

저온 브레이징용 Al-Si-Cu 합금의 Sn 첨가에 따른 용점 및 기계적 특성 변화 연구

김민상¹ · 박천웅¹ · 변종민^{1,2} · 김영도^{1,2†}

¹한양대학교 신소재공학과, ²한양대학교 산업과학연구소

Effect of Tin Addition on the Melting Temperatures and Mechanical Properties of Al-Si-Cu Brazing Filler Metals

Min Sang Kim¹, Chun Woong Park¹, Jong Min Byun^{1,2} and Young Do Kim^{1,2†}

¹Department of Materials Science and Engineering, Hanyang University, Seoul 04763, Republic of Korea

²The Research Institute of Industrial Science, Hanyang University, Seoul 04763, Republic of Korea

(Received May 17, 2016 : Revised May 31, 2016 : Accepted June 16, 2016)

Abstract For the development of a low-melting point filler metal for brazing aluminum alloy, we analyzed change of melting point and wettability with addition of Sn into Al-20Cu-10Si filler metal. DSC results showed that the addition of 5 wt% Sn into the Al-20Cu-10Si filler metal caused its liquidus temperature to decrease by about 30 °C. In the wettability test, spread area of melted Al-Cu-Si-Sn alloy is increased through the addition of Sn from 1 to 5 wt%. For the measuring of the mechanical properties of the joint region, Al 3003 plate is brazed by Al-20Cu-10Si-5Sn filler metal and the mechanical property is measured by tensile test. The results showed that the tensile strength of the joint region is higher than the tensile strength of Al 3003. Thus, failure occurred in the Al 3003 plate.

Key words brazing, aluminum alloy, bonding technology, melting point.

1. 서 론

알루미늄은 대표적인 경량금속으로써 비강도가 우수하므로 항공 및 자동차 분야에서 합금 등의 형태로 폭넓게 응용되고 있으며,¹⁻⁵⁾ 뛰어난 열전도성으로 인해 자동차의 라디에이터 및 오일 쿨러 등에도 사용되고 있다. 일반적으로 자동차의 라디에이터 및 오일 쿨러는 단위 면적당 표면적이 클수록 효과적인 열교환이 가능하므로 이들에 적용되는 알루미늄 합금은 주로 판재 형태이며, 또한 매우 복잡한 구조를 가진다. 따라서 이러한 복잡한 형상을 구현하기 위해 각각의 판재를 접합하는 공정이 필수적으로 요구되므로 오늘날에는 주로 브레이징(brazing) 공정이 적용되고 있다. 브레이징 공정이란 모재보다 낮은 용점을 갖는 용가재(filler metal)를 용융시켜 해당 온

도에서 고체상태로 존재하는 모재 틈새로 용융된 용가재가 모세관 현상에 의한 침투를 이용해 접합하는 방법이다.⁶⁾ 알루미늄 합금의 브레이징 공정에서 가장 보편적으로 사용되는 용가재는 Al-12Si 합금으로⁷⁾ 용점은 577 °C이며, 실제 공정에서는 용점보다 20~30 °C 높은 온도인 590~610 °C⁸⁾의 온도범위에서 용융되어 접합재로 작용하게 된다. Al-12Si 용가재를 사용하였을 때 우수한 접합특성은 얻을 수 있지만, 모재로 사용되는 알루미늄 합금의 녹는점과 브레이징 공정 온도사이에 큰 차이가 없어 열화에 의한 모재의 기계적 특성 저하 및 휨 현상 등 변형의 문제점이 발생하게 된다. 또한 2024, 5083, 7075 알루미늄 합금의 용점은 Al-12Si 용가재의 용점보다 낮아⁹⁾ 브레이징 공정에 Al-12Si 조성의 용가재 사용에 제한이 따르게 된다. 따라서 이러한 열화에 의한 모

[†]Corresponding author

E-Mail : ydkim1@hanyang.ac.kr (Y. D. Kim, Hanyang Univ.)

© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

재의 손상 및 다양한 알루미늄 합금에 브레이징을 통한 접합을 적용하기 위해 새로운 조성의 저용점 용가재의 필요성이 대두되었고, 이를 위해 Al-Si 합금에 다양한 첨가원소를 첨가하여 용점을 낮추며 접합부의 기계적 특성 향상을 위한 다양한 연구들이 진행되었다.¹⁰⁻¹³⁾ 이와 관련하여 Tsao 등¹⁴⁾은 Al-Si 합금에 Cu를 첨가함에 따른 기계적 특성의 변화를 평가하기 위해 Al6061 합금으로 제조된 인장시편을 Al-Si-Cu 용가재로 접합 후 인장테스트를 진행하여 접합부의 기계적 특성을 평가하였고, 그 결과 첨가된 Cu는 Al 기지상과 반응하여 Al_2Cu 상을 형성하고 고용강화 효과를 나타내어 기계적 특성을 향상시키는 것으로 보고하였다. 또한 Chuang 등¹⁵⁾은 Al-Si 합금에 Cu 첨가량에 따른 용점의 변화를 평가하기 위해 0-40 wt% Cu를 첨가 후 DSC를 통해 용점 변화를 관찰하였고, 그 결과 Cu첨가량이 30%가 될 때 까지는 용점이 577°C에서 534°C까지 감소하여 용점 감소 효과가 나타났지만 30% 이상 첨가하였을 때는 더 이상의 용점 감소 효과가 없다고 보고하였다. 하지만 Cu 첨가에 따른 용점 감소 효과에도 불구하고 실제 브레이징 공정은 재료의 용점보다 20~30°C 높은 온도에서 진행되어 Al-Si-Cu 조성의 용가재 또한 모재의 기계적 특성 및 변형의 문제를 해결하기엔 여전히 용점이 높다는 문제가 있어 보다 낮은 용점의 용가재 개발이 요구되고 있다.

따라서 본 연구에서는 Al-Cu-Si 합금에 용점이 낮은 Sn을 첨가하여 용점의 감소 및 브레이징 재료로서의 적용 가능여부를 확인하고자 하였다. 따라서 Sn이 첨가된 4원계 용가재를 사용하여 Sn함량에 따른 용점의 감소를 평가하고 젖음성을 분석하여 브레이징 용가재료의 사용 가능 여부를 확인하였다. 또한 이러한 용가재를 사용하여 모재를 접합시켰을 때의 기계적 특성 평가를 진행하여 접합부의 기계적 특성을 확인하였다.

2. 실험 방법

저용점 브레이징용 용가재를 제조하고자 본 연구에서는 진공유도로(10^{-3} torr)를 이용하여 Al-20Cu-10Si(wt%) 조성의 합금 및 Al-20Cu-10Si-(1,3,5)Sn 조성의 합금을 1150°C에서 1분간 유지 후 graphite 몰드에 주조하여 제조하였고, 이후 균질화를 위한 열처리를 470°C에서 5시간 동안 진행하였다.

제조된 시편에서 Sn 첨가량에 따른 내부에 형성된 상(Phase) 변화 및 미세구조 관찰을 위해 #400~#2000 까지 폴리싱 및 미세연마 후 XRD(RIKAGU D/Max 2500)를 통해 상분석을 진행하였다. 이후 EDS를 통해 형성된 상의 조성을 관찰하고 SEM을 통해 미세구조를 확인하였다. 또한 Al-20Cu-10Si 합금에 Sn 첨가량에 따른

용점을 파악하기 위해 DSC(SDT Q600)를 이용하여 상온에서 600°C까지 Ar 분위기에서 승온속도는 10°C/min으로 진행하여 각 조성에 대한 용점을 파악하였다. 이후 실제 브레이징 공정 온도에서의 젖음성을 측정하기 위해 각 조성의 합금을 와이어 커팅을 통해 지름 5mm, 높이 1mm의 디스크 형태로 가공하였다. 가공된 시편을 Al 3003 plate 위에 위치시키고 표면 산화막 제거를 위해 Al-flux를 증류수와 1:9로 혼합하여 가공시편 위에 도포 후 실험을 진행하였다. 실험조건은 Ar 분위기에서 570°C까지 승온속도는 5°C/min으로 진행하였고 5분간 유지시간을 두어 젖음성을 평가하였다. 각 조성에 대한 젖음성 실험 후 Image analyzer(UTHSCASA Image Tool) 프로그램을 이용하여 재료의 초기 면적 및 퍼진 면적을 계산하여 조성별 젖음성을 비교하였다. 용점 및 조성에 따른 젖음성 테스트 후 실제 브레이징 공정을 통해 제조된 시편의 인장테스트를 진행하였다. 모재는 Al 3003을 사용하여 와이어커팅을 통해 $100 \times 25 \times 1$ mm³으로 가공하였고, 인장테스트 시편제조에 용가재로 사용된 Al-20Cu-10Si-5Sn 합금은 와이어커팅을 통해 $25 \times 25 \times 1$ mm³으로 가공하여 젖음성 테스트에 사용된 Al-flux : 증류수 혼합(1:9) 용액을 도포 후 접합을 진행하였다. 제조된 인장시편을 이용하여 인장속도 5 mm/min으로 파단이 일어날 때 까지 인장테스트를 진행하였다.

