

Cu, Cr 등 천이원소가 첨가된 Al-1.4Mn-1.0Zn 합금을 심재로 하여 제조된 콘덴서 핀용 알루미늄 클래드 박판의 특성

어광준[#] · 김형욱¹ · 이윤수¹ · 오영미¹ · 김동배²

Properties of Aluminum Clad Sheets for Condenser Fins Fabricated with Transition Elements(Cu, Cr) added to Al-1.4Mn-1.0Zn Base Alloys

K. Euh, H. W. Kim, Y. S. Lee, Y. M. Oh, D. B. Kim

(Received July 17, 2014 / Revised August 18, 2014 / Accepted August 27, 2014)

Abstract

In the current study, Al-Mn-Zn alloys are strip-cast and used as the base alloy for the core of aluminum clad sheets used in automotive condenser fins. Transition elements such as Cu and Cr are added to the base core alloy in order to improve the properties of the clad sheets. The AA4343/Al-Mn-Zn-X(X: Cu, Cr)/AA4343 clad sheets are fabricated by roll bonding and further cold-rolled to a thickness of 0.08 mm. Clad sheets were intermediately annealed during cold rolling at 450 °C in order to obtain 40% reduction at the final thickness. Tensile strength and sag resistance of the clad sheets are improved by Cu additions to the core alloy, while corrosion resistance is also increased. Cr-additions to the clad sheets enhance sag resistance and provide low enough corrosion, although tensile strength is not improved. The effect of Cu and Cr additions on the properties of the clad sheets is elucidated by microstructural analysis.

Key Words : Condenser Fin, Aluminum Clad, Core Alloy, Property

1. 서 론

자동차용 열교환기 부품에 있어서 우수한 열전도성과 높은 비강성 특성의 알루미늄 합금 및 브레이징용 알루미늄 클래드가 다양하게 적용되고 있다 [1,2]. 하지만 현재까지 국내 자동차 열교환기용 알루미늄 클래드 판재는 전량 수입에 의존하고 있어 국산화에 대한 개발 요구가 지속되고 있다. 자동차용 열교환기 중 콘덴서의 경우 압출 튜브와 박판 판재가 브레이징 되어 있는 구조이며, 판재는 심재인 Al-Mn 계 합금의 양쪽 면에 Al-Si 계 브레이징재가 접합된 3 층의 구조를 갖는다 [3]. 이러한 브레이징용 판재의 두께는 점점 얇아지는 추세로서 이를

위하여 브레이징용 판재의 고강도화뿐만 아니라 성형성, 브레이징 특성, 부식 특성 등의 다양한 특성의 조합이 요구된다. 이러한 브레이징용 알루미늄 클래드 판재의 특성은 심재의 미세조직에 따라서 좌우되므로 적절한 심재 합금 설계뿐만 아니라 가공열처리에 따른 미세조직 제어가 필수적으로 요구된다 [4~7]. 한편, 열교환기 부품은 대부분 CAB 브레이징(Controlled Atmosphere Brazing) 공정을 사용하여 제작되기 때문에 브레이징재의 용융이 발생하는 580~610 °C 까지 가열된다 [1,2]. 따라서 브레이징재의 용융으로 인한 Si 원소의 확산 등으로 접합계면층 영역에서 제 2 상의 화합물이 생성되거나 심재 영역이 침식되는 현상이 발생하므로 단일 소재의 특성

1. 한국기계연구원 부설 재료연구소

2. 한라비스테온공조

Corresponding Author : Korea Institute of Materials Science, Email : keuh@kims.re.kr

과는 상이한 특성을 나타낼 수 있어 클래드재 상태의 특성 평가가 필요하다.

본 연구에서는 기존의 DC(direct-chill) 주조 공정에 비하여 공정단가를 절감할 수 있는 박판주조법으로 제조된 심재 및 피재 합금을 이용하여 압연접합법으로 클래드를 제조하는 공정을 적용하였다 [6~9]. Al-1.4Mn-1.0Zn 합금을 기준으로 Cu, Cr 등의 천이금속원소를 미량 첨가하여 심재합금(Al-Mn-Zn-X)으로 사용하였다. Al-7.4Si 합금(AA4343)을 피재합금으로 하여 3 층의 AA4343/Al-Mn-Zn-X/AA4343 알루미늄 클래드 판재를 상온 압연접합법으로 제조하였다. 이렇게 제조된 클래드 판재는 냉간 압연 및 중간열처리 등의 가공열처리 공정을 통하여 최종 두께 0.08mm 의 박판으로 제조되었으며 천이 원소 첨가에 따른 인장특성, 새그성의 변화, 부식전위 등의 특성을 평가하였다.

