(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C23C 10/28

(45) 공고일자 1997년04월16일
(11) 공고번호 97-005419

| | | | |
|---|---|---|---|
| (21) 출원번호 | 특1989-0001247 | (65) 공개번호 | 특1989-0013201 |
| (22) 출원일자 | 1989년02월03일 | (43) 공개일자 | 1989년09월22일 |
| (30) 우선권주장 | 558,078 1988년02월03일 캐나다(CA) | | |
| | |
|---|---|
| | 알칸 인터내셔날 리미티드 뽈 제이. 레미욱스 |
| | 캐나다 퀴벡, 몬트리올, 웨스트, 쉐르브룩 스트리트 1188 |
| (73) 특허권자 | |
| | 캐나다 퀴벡 몬트리올 웨스트 쉐르브룩 스트리트 1188 |
| (72) 발명자 | 폴 에밀 포틴 |
| | 캐나다 온타리오 킹스톤 애브뉴로드 256 |
| | 피에르 헨리 마로이스 |
| | 캐나다 온타리오 킹스톤 노치 힐 로드 131 아파트 607 |
| | 듀이 고르돈 수트클리프 에반스 |
| (74) 대리인 | 김명신 |

*심사관 : 이재춘 (책자공보 제4947호)*

**(54) 내식성 알루미늄 제조물 및 그 제조방법**

*요약*

내용 없음.

*대표도*

*도1*

*명세서*

[발명의 명칭]

내식성 알루미늄 제조물 및 그 제조방법

[도면의 간단한 설명]

제1도는 브레이징된 샘플의 현미경 사진.

제2도는 조밀한 침전체 띠가 노출되어 있는 샘플의 현미경 사진.

제3도는 주 코어합금이 노출되어 있는 샘플의 현미경 사진이다.

* 도면의 주요부분에 대한 부호의 설명

(a) : 피복층 (b) : 띠

(c) : 코어합금 (d) : AA 1070층

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 알루미늄 제조물, 특히 그 제조방법 뿐만 아니라 내식성이 개선된 알루미늄 제조물에 관한 것이다. 내식성은 여러가지 응용분야에서 사용되는 많은 알루미늄 성분에 있어서 공통된 관심사이다.

예를들어, 노면 염분 및 습기는 자동차 라딩에이터에 종종 구멍을 내는 원인이 된다. 브레이징(brazing)에 있어서 부식문제는 구조부 또는 코어와 브레이징층 사이에 중간층을 첨가함으로써 어느 정도 경감될 수 있는 것으로 알려져 왔다.

이러한 중간층에 대해서는 예를들어 밀러의 미합중국 특허 제2,821,014호에 기술되어 있다.

진공 브레이징의 부식문제는 특히 싱글레톤외 다수의 미합중국 특허 제3,788,824호에 다루어져 있는데, 이 특허 명세서에는 내식성 및 내처짐성을 제공하기 위해 코어합금 또는 피복합금에 철이 첨가되는 것으로 기술되어 있다.

그 외에도 미합중국 특허 제,4,039,298호, 제4,093,782호, 3,994,695호, 4,339,510호 및 4,649,087호 등에도 입자간 내식성을 개선시키는 것으로 특히 코어합금에 대한 합금성분을 여러가지로 조합시킨 예가 기술되어 있다. 나카무라의 미합중국 특허 제4,172,548호에서는 브레이징시이트의 입자크기는 직경 60㎛ 이상으로 제어함으로써 진공 브레이징시 부식을 제어하는 방법을 제안하고 있는데 이