3. 결과 및 고찰

Al-Cu-Si 합금 및 Al-Cu-Si 합금에 Sn을 첨가한 시편에 대해 XRD를 통해 상 분석을 진행하고 Fig. 1에 나타내었다. XRD 분석을 통해 Al-20Cu-10Si 조성의 3원계 합금 내에 Al, Al_2Cu , Si 상이 존재한다는 것을 Fig. 1의 XRD 패턴을 통해 확인하였고, Sn이 첨가된 4원계 합금에서는 Al, Al_2Cu , Si, Sn 상의 피크를 확인하였

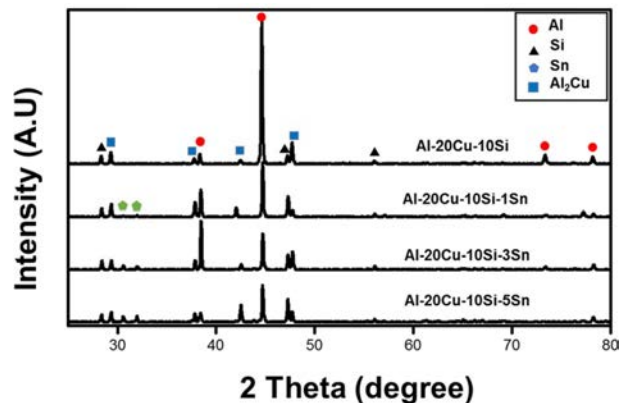


Fig. 1. XRD pattern of Al-Cu-Si ternary alloy and Al-Cu-Si-Sn quaternary alloys.