2. 실험 방법

실험실 규모의 쌍롤박판주조기를 이용하여 심재 합금인 Al-Mn-Zn 합금과 피재합금인 Al-Si 합금을 판폭 150mm, 두께 4mm 의 주조 스트립을 제조하였다. 이때 심재합금은 Cu, Cr 등의 천이금속을 미량 첨가하여 제조하였으며 합금 조성을 표 1 에 나타내었다. AA4343 합금은 박판주조 후 450℃에서 1 시간 동안 균질화처리한 판재를 두께 0.5mm 까지 냉간압연하여 피재로 사용하였다. 피재:심재:피재의 두께비를 1:8:1 로 하여 AA4343/Al-Mn-Zn-X/AA4343 의 3 층 클래드를 제조하였다. 클래딩 전 심재 및 피재 합금을 450℃에서 1 시간 동안 풀림처리하고 각각의 접합면을 와이어 브러싱한 후 상온에서 압하율 약 50%로 압연접합 하였다[10]. 압연접합된 클래드재는 후속 냉간압연을 실시하였으며 최종 두께인 0.08mm 까지 냉간압연하였다. 이때 0.13mm 두께에서 중간열처리(450℃, 14 시간)를 실시하여 중간열처리 후 최종 두께에서의 압하율이 약 40%가 되도록 하였다.

클래드 박판의 기계적 특성을 인장시험과 새그성 시험을 통하여 평가하였으며 동일한 조건의 시편을 각각 3회 이상 측정하여 평균값을 구하였다. 인장시험은 ASTM E8M 규격에 따라 게이지 길이 25mm의 판상 시편을 이용하여 4×10^{-4} /sec의 초기 변형율로 실시하였다[11]. 새그성은 Fig. 1에서와 같이 폭 20mm, 길이 80mm의 클래드 박판을 지그에 고정된

Table 1 Chemical composition of core and filler alloys

Alloy	Composition (wt.%)						Remark (Clad)
	Si	Fe	Cu	Mn	Zn	Cr	
AMZ	0.4	0.4	-	1.4	1.0	-	Ref.
AMZ-C	0.4	0.4	0.25	1.4	1.0	-	Cu
Core AMZ-R1	0.4	0.4	-	1.4	1.0	0.1	0.1Cr
AMZ-R2	0.4	0.4	-	1.4	1.0	0.2	0.2Cr
AMZ-CR1	0.4	0.4	0.25	1.4	1.0	0.1	Cu+0.1Cr
Filler AA4343	7.4	0.1	-	-	-	-	

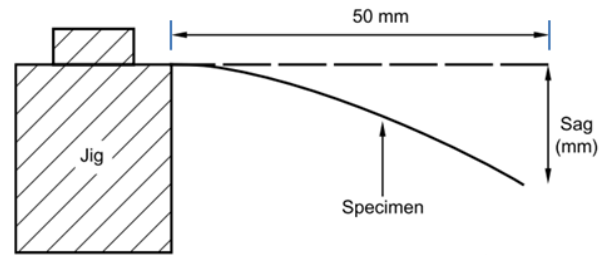


Fig. 1 Schematics of sag test [12]

부위를 제외한 길이가 50mm가 되도록 하여 고정된 후 시편의 선단에서의 높이를 측정된 후 브레이징 열처리를 수행한 후 시편 선단에서의 높이를 재측정하여 처짐 길이를 측정하여 평가하였다[12]. 이때 브레이징 열처리는 50℃/min의 승온속도로 가열한 후 610℃에서 10분간 유지하고 공냉하였다. 클래드재의 부식전위는 두께 0.3mm의 클래드 상태에서 피재를 연마하여 심재합금이 표면으로 노출되도록 한 후 상온의 1M NaCl 용액에서 Ag/AgCl 표준 전극을 이용하여 개회로 전위를 측정된 후 SCE(standard calomel electrode, Hg/Hg₂Cl₂) 전극값으로 변환하여 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 중간열처리 온도 결정