는 완전 어닐링을 수반하는 제어된 냉각가공에 의해 이루어진다. 피니간의 다수의 미합중국 특허 제 4,586,694호에도 또한 진공 브레이징된 생성물에서의 부식문제를 고려하여 제어된 냉간 가공 이전에 중간어닐링을 실시하는 방법이 제안되어 있다. 이 제어된 냉간가공은 소정의 압하율내에서 유지되어진다. 알루미늄 성분내의 입자간 부식과 같은 부식은 합금물질이 고용체 및/또는 미세하게 침전된 입자형태의 망간을 소정의 최소량으로 포함하도록 합금물질의 특정한 조성을 조합하고, 그 표면에 실리콘이 풍부한 층을 제공하여, 표면이 코팅된 합금을 단시간 동안 고온에서 열처리함으로써 제어될 수 있다는 것이 발견되었다. 본 발명의 생성물에 사용된 알루미늄 합금물질은 0.4% 이하의 철, 0.15% 이하의 실리콘, 0.1-0.6%의 구리와 0.7-1.5%의 망간을 포함하고 있는 알루미늄 베이스의 합금이다.

때에 따라 선택적으로 0.85 이하의 마그네슘 및/또는 0.05-0.25%의 지르코늄도 이 합금에 포함된다. 이 합금은 주조, 압출, 열간 압연등과 같은 여러가지 수단에 의해 예비, 중간 또는 최종 생성물로 형성된다.

예를들어 시이트(sheet) 또는 후에 한걸음 더 나아가 형성될 수 있는 중간형태 또는 최종 생성물일 수 있다.

충분한 양의 망간이 고용체 및/또는 크기가 0.2㎛ 미만인 침전된 입자형태로 유지될 수 있도록 하는 방식으로 성형이 이루어져야 한다.

일반적으로, 이는 물질이 상승된 온도에 노출되는 시간을 제한하고 525℃ 이상의 온도에 노출시키는 것을 피해야 한다는 것을 의미한다. 실리콘을 함유하고 있는 층은 보호되는 알루미늄 제조물의 하나 또는 그 이상의 표면에 적용된다. 이는 1-15%의 실리콘을 함유하고 있는 알루미늄-실리콘 합금으로 화염 분사, 피복등과 같은 여러가지 방법에 의해 이루어질 수 있다. 실리콘을 포함하고 있는 표면층을 가지고 있는 이런 알루미늄 합금 생성물이 550℃ 또는 그 이상의 온도에서 최종열처리될때 실리콘 코팅막에 아주 근접한 합금물질에는 열처리된 제조물의 내식성을 개선시키는데 중요한 역할을 하는 것으로 나타난 조밀한 침전체 띠(band)가 형성되는 것으로 밝혀졌다. 이러한 고온처리는 단시간, 예를들어 한시간 미만, 바람직하기로는 30분 미만동안 실시하는 것이 바람직하다.

조밀한 침전체 띠는 합금의 본체로 우선적으로 부식해 들어가서 주합금체가 공격을 받기전에 실제적으로 부식되어 버린다.

그러므로 생성물에 구멍이 나는 것이 방지된다. 주조 잉곳에서는 대부분의 망간이 매우 포화된 고용체로 존재하는 것으로 알려져 있다.

최종 열처리 전에 본 발명의 합금이 미세하고 균일하고 분포된 망간 함유 입자의 조밀한 침전체를 나타내 보이는 것으로 관찰되었다.

최종 열처리를 위해 금속이 약 600℃의 온도로 가열되고 대부분의 합금에서 가장 작은 침전체 입자가 불안정해져서 실리콘 코팅막의 바로 아래에 있는 침전체 띠를 제외하고는 고용체 형태로 되돌아간다.

x-레이에 의한 분석은 최종 열처리 기간동안 실리콘이 코팅막으로부터 합금으로 확산되어 실리콘 함유율이 높은 층이 형성되고, 망간 고용도가 현저하게 떨어지며 이는 망간-함유 입자의 재 용해를 최소화시킬 뿐만 아니라 여전히 고용체로 남아 있는 망간의 침전을 증가시키는 것을 보여주었다. 침전체 띠의 입자 자체는 실리콘을 포함하고 있지만 침전체 띠에서 떨어져 있는 입자는 실리콘을 거의 또는 전혀 포함하고 있지 않다. 최종 열처리 전에 상기 입자(흔히 분산질로 지칭됨)는 미세하고 수없이 많으며 그 크기가 0.03-0.1㎛이다.