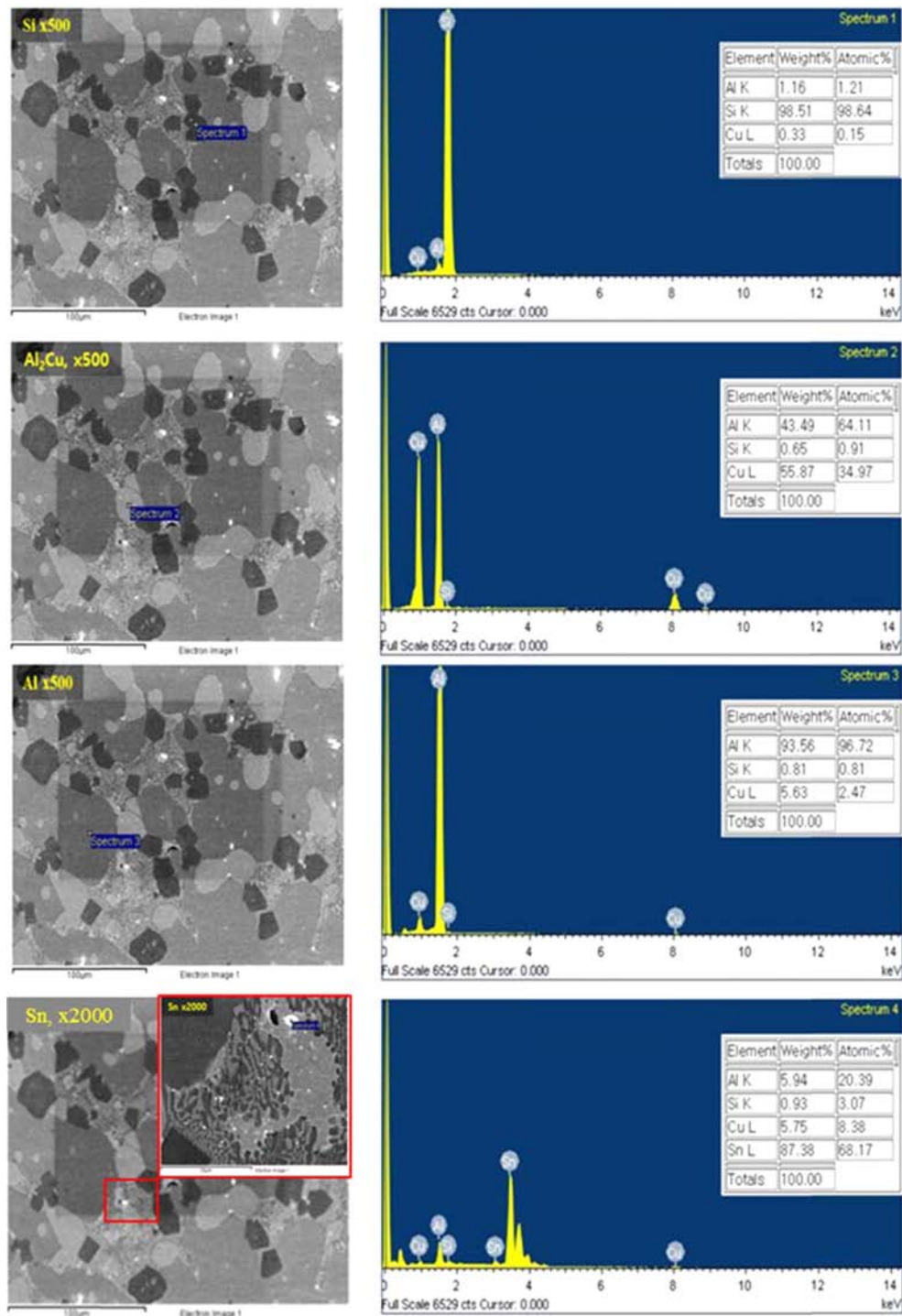


Fig. 2. SEM images of Al-20Cu-10Si-5Sn alloys and Component analysis through energy dispersive spectrometer(EDS).

다. 이를 통해 첨가된 Sn은 다른 원소와의 반응을 통한 2차상의 형성 없이 존재함을 XRD 분석을 통해 확인하였고, 이는 Al-Cu-Sn 3원계 상태도와 유사한 결과로 판단된다.¹⁶⁾

이후 Sn 첨가량 별 미세구조 및 각 상의 조성을 확인하기 위해 SEM-EDS 분석을 진행하였고, EDS 분석

결과를 Fig. 2, Sn 첨가량 별 미세구조는 Fig. 3에 각각 나타내었다. EDS분석은 Sn 상의 용이한 관찰을 위해 Sn이 가장 많이 첨가된 Al-20Cu-10Si-5Sn 조성의 시편을 이용하여 분석하였고, 미세구조 이미지에 표시된 부분에 대한 EDS 분석결과를 나타내었다. 1번 부분의 경우에는 98% 이상의 Si와 미량의 Al, Cu로 구성된 것으로 보

