한편, 필자등도 Nocolck Sil-flux법과 동일한 개념의 접합기술을 개발하는데⁹⁶⁻⁹⁸, B, C, Si, Hf 등을 납재 대응으로 사용하여 비산화성 분위기에서 동

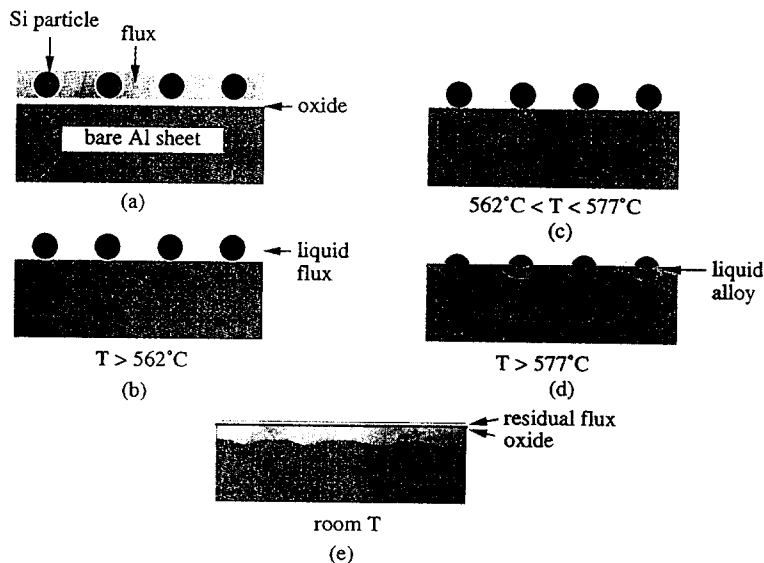


그림 33 Nocolock Sil-flux법에서 납재의 형성과정

종 혹은 이중의 각종 금속을 접합하는 방법이 그것이다. 이 방법은 플럭스는 사용하지 않으나, Nocolock Sil-flux법과 마찬가지로 여하한 방법으로(예를 들면, 분말, 증착, 코팅법등) 납재 대응 재료를 균일하게 도포하느냐가 실용화에 해결해야 할 사항이다.

필자등⁸⁰⁾이 개발한 알루미늄 페이스트도 소량의 물품 제조시에는 sheet 대응으로 사용할 수 있거나, 브레이징 sheet로 제조된 제품의 접합불량부 보수용으로 사용될 수 있다. 이 페이스트는 Nocolock 플럭스에 알루미늄 브레이징 분말, 유기바인더를 혼합하여 제조한다.

5.3.5 각종 브레이징법의 적용 상황

표16은 일본 및 미국등 주요 국가에서 알루미늄 제 열교환기 브레이징시 사용되고 있는 브레이징 방법의 적용 상황을 보인 것이다⁸⁰⁾.

라디에이터 제조에는 NB법 및 진공법이 주로 이용되고 있고, 히터는 아직 일본에서 생산량이 적으나 NB법이 적용될 움직임이 있으며 미국에서

는 진공법이 이용되고 있다. Evaporator 생산에는 진공법이 주로 사용되고 있고, 콘덴서는 burner soldering법(미국 GM, FORD사)이나 진공법, NB법 등이 모두 사용되고 있다. 그러나 VAW법은 일본에서는 거의 사용되고 있지 않다. 콘덴서 제조에 Alfuse법(아연분말과 염화아연에 의한 爐中 솔더링법)이 미국의 Modine사에서 적용되고 있으나 생산량은 적다. 일본에서는 내식성이 양호하다는 측면에서 저융점 로중법이 사용되었으나, 최근에는 생산성 측면에서 NB법의 사용이 증가되고 있다.