최종 열처리 기간동안 보다 작은 입자가 용해되고 약간의 망간이 남아 있는 보다 굵은 입자위에 그 크기를 0.1-0.4㎛로 증가시키면서 침전된다.

그러나 실리콘 코팅 막 아래의 침전체 띠에는 실리콘 함량때문에 미세한 입자가 열처리 온도를 견뎌내고 고용체 형태의 약간의 망간이 입자 위에 침전된다. 조밀한 침전체 띠는 통상적으로 그 두께가 약 20-50㎛이며, 약 25-40㎛인 것이 바람직하다. 이하 알루미늄-실리콘 합금을 그 표면에 피복시킴으로써 실리콘층이 적용된 시이트 제조물의 견지에서 본 발명에 따른 제조물의 제조방법에 대해 기술하고자 한다.

압출, 주조 등과 같은 그 외의 제조방법은 본 발명의 원리를 이 기술분야에서 통상의 지식을 지닌 사람들이 실시할 수 있는 것이면 가능하다. 주조 합금물질은 열간 압연 이전에 바람직하기로는 425-525℃로 가열되어 온도를 일정하게 하는데 요구되는 최소의 시간동안 이 온도에서 유지된다.

바람직하기로는 열간 압연의 첫번째 단계에서 망간-함유 합금 위에 알루미늄-실리콘 합금을 피복함으로써 코팅막이 만들어진다. 그 물질을 어닐링하지 않는 것이 바람직하다 하더라도 바람직한 기계적인 물성을 얻는데 어닐링이 필요하다면 그 어닐링 온도는 완전어닐링에 대해서는 약 450℃ 이하, 부분어닐링에 대해서는 350℃ 이하이어야 하며, 그 물질이 최종 게이지로 압연된 후에 어닐링이 실시되어야 한다. 피복된 생성물의 코어 합금은 통상적으로 알루미늄 어소시에이션 합금의 3XXX 시리이즈형이다. 그러나 상기 언급한 조성 범위내에 있어야 하며 합금이 0.2% 이하의 철, 0.1% 이하의 실리콘, 0.2-0.4%의 구리, 0.2-0.4%의 마그네슘, 0.9-1.1%의 망간 및 때에 따라 선택적으로 0.1-0.15%의 지르코늄을 포함하는 것이 바람직하다.

그러므로 0.6%의 철과 0.3%의 실리콘을 포함하고 있는 정규의 3003 또는 3005형 코어합금의 경우에는 바람직한 부식 방지성을 제공하기에는 불충분한 희미한 침전체 띠가 열처리된 시이트에 형성되었다.

반면 좀 더 순수한 베이스가 본 발명의 한계 범위이내에서 사용될때는 확실하고 효과적인 조밀한 침전체 띠가 열처리된 시이트에 형성된다.

특히 철이 0.2% 미만으로, 실리콘이 0.1% 미만으로 유지될때 좋은 결과를 얻을 수 있다.

실리콘이 0.05% 미만으로 유지될때 보다 좋은 결과를 얻을 수 있다.

실리콘이 망간 고용도에 가장 크게 영향을 주기 때문에 코어 합금에서 그 함량이 너무 높으면 강력하고 효과적인 침전체 띠를 얻을 수가 없다. 코어 합금의 진귀성 뿐만 아니라 강도의 증가를 위해 구리가 첨가된다.