Fig. 2는 중간열처리 두께에서 온도를 달리하여 열처리한 AA4343/Al-Mn-Zn-X/AA4343 클래드재의 심재부분의 경도를 특정한 결과이다. 열처리에 의하여 압연 상태에 비하여 경도가 감소하며 열처리 온도가 증가할수록 경도는 점차 감소한다. 한편, 420-450℃에서 열처리한 경우 급격한 경도 감소가 발생하며 그 이상의 열처리 온도에서는 경도가 유사한 값으로 수렴한다. 경도가 일정하게 유지되기 시작하는 온도에서 전체적인 결정립 성장이 관찰되며 완전재결정화가 이루어진 것으로 판단하여 [6, 7] 본 연

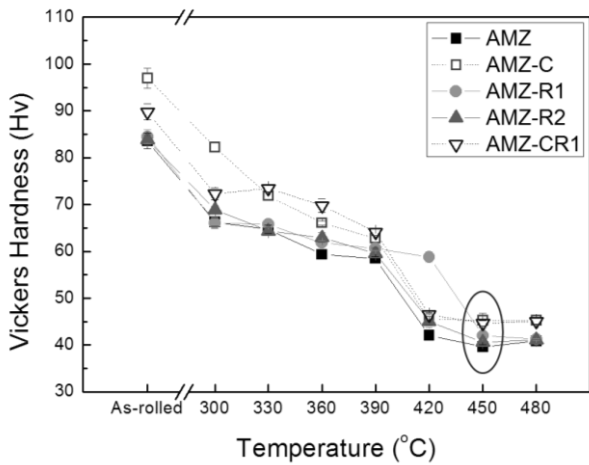


Fig. 2 Vickers hardness of the core alloys with respect to heat-treating temperature

구에서도 450°C를 중간열처리 온도로 결정하였다. 이때 수렴되는 정도값은 Cu가 첨가된 심재(AMZ-C, AMZ-CR1)의 경우 Cr 첨가 여부와 상관없이 Cu가 미첨가된 심재(AMZ, AMZ-R1, AMZ-R2)에 비하여 상대적으로 높게 측정되었다.

3.2 인장 특성

Fig. 3은 최종 두께(0.08mm)까지 압연된 알루미늄 클래드 박판의 압연 상태 및 브레이징 열처리 후 인장특성을 나타낸다. Fig. 3(a)에서와 같이 압연 상태에서의 인장강도는 심재합금에 Cu를 단독으로 첨가의 경우 234MPa, Cu와 Cr을 동시 첨가의 경우 226MPa를 나타내었다. Cu가 미첨가된 심재를 이용한 REF 클래드 및 Cr만 첨가된 심재를 이용한 클래드의 경우 인장강도는 201~205MPa로 측정되었다. 따라서 압연 상태에서의 인장강도는 심재합금의 Cu 첨가 여부에 따라 차이가 발생하는 것을 알 수 있으며 Cu가 첨가된 심재합금을 사용한 경우에 Cu 미첨가 합금을 심재로 사용한 경우에 비하여 인장강도가 약 10% 이상 향상되었다. Fig. 3(b)에서와 같이 브레이징 열처리 후 Cu 첨가 합금은 173~176MPa의 인장강도를 나타내며 Cu 미첨가 합금은 163~165MPa의 인장강도를 나타내어 Cu 첨가에 의하여 브레이징 전후 인장강도가 모두 증가되는 것을 확인하였다. 반면에 Cr만을 단독으로 첨가한 경우에는 REF 클래드에 비교하였을 때 브레이징 전후 인장강도의 변화가 거의 없었다. 따라서 합금원소 첨가에 따른 인장강도의 증가는 오직 Cu 첨가에