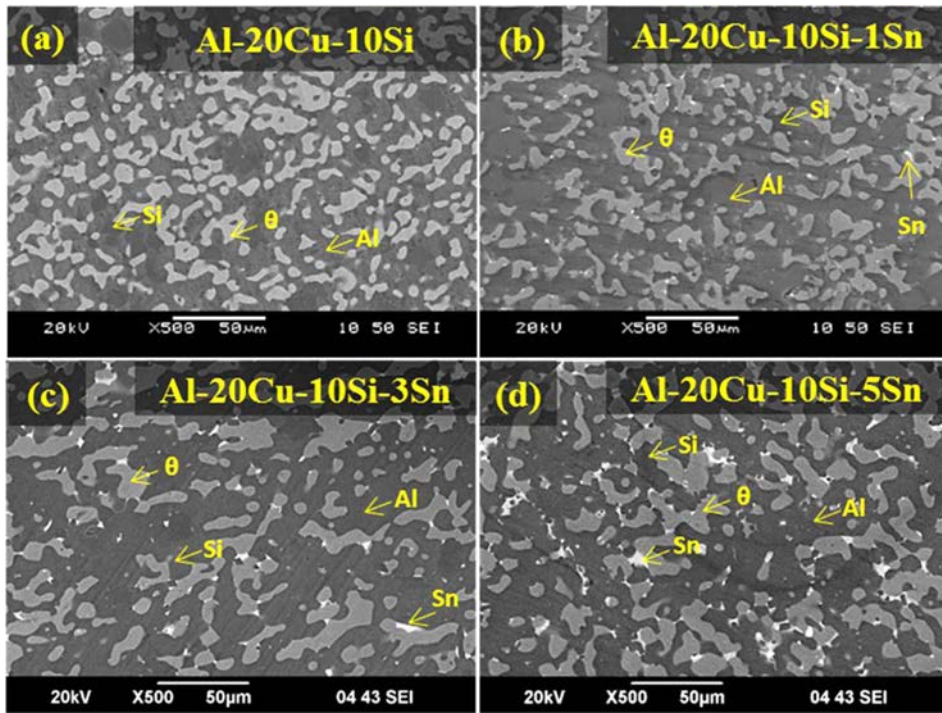


Fig. 3. Microstructure of heat treated (a) Al-Cu-Si ternary alloy and (b) Al-20Cu-10Si-1Sn, (c) Al-20Cu-10Si-3Sn, (d) Al-20Cu-10Si-5Sn quaternary alloys.

아 Si상으로 판단되며, 2번 부분은 96% 이상의 Al과 소량의 Cu, Si이 확인되었는데, 이는 Al-Cu-Si 3원계 상태를 통해 확인한 결과 Cu와 Si는 Al에 고용도를 가지므로 Cu와 Si를 고용한 형태의 Al 기지상(matrix)으로 판단된다. 또한 3번 부분은 Cu와 Al의 atomic ratio가 1:2를 보이므로 θ 상 (Al_2Cu)으로 판단된다. 이 부분에서 밝게 나타난 4번 부분의 상은 Sn 상으로 확인되었다. EDS분석을 통해 Fig. 1에 나타난 XRD 분석과 동일하게 Al-Cu-Si-Sn 4원계 합금은 Al, Al_2Cu , Si, Sn 상으로 형성되어 있으며 Sn이 다른 원소와의 반응 없이 존재함을 확인할 수 있었다. EDS 분석결과를 바탕으로 Fig. 3에 SEM 이미지에 분석된 상을 표시하여 나타내었다. 모든 조성에서 미세구조는 Al 기지 내에 Si, Al_2Cu , Sn상이 존재하는 구조를 가지고 있음을 확인하였다. 또한, Sn 첨가량이 증가함에 따른 미세구조 변화는 크게 나타나지 않았지만 θ 상 주변에 존재하는 Sn상의 분율이 증가함을 SEM을 통해 확인할 수 있었다.

이는 시편 제조 과정에서 용융된 Sn이 Cu에 고용되고, 냉각 과정에서 θ 상이 형성될 때 Sn이 석출되어 나타난 현상으로 판단된다.

Fig. 4에는 기존 브레이징용 용가재로 사용되는 Al-Cu-Si 3원계 합금에 저용점 금속인 Sn을 1, 3, 5 wt%를 첨가하였을 때의 용점 변화를 확인하기 위해 DSC 곡선을 통해 각 시편의 용점을 분석하여 나타내었다. DSC 곡

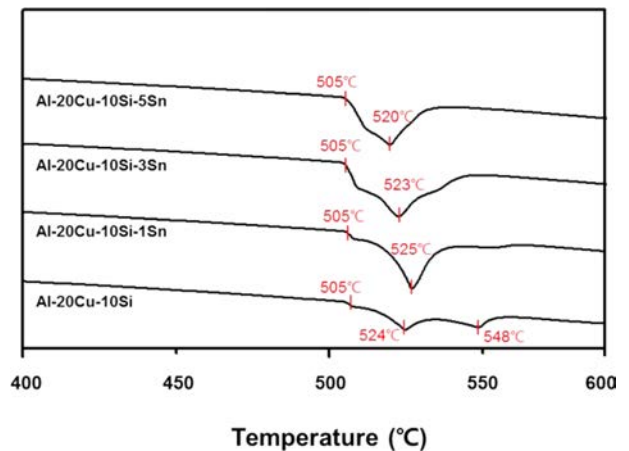


Fig. 4. DSC curves of the Al-20Cu-10Si filler metal and Al-Cu-Si-Sn filler metals.

선을 통해 기존에 브레이징 용가재로 사용되던 Al-20Cu-10Si 조성을 갖는 합금의 흡열피크는 524°C, 548°C에서 확인되었으며, 548°C 정도의 흡열피크를 나타내는 3원계 합금에 Sn을 첨가하였을 때, Sn의 첨가량에 따라 흡열피크가 나타나는 온도가 520°C까지 감소되는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 Sn 첨가량이 증가할수록 브레이징 공정 중 나타나는 Sn 액상량이 증가하게 되고, Sn 액상량이 증가함에 따라 기지상으로 존재하는 Al의 용점이 감소하여¹⁷⁾ 나타난 결과로 판단된다.