표17은 알루미늄 열교환기 제조에 사용되는 각종 브레이징 방법에 대해 품질, 원가, 작업환경 및 이에 대한 종합 평가를 행한 것이다⁸⁰⁾. 이 표에서 보듯이, 현재로서는 플럭스 사용법으로는 NB법, 無플럭스법으로는 진공법이 전체적으로 우수한 방법임을 알 수 있다.

이상의 보고로 알루미늄의 브레이징에 관한 소개는 마무리하고자 한다. 본고의 내용에 부족함이 많을 것으로 사료되는데, 부족한 내용이나 여기서

표 16. 알루미늄 열교환기 제조시 각종 브레이징법의 적용 상황

方法		침적법	저융점 로중법	노코록법	眞空法	VAW法	Alfuse法	버너 솔더링법
radiator			○	◎	◎	○		
heater				○	○			
evaporater	plate fin							○
	드론 컵	○		△	◎			
	콜 게이트		○	○	◎			
콘덴서	plate							◎
	콜 게이트		◎	◎	◎	○	○	

(◎ : 大量生産中, ○ : 生産中 △ : 生産檢討中)

표 17. 각종 브레이징법의 평가 결과

브레이징법		品 質			원 가		작업 환경	종합 判定
		브레이징 성	殘渣 腐蝕食性	耐食性	設備費	가동비		
플럭스법	低露点炉中法	○	×	○	○	△	△	△
	노코록법	○	○	△	○	○	△	○
低分压 O ₂ 法	眞空法	○	○	△	△	○	○	○
	VAW法	△	○	△	△	○	○	△-○
기타	버너 솔더링법	△	×	○	○	○	△	△

언급되지 아니한 알루미늄의 브레이징법, 예를 들어 VAW법⁽¹⁰⁾이나 Borg-Warner⁽⁶⁾법 등은 인용문헌을 참고 해주기 바란다.

참 고 문 헌

74. Cooke W. E. 외 : 輕金屬溶接, 16(1978), No. 8, p. 365
75. U. S. Patent No. 3951328
76. Jansen B. : Phase and Structure Determination of New Complex Alkali Aluminum Fluoride(1969)
77. Cooke W. E. : SAE 780300(1978)
78. Cooke W. E. et al : Weld. J., 59(1980), p. 17
79. 川瀨 외 : 輕金屬溶接, 28(1990), p. 534
80. 竹本 외 : 輕金屬學會 87회 講演概要集(1994), p. 39
81. 山口 외 : 輕金屬學會 74회 講演概要集(1988), p. 219
82. 山口 외 : 輕金屬學會 79회 講演概要集(1990), p. 79
83. 岩井 외 : 輕金屬學會 34회 シンポジウム(1988), p. 75
84. 三浦 외 : 輕金屬學會 71회 講演概要集(1986), p. 171
85. 山口 외 : 輕金屬學會 72회 講演概要集(1987), p. 169
86. Claydon D. G. W. et al : SAE 830021(1983)
87. 杉原 외 : 輕金屬溶接, 23(1985), p. 506
88. 미발표 : 低溫接合委員會 共同研究 Data
89. 山口 외 : 溶接技術, 40(1992), No. 7, p. 72
90. 高橋 외 : 輕金屬學會 34회 シンポジウム(1988), p. 38
91. U. S. Patent No. 5100048
92. U. S. Patent No. 5190596
93. 輕金屬溶接, 32(1994), p. 108
94. Timsit R. S et al : J. Mater. Res., 8(1993), No. 11
95. Timsit R. S. et al : A novel braz. tech. for Al and other metals, 4th In'tl Braz. and Soldering Conf.,(1993)
96. Jung J. P. et al : U. S. Patent No. 5221039
97. 정재필 외 : 대한용접학회지, 9권(1991), 3호, p. 26
98. 정재필 외 : 대한금속학회지, 29권(1991), 5호, p. 529
99. 竹本 외 : 輕金屬學會 84회 講演概要集(1993), p. 99
100. H. Schoer et al : Z. Metaalkde, 63(1972), p. 775