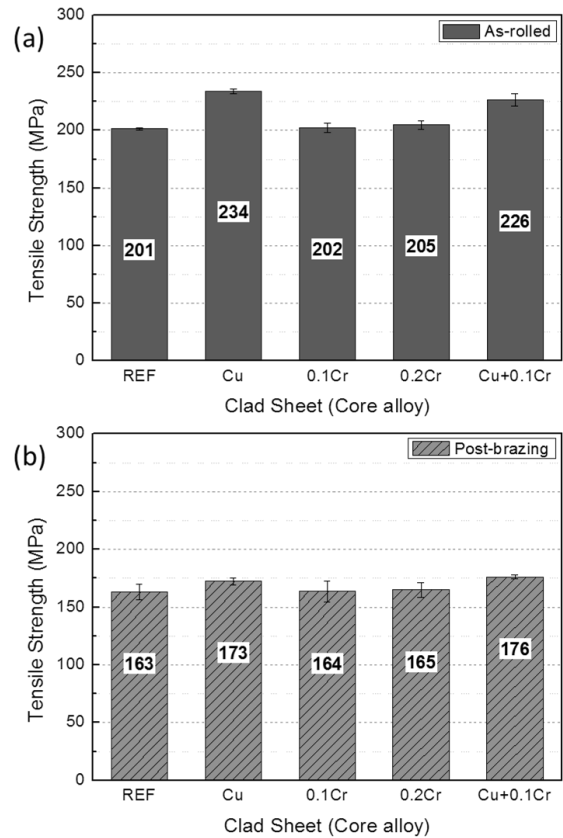


Fig. 3 Tensile properties of clad sheets with different core alloys, (a) As-rolled and (b) post brazing (thickness: 0.08mm)

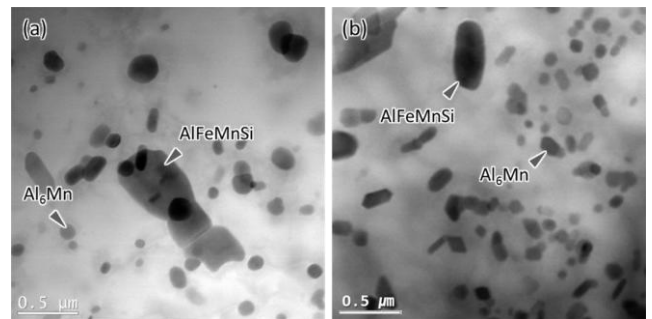


Fig. 4 TEM micrographs of clad sheets (core) after heat treatment at 450°C, (a) AMZ, (b) AMZ-C (Cu-added)

의하여 나타났으며 이는 Cu의 Al 기지 내 고용강화에 의한 것으로 여겨진다.

Fig. 4는 Cu, Cr이 첨가되지 않은 AMZ 합금과 Cu만을 첨가한 AMZ-C 합금을 심재로 하여 제조된 클래드를 중간열처리 온도에서 열처리한 후 심재 부분의 석출상을 관찰한 투과전자현미경(TEM) 사진

이다. 석출상은 수 μm 크기의 조대한 AlFeMnSi 화합물과 sub-micron 크기의 미세한 Al-Mn(Al_6Mn) 상이 관찰되었다. 관찰 영역에 따라 다소 편차가 존재하지만 Cu 첨가에 따라서 새로운 석출상은 검출되지 않았으나 조대한 AlFeMnSi 상의 크기가 다소 감소하였으며 미세한 Al-Mn 상의 분율이 증가하여 강도 증가에 기여한 것으로 사료된다.

3.3 새그 특성

Fig. 5는 심재합금을 달리하여 제작한 클래드 박판의 브레이징 열처리에 의한 새그 길이를 측정하여 그래프로 새그 길이가 작을수록 우수한 새그성을 나타낸다. 새그성 평가는 브레이징 시 열교환기 구조의 변형 등의 불량 발생을 간접적으로 평가하기 위하여 실시하는 평가 방법으로 자동차 열교환기용 핀재의 경우 통상적으로 30mm 미만의 새그 길이를 요구한다[12]. Cu 및 Cr 원소가 첨가되지 않은 REF 클래드 박판의 경우 평균 새그 길이가 30.3mm로 가장 크며 Cu, Cr 등이 첨가된 심재를 이용하여 제조된 클래드 박판의 경우에는 새그 길이가 19.0~25.7mm로 개선되었다. Cu(0.25wt%) 단독 첨가 시편과 0.1wt% Cr 단독 첨가 시편의 경우 새그 길이가 19.0mm로 가장 우수한 새그 저항성을 나타내었다. Cr 첨가량이 0.2wt%로 증가한 경우에는 0.1wt% Cr 첨가에 비하여 오히려 새그 길이가 증가하여 새그 저항성이 상대적으로 저하되었다. Cu-Cr 동시 첨가 시편의 경우 19.7mm의 새그 길이를 나타내어 비교적 우수한 새그 저항성을 갖는 것으로 평가되었다.