피복에는 구리가 포함되어 있지 않기 때문에 어닐링 및 최종 열처리 기간 동안 코어의 침전체 띠 부분으로부터 코팅막으로 구리가 확산되어 코어의 나머지 부분에 비해 조밀한 침전체 띠 부분에서 구리가 감소되는 효과가 생기고 이것은 침전체 띠의 진귀성을 떨어뜨리며, 이에 의해 조밀한 침전체 띠의 효용성을 증대시킨다. 망간은 침전체 띠 형성에 있어서 근복적인 역할을 하므로 망간의 함유율이 반드시 높아야 한다.

마그네슘은 합금을 강화시키기 위해 첨가된다.

티타늄은 입자 정련제로서 첨가될 수 있으나 침전체 띠의 형성에는 기여하지 않는다.

지르코늄은 내처짐성(sag resistance)을 증가시키기 위해 첨가될 수 있다. 코어합금이 실리콘 함물 물질이 들어 있는 양쪽면에 코팅될때 양면에 침전체 띠가 형성되고 부식 방지성이 생긴다.

어떤 경우에는 생성물의 한면만을 보호할 필요가 있으며 그때에는 보호를 요하는 면에만 실리콘이 풍부한층을 공급해준다. 또한 다른면을 순수한 알루미늄층과 같은 또 다른 형태의 보호층으로 코팅하는 것도 바람직하다. 종래의 제조방법에서 AA 3XXX 시리즈의 합금은 일반적으로 고온에서 균질화된다. 이는 보통 550-625℃로 가열하고 여러시간 동안 침지시킴으로써 이루어진다. 이런 처리를 한 다음에는 더 낮은 온도에서 제2차 침지시키거나 또는 비슷한 온도로 천천히 냉각한다.

더 나아가 시이트를 제조하는 동안 어떤 단계에서 시이트 제조물을 만들고 중간어닐링을 하는 것이 통상적이다.

본 발명에 따른 코어의 합금 조성과 제조 방법으로는 균질화와 중간어닐링이 모두 제조물의 내식성에 좋지 않다는 것이 밝혀졌다. 침전체가 미세할수록 침전체가 열처리 기간동안 용해되는 경향이 크다. 이는 다시 종래의 방법으로 제조된 시이트에 비해 코어의 내식성이 개선되는 효과를 가져온다. 코어는 어떠한 적합한 상업적인 주조방법에 의해서도 주조되는데 직접 냉각 방법이 바람직하다. 형성된 잉곳이 분리되고 바람직한 Al-Si 합금 선형플레이트를 가지고 있는 코어합금이 425-525℃ 범위에서 예비 열처리되고 열간 압연되어 플레이트가 코어에 결합되고 그 두께가 잇다른 냉간 압연의 허용수치로 감소된다. 열간 압연과 본 발명에서 각각 요구되는 사항을 가장 잘 맞춰주기 위해서 475-500℃의 온도가 바람직하며 이 온도에서 오랫동안 침지하는 것은 피해야 한다.

이런 생각은 코어합금내의 망간을 가능한한 고용체 또는 후에 600℃의 온도에 노출될때 불안정해지기에 충분히 작은 매우 작은 침전체 입자로 유지하는 것이다. 열간 압연된 스토우크(stock)는 어떠한 중간어닐링도 없이 최종게이지로 직접 냉간 압연되는 것이 바람직하다.

그러므로 상술한 바와같이 일반적으로 냉간 압연시에 약간의 중간어닐링을 한 경우에 보다 좋지 않은 부식결과가 나타난다.

냉간 압하율은 합금이 과도한 에지 크랙킹 없이 견뎌낼 수 있을 정도의 약 50-90%가 좋다. 최종 열처리 전에 보통 복합 시이트가 바람직한 부품으로 만들어진다.

냉간 압연된 시이트는 성형성이 좋지 않아서 부품으로 성형될 수 있도록 물질의 성형성을 증가시키기 위해 어닐링 또는 부분어닐링을 할 필요가 있다.