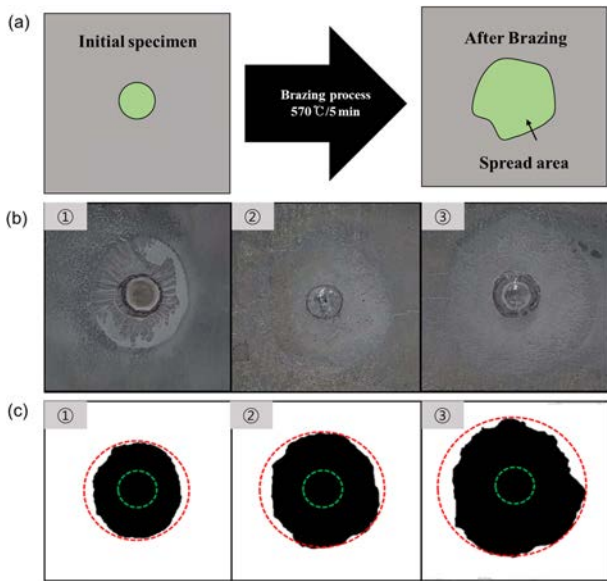


Fig. 5. (a) Schematic information of measuring the wettability, (b) Image of spread area of Al-Cu-Si-Sn filler metal, (c) Analyzed image of initial location of specimens, spread area, circumscribed circle of spread area.

이후 제조된 합금의 브레이징 특성 평가를 목적으로 각 조성에 대해 젖음성 테스트를 진행하였다. 젖음성이 높을수록 접합과정에서 모재사이로 모세관 현상에 의한 침투가 일어나기 용이하므로 각 조성의 젖음성을 평가하여 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5의 (a)는 Al-Cu-Si-Sn 조성 용가재의 브레이징 전, 후의 형상을 모식도로 나타내었고, Fig. 5(b)는 실제 젖음성 실험 후의 이미지, (c)에는 Fig. 5의 (b)를 바탕으로 초기 용가재의 위치 및 퍼진 면적(spread area), 퍼진 면적의 외접한 원을 나타내었다. 이후 Image analyzer 프로그램을 이용하여 퍼진 면적을 계산하여 Table 1에 나타내었다. Sn이 첨가된 Al-Cu-Si 3원계 합금은 Ar분위기 하 570 °C에서 5 min간 열처리 결과 모든 조성에서 용융이 발생하였고, Table 1에 나타나듯이 Sn의 첨가량이 1, 3, 5 wt%로 증가할수록 퍼진 면적은 각각 평균 1.71, 2.46, 3.34 cm²로 나타났다. 이는 Sn 함량이 증가할수록 용점 감소에 의해 액상 출현 시기가 빨라져 동일 열처리 시간 동안 더 넓은 면적으로 퍼져나간 것으로 판단된다.

Fig. 6에는 Sn첨가량에 따른 Al-Cu-Si-Sn 합금의 로크웰경도를 측정하여 나타내었다. 로크웰경도는 Rockwell

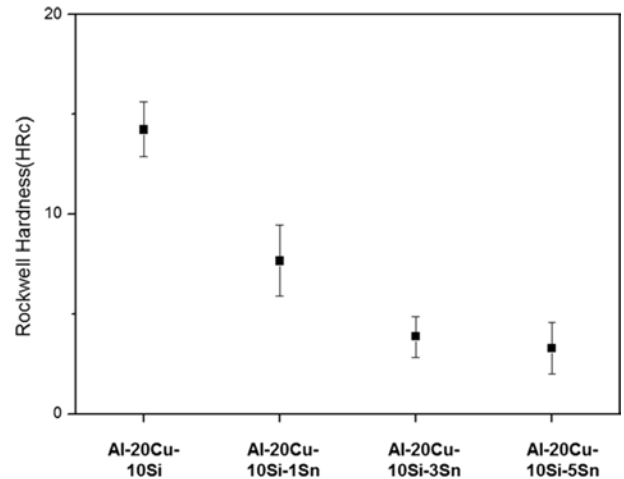


Fig. 6. Rockwell hardness of the Al-20Cu-10Si filler metal and the Al-Cu-Si-Sn filler metals.