새그 특성은 주로 결정립 형상에 영향을 받기 때문에 알려져 있으며[5,7], 이는 브레이징 시 결정립계를 따라 용융된 Si의 침투 과정으로 유발되는 침식(erosion) 현상과 밀접한 관계를 갖고 있다. Fig. 6(a)-(e)는 새그 시험을 실시한 후 클래드 박판의 단면을 관찰한 사진으로 피재 부분에서 심재 부분으로의 침식 현상이 관찰되며 심재합금의 종류에 따라 침식률(erosion ratio)이 상이하였다. 이때 침식률은 브레이징 후 심재 두께를 제외한 나머지 부분의 두께를 브레이징 열처리 전 전체 클래드 두께로 나눈 값이다. Cu 및 Cr 원소가 첨가되지 않은 REF 클래드 박판의 경우 38.4%의 가장 높은 침식률을 나타내었으며 Cr을 0.1wt% 첨가된 심재를 사용한 클래드 박판에서 17.9%의 가장 낮은 침식률을 나타내었다. 각 클래드 박판의 침식률과 새그 길이의 상관

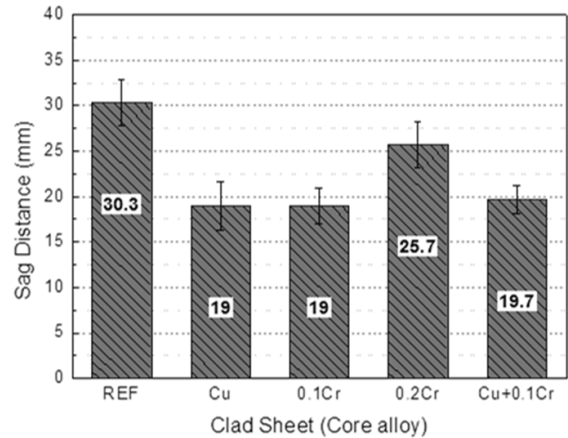


Fig. 5 Sag distance of clad sheets with different core alloys after brazing heat treatment (thickness: 0.08mm)

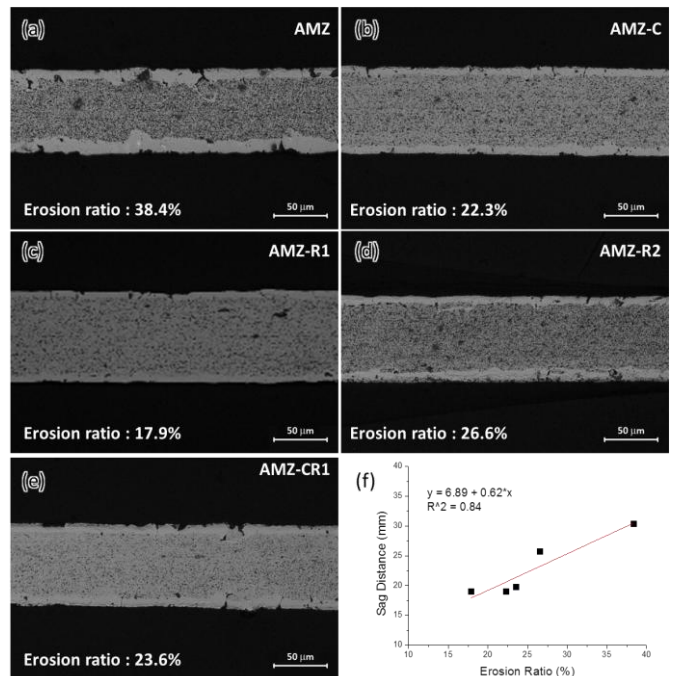


Fig. 6 (a)-(e) Microstructure of clad sheets with different core alloys after brazing heat treatment, (f) Relationship between sag distance and erosion ratio

관계를 Fig. 6(f)에 나타내었으며 다소 편차가 존재하지만 침식률과 새그 길이는 비례적인 관계를 갖는 것을 확인하였다.