여기에서 다시 같은 원리가 적용된다 : 어닐링 온도와 시간은 망간-함유 굵은 침전체 입자의 형성을 피할 수 있도록 최소의 수준으로 유지되어야 한다. 완전어닐링은 일반적으로 약 350-425℃에서, 반면 부분 어닐링은 약 250-350℃에서 실시한다. 어닐링 동안 코팅막으로부터 코어로 실리콘이 확산되기 시작하지만 확산속도는 425℃ 및 그 미만의 온도에서 매우 느리다.

실리콘이 급속하게 확산되어 고용체 형태의 대부분의 망간이 침전되어 침전체 띠를 만드는 것은 최종 열처리, 특히 550-600℃ 범위에서가 대부분이다. 열처리 온도로부터 서서히 냉각될때 부가적인 확산이 일어난다. 침전체의 성장을 방지하기 위해 충분히 높은 가열 및 냉각속도를 이용한다면 어닐링과 고온처리를 결합할 수도 있다.

예를들어 30℃/min의 속도가 적합하다. 다음 실시예는 본 발명을 보다 명확하게 나타내 주지만 본 발명의 범위가 다음 실시예로 제한되는 것은 아니다.

[실시예 1]

11종류의 서로 다른 합금이 제조되었는데 이들 합금의 조성은 다음 표 1과 같다.

*[표 1]*

화학적 조성(wt.%)

| 주조번호 | Cu | Fe | Mg | Mn | Si | Ti |
|---|---|---|---|---|---|---|
| IRD | 0.31 | 0.19 | 0.27 | 1.11 | 0.05 | 0.008 |
| JBN | 0.31 | 0.60 | 0.31 | 1.11 | 0.08 | 0.014 |
| JBO | 0.30 | 0.17 | 0.31 | 1.10 | 0.13 | 0.014 |
| JBP | 0.30 | 0.17 | 0.30 | 1.09 | 0.21 | 0.014 |
| JBQ | 0.30 | 0.17 | 0.28 | 1.09 | 0.33 | 0.014 |
| JBR | 0.30 | 0.31 | 0.30 | 1.09 | 0.12 | 0.013 |
| JBS | 0.30 | 0.45 | 0.28 | 1.09 | 0.21 | 0.013 |
| JBT | 0.31 | 0.20 | 0.30 | 0.58 | 0.06 | 0.013 |
| JBU | 0.15 | 0.51 | 0.51 | 0.59 | 0.20 | 0.014 |
| JBV | <0.01 | 0.19 | 0.30 | 0.99 | 0.06 | 0.013 |
| JBW | 0.30 | 0.18 | <0.01 | 0.98 | 0.06 | 0.013 |

공업적인 잉곳을 사용하여, 본 발명에 따라 합금 IRD가 제조되었고, 그밖의 샘플은 실험실에서 제조되었다.

이러한 합금은 3 3/4×9 DC 시이트 잉곳에서 주조되고 분리된 다음 0.2%의 망간을 포함하고 있는 AA4047로 피복되고 500℃로 예비 열처리된 다음 0.2인치로 열간 압연되었다.

0.015인치로 냉간 압연된 후 시이트 샘플을 300℃에서 부분어닐링한 후 550-600℃에서 열처리했다. 이렇게 하여 얻은 샘플에 대해 SWAT 부식시험(ASTM G43)을 한 다음 AL-Si 코팅막 바로 아래에 있는 코어합금의 조밀한 침전체 띠의 형성에 미치는 조성의 영향을 금속학적으로 조사했다.

그 결과는 다음 표 2에 나타나 있다.