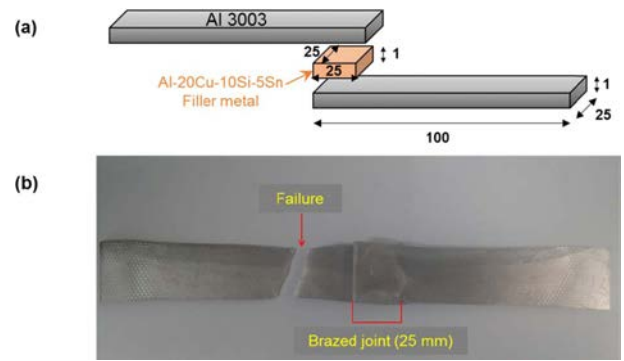


Fig. 7. (a) Schematic information of tensile test specimen jointed by Al-20Cu-10Si-5Sn filler metal, (b) the result of tensile test and failure occurred in Al3003 plate.

C scale (하중 150 kg)으로 설정하여 모든 시편에 대해 20회 측정 후 평균값으로 나타내었다. 기존 Al-20Cu-10Si 조성과 비교하여 1 wt% Sn이 첨가되었을 때의 평균 경도값은 각각 14.23, 7.68 HRc로 나타났고, Sn이 첨가됨에 따라서 기계적 특성은 절반 정도의 값으로 감소하는 것을 확인하였다. 또한 Sn의 첨가량이 증가함에 따라서 기계적 특성 또한 지속적으로 감소하는 경향을 확인하였다. 이러한 결과는 Sn첨가량 증가에 따라 Fig. 3의 미세구조와 같이 경도가 낮은 Sn상(Sn-cluster)의 분율이 증가하여 전체적인 기계적 특성의 감소를 가져온 것으로 판단된다.

Table 1. Calculated spread area via Image analyzer program.

No.	Composition	Spread area	Average
①	Al-20Cu-10Si-1Sn	1.72 cm ² 1.68 cm ²	1.74 cm ² 1.71 cm ²
②	Al-20Cu-10Si-3Sn	2.51 cm ² 2.44 cm ²	2.42 cm ² 2.46 cm ²
③	Al-20Cu-10Si-5Sn	3.52 cm ² 3.13 cm ²	3.38 cm ² 3.34 cm ²

위와 같은 실험 통해 본 연구에서는 Al-20Cu-10Si 조성의 용가재용 합금에 Sn을 첨가하였을 때, 용접의 감소 및 동일 온도에서 우수한 젖음성을 확인하였다. 이러한 Sn이 첨가된 4원계 용가재를 실제 브레이징 공정에서 접합시켰을 때의 접합도를 확인하기 위해 앞서 가장 낮은 용점을 나타내며 높은 젖음성을 보인 Al-20Cu-10Si-5Sn 합금을 이용하여 모재로 사용된 Al3003 합금을 접합 후 인장테스트를 진행하였다. 인장테스트의 모식도 및 인장테스트 후 파단모양을 Fig. 7의 (a), (b)에 각각 나타내었다. 인장테스트 결과 접합면이 아닌 모재(Al 3003)에서 파단이 일어났으며(Fig. 5(b)), 이를 통해 접합면의 인장강도가 모재의 인장강도보다 높아 실제 브레이징 공정에 적용이 가능할 것으로 판단된다.

4. 결 론

기존 Al-20Cu-10Si 3원계 용가재에 1, 3, 5 wt% Sn을 첨가하였을 때 Sn은 다른 원소와의 반응 없이 존재하는 것을 SEM 및 XRD를 통해 확인하였다. 또한 Sn 첨가량이 증가할 수록 재료의 용점이 하락하는 것을 DSC 곡선을 통해 확인할 수 있었고, 이는 용점이 낮은 (232 °C) Sn의 첨가량이 증가함에 따라 Sn상의 분율이 증가하고 열처리 후 급속냉각 과정에서 일부의 Sn이 Al-Cu 상에 고용되어 전체적인 용점이 감소한 것으로 판단된다. 또한 각 조성의 용점과 함께 브레이징 특성에 영향을 미치는 젖음성을 동일 조건 하에서 측정할 결과, Al-Cu-Si 3원계 시편은 용융되지 않았지만, Sn이 첨가된 모든 시편은 용융되어 일정 면적의 퍼짐성을 나타내었으며, 5 wt% Sn 이 첨가된 시편의 평균 면적 3.34 cm² 으로 가장 젖음성이 좋은 것으로 확인되었다.