3.4 부식전위

열교환기 핀재의 경우 브레이징 접합되는 튜브재와의 부식전위를 고려해야 하며 냉매가 흐르는 튜

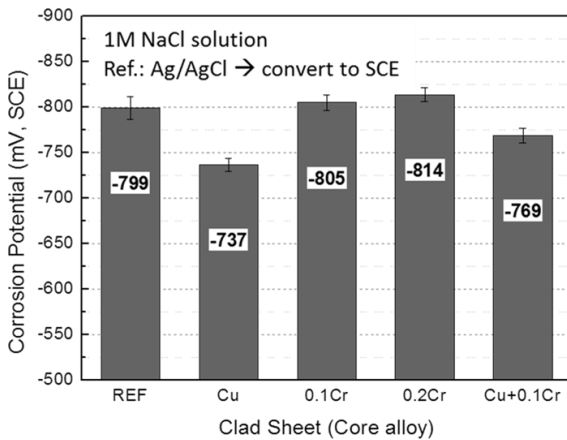


Fig. 7 Corrosion potential of core alloys

브재의 파손을 방지하고자 튜브재에 비하여 상대적으로 낮은 부식전위를 갖는 소재를 사용하게 된다. 콘덴서에 있어서 튜브재는 일반적으로 순 알루미늄계 합금을 압출하여 사용하고 있다. Fig. 7은 본 연구에서 사용된 심재합금의 부식전위를 나타내는 그래프이며 피재가 존재하는 박판 클래드 상태에서 측정이 불가능하여 두께 0.3mm, 압하율 40% 수준의 클래드 판재에서 피재 부분을 면삭한 후 심재합금의 부식전위를 측정하였다. REF 시편의 경우 약 -800mV의 개회로 부식전위를 나타내며 Cu 첨가 합금의 경우는 -737mV로 부식전위가 상승한다. Cr 원소만을 단독으로 첨가된 경우 첨가량에 따라서 부식전위는 -805~-814mV로 REF 합금보다 부식전위가 낮아진다. 또한 Cu와 Cr을 동시에 첨가한 합금의 경우 부식전위는 -769mV로 REF 시편의 경우에 비하여 상승하게 된다. 따라서 상대적으로 귀(noble)한 원소인 Cu 첨가에 의한 판재의 부식전위의 상승은 튜브재가 우선적으로 부식될 가능성을 증가시키는 단점을 초래할 수 있어 판재용 합금으로는 적절하지 않을 것으로 판단된다.

이상에서와 같이 Al-1.4Mn-1.0Zn 합금에서 Cu 첨가에 의하여 브레이징 전후 인장강도 증가 및 새그 저항성 향상을 얻을 수 있지만 상대적으로 부식전위를 상승시켜 실제 콘덴서 판재로 적용하는데 어려운 점이 나타났다. 한편 0.1wt% Cr 첨가에 의하여 인장강도의 증가는 얻기 어렵지만 새그 저항성 향상과 적절한 부식전위를 얻을 수 있는 것을 확인하였다. 본 연구에서는 Cu, Cr 등의 원소 첨가에 의하여 인장강도, 새그성, 부식전위의 변화가 발생하는 것을 확인하였으나 최종 압하율 등 가공열처리 조

건에 따른 특성 변화에 대한 연구는 진행되지 않은 상태이다. 따라서 다양한 가공열처리 조건에 따른 특성 평가와 결정립 크기 및 분포, 화합물의 종류 및 분율 등에 대한 체계적인 후속 연구가 필요하며 이에 따른 특성과의 상관관계에 대한 고찰이 필요한 상태이다.