*[표 2]*

조성이 조밀한 침전체 띠의 형성에 미치는 영향

| 합 금 | 조밀한 침전체 띠 | 띠 등급* (1최고-10최저) | 부식 등급** (1최고-5최저) |
|---|---|---|---|
| IRD-.19 Fe | 두껍고 조밀 | 1 | 1 |
| JBO-.13 Si | 중간 밀음 | 3 | 2 |
| JBP-.21 Si | 얇고 희미함 | 5 | 4 |
| JBQ-.32 Si | 거의 없음 | 10 | 5 |
| JBN-.60 Fe | 두껍고 밀음 | 2 | 5 |
| JBR-.31 Fe .12 Si | 중간, 희미함 | 5 | 3 |
| JBS-.45 Fe .21 Si | 얇고 희미함 | 8 | 5 |
| JBT-.58 Mg | 얇고 희미함 | 9 | 5 |
| JBU-.59 Mn (3005) | 얇고 희미함 | 8 | 5 |
| JBV-No Cu | 중간, 희미함 | 7 | 4 |
| JBW-No Mg | 중간 밀음 | 4 | 3 |

* 침전체 띠 두께(㎛)와 강도를 기준으로 등급 분류

** SWAT에서 2,3,4주 동안 두가지 테스트를 한 결과치를 기준으로 등급 분류.

상기 결과는 0.3%의 실리콘에서는 침전체 띠가 형성되지 않았다는 사실로부터 침전체 띠의 형성에 실리콘이 특히 중요하다는 것을 보여주고 있다.

이는 본 발명에 따른 결과를 얻기 위해서는 낮은 실리콘 함유율이 필수적이라는 것을 확실히 보여주고 있다.

철의 함유율도 또한 중요하며 0.4% 미만의 철이 포함된 경우 가장 좋은 결과가 나오므로 철의 함유율이 낮은 것이 유리하다는 것도 또한 보여주고 있다.

조밀한 띠의 침전체가 대부분 망간으로 되어 있기 때문에 망간의 함유율을 낮추는 것은 위험하다.

마그네슘은 중요하지는 않지만 구리는 강하고 효과적인 침전체 띠를 형성하는데 있어서 중요하다.

[실시예 2]

다음 실험은 코어합금의 균질화와 중간어닐링이 본 발명의 제조방법에 어떻게 영향을 미치는지를 나타내고 있다.

0.32%의 구리, 0.17%의 철, 0.44%의 마그네슘, 1.06%의 망간, 0.05%의 실리콘 및 0.013%의 티타늄을 포함하고 있는 합금을 제조했다.

%는 모두 중량%이며 나머지는 알루미늄과 흔히 있는 불순물이다.

합금은 550℃에서 4시간 동안 균질화되거나 또는 500℃로 단순히 예비열처리되어 실시예 1에서 기술된대로 열간압연되었다.

이 합금은 0.2%의 마그네슘을 포함하고 있는 AA 4045로 피복된 다음 0.005로 냉간 압연되었다.

이렇게 하여 얻은 일부의 샘플을 중간어닐링하고 나머지는 중간어닐링하지 않은채 0.013인치의 최종 게이지로 냉간 압연했다.

최종적으로 부분적인 어닐링을 한 후 샘플로부터 쿠폰을 잘라내어 550-600℃에서 열처리한 다음 SWAT 부식 시험을 했다. 그 결과는 다음의 표 3에 나타나 있다.

*[표 3]*

균질화와 중간어닐링의 영향

| 예비열처리 ℃-h | 중간어닐링 ℃-h | 최종어닐링 ℃-h | 1-4주후 SWAT에 구멍(P)이 생긴 여부 | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | 1주 | 2주 | 3주 | 4주 |
| 550-4 | No | 360-2 | O | P | P | P |
| 560-1 | No | 360-2 | O | O | O | O |
| 500-1 | 350-1 | 280-2 | O | C | P | P |

상기 결과는 균질화가 이롭지 못하다는 것을 확실하게 보여주고 있다.

[실시예 3]

이 실시예는 조밀한 침전체 띠가 내식성에 미치는 영향에 대해 보여주고 있다. 0.31%의 구리, 0.19%의 철, 0.27%의 마그네슘, 1.11%의 망간, 0.05%의 실리콘, 0.