또한 Sn첨가에 따른 기계적 특성의 변화를 확인하기 위해 로크웰경도를 측정하여 기계적 특성을 평가한 결과, Sn첨가량이 증가할수록 기계적 특성이 감소함을 확인할 수 있었다. 이러한 이유는 경도가 낮은 금속이 다른 원소와의 2차상 형성 없이 존재하여 Sn첨가량이 증가할수록 경도가 감소한 것으로 판단된다. 실제 브레이징 공정에 적용 가능성 판단을 위해 가장 낮은 용점 및 높은 젖음성을 나타낸 Al-20Cu-10Si-5Sn 조성의 용가재를 이용하여 모재(Al 3003)를 접합 후 인장테스트를 이용하여 인장강도를 측정할 결과, 접합부의 인장강도가 모재의 인장강도보다 우수하여 모재에서 파단이 일어나는 것을 확인하였다. 따라서 5 wt% Sn을 첨가하였을 때, 우수한 브레이징 특성을 나타내는 것을 확인하였고, 접합부에서의 기계적 특성이 모재보다 우수하여 브레이징 용

가재로 사용이 가능하다고 판단된다.

Acknowledgement

This work was supported by the Technological Innovation R&D Program(S2161336) funded by the Small and Medium Business Administration(SMBA, Korea).

This research was supported by Basic Science Research Program through the National Research Foundation of Korea(NRF) funded by the Ministry of Education (2016-R1A6A1A03013422).

References

1. A. Sharma, Y. S. Shin and J. P. Jung, *J. Weld. Joining*, **33**, 1 (2015).
2. R. S. Timsit and B. J. Janeway, *Weld. Res.*, 119s-128s (1994).
3. W. Dai, S. Xue, J. Lou and S. Wang, *Mater. Trans.*, **53**, 1638 (2012).
4. I. C. Yeo and I. C. Kang, *J. Korean Powder Metall. Inst.*, **22**, 21 (2015).
5. G. J. Jang, K. T. Kim, S. S. Yang, Y. J. Kim and Y. H. Park, *J. Korean Powder Metall. Inst.*, **21**, 460 (2014).
6. Y. Sugiyama, *Weld. Int.*, **3**, 700 (1989).
7. N. Hayasaka, Y. Koga, K. Shimomura, Y. Yoshida and H. Okano, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, 1571 (1991).
8. T. Hattori, S. Sakai, A. Sakamoto and C. Fujiwara, *Weld. J.*, **73**, 233s-240s (1994).
9. L. C. Tsao, M. J. Chiang, W. H. Lin, M. D. Cheng and T. H. Chuang, *Mater. Charact.*, **48**, 341 (2002).
10. T. L. Su, S. S. Wang, L. C. Tsao, S. Y. Chang, T. H. Chuang and M. S. Yeh, *J. Mater. Eng. Perform.*, **11**, 187 (2002).
11. S. Kanae, K. Minoru and T. Yo, *J. Jpn. Inst. L. Metals*, **43**, 533 (1993). (in Japan)
12. Y. Shi, L. Shao, J. Huang and Y. Gu, *Mater. Sci. Technol.*, **29**, 1118 (2013).
13. L. C. Tsao, W. P. Weng, M. D. Cheng, C. W. Tsao and T. H. Chuang, *J. Mater. Eng. Perform.*, **11**, 360 (2002).
14. L. C. Tsao, T. C. Tsai, C. S. Wu and T. H. Chuang, *J. Mater. Eng. Perform.*, **10**, 705 (2001).
15. T. H. Chuang, M. S. Yeh, L. C. Tsao, T. C. Tsai and C. S. Wu, *Metall. Mater. Trans. A*, **31A**, 2239 (2000).
16. H. R., Kotadia, E. Doernberg, J. B. Pater, Z. Fan and R. Schmid-fetzer, *Metall. Mater. Trans. A*, **40A**, 2202 (2009).
17. P. Franke and D. Neuschütz, *Binary Systems (Part 5: Binary systems supplement 1)*, 1-4, Springer Berlin Heidelberg, Germany (2007).