4. 결론

본 연구에서는 Cu, Cr 등의 천이원소가 첨가된 Al-1.4Mn-1.0Zn 합금과 AA4343 합금을 박판주조법으로 제조하여 각각 심재 및 피재로 사용하였으며 콘덴서 핀용 AA4343/Al-Mn-Zn-X/AA4343 알루미늄 클래드 판재를 제조하였다. 심재합금의 종류에 따른 클래드 박판의 인장강도, 새그성, 부식전위 등을 평가하여 첨가원소에 따른 특성 변화를 고찰하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) Cu 단독 첨가에 의하여 Cu, Cr 등이 첨가되지 않은 REF 클래드에 비하여 브레이징 전후 인장강도와 새그성은 향상되었으나 부식전위가 상승하는 단점이 발생하였다.

(2) Cr 단독 첨가의 경우 REF 클래드에 비하여 인장강도는 거의 변화하지 않으나 0.1wt% Cr 첨가에 의하여 부식전위가 낮아지면서도 새그성이 향상되었다. 0.2wt% Cr 첨가의 경우는 부식전위는 낮아졌으나 0.1wt% Cr의 경우에 비하여 새그성이 크게 향상되지 않았다.

(3) 새그 길이는 브레이징 시 피재의 Si 성분이 심재로 침투되는 침식 현상과 연관이 있으며 침식률과 정비례적인 관계를 나타내었다.

후 기

본 연구는 미래창조과학부/산업기술연구회 융합연구사업의 지원으로 수행되었음(과제번호 B551179-11-02-00).

REFERENCES

- [1] G. J. Marshall, R. K. Bolingbroke, A. Gray, 1993, Microstructural Control in an Aluminum Core Alloy for Brazing Sheet Applications, Metall. Trans. A, Vol. 24A, No. 9, pp. 1935~1942.

- [2] Aluminum Brazing Handbook, 1979, 3rd ed., Aluminum Association, Washington DC.
- [3] W. S. Miller, L. Zhuang, J. Bottema, A. J. Wittebrood, P. De Smet, A. Haszler, 2000, Recent Development in Aluminium Alloys for the Automotive Industry, Mater. Sci. Eng. A, Vol. A280, No. 1, pp. 37~49.
- [4] K. Euh, J. H. Kang, S. H. Kim, H. W. Kim, D. B. Kim, 2010, Proc. 12th Inter. Conf. Aluminium Alloys(editors: S Kumai, O. Umezawa, Y. Takayama, T. Tsuchida, T. Sato), The Japan Institute of Light Metals, Tokyo, Japan, pp. 1668~1672.
- [5] S. H. Lee, J. S. Yoon, M. S. Kim, D. Jung, 2002, Effects of Cold Rolling Parameters on Sagging Behavior for Three Layer Al-Si/Al-Mn(Zn)/Al-Si Brazing Sheets, Met. Mater. Int., Vol. 8, No. 3, pp. 227~232.
- [6] K. Euh, S. H. Kim, H. W. Kim, D. B. Kim, Y. M. Oh, 2013, Effect of Microstructure Control on the Tensile and Erosion Properties of 3527/4343 Aluminum Clad, Trans. Mater. Process., Vol. 22, No. 5, pp. 264~268.
- [7] K. Euh, H. W. Kim, S. H. Kim, 2014, Proc. TMS 2014 (Light Metals 2014)(editor: J. Grandfield), John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, pp. 233~236.
- [8] S. S. Park, D. S. Bae, J. H. Lee, D. H. Bae, 2007, Development of New Bimetal Materials for Home Appliances by Using the Rolling Process, Trans. Mater. Process., Vol. 16, No. 5, pp. 375~380.
- [9] K. Euh, S. H. Kim, H. W. Kim, 2013, Proc. Aluminium 2000(editor: W. D. Barba), Interall srl, Modena, Italy, pp. 1~5.
- [10] S. H. Kim, H. W. Kim, J. H. Kang, K. Euh, 2011, Microstructure Evolution and Mechanical Properties of Wire-Brushed Surface and Roll-Bonded Interface of Aluminum Sheets, Kor. J. Met. Mater., Vol. 49, No. 5, pp. 380~387.
- [11] ASTM Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials, ASTM E8/E8M, PA, ASTM International.
- [12] A. Kawahara, A. Niikura, T. Doko, 2003, Development of Aluminum Alloy Fin Stock for Heat Exchangers Using Twin-Roll Continuous Casting Method, Furukawa Review, Vol. 24, pp. 81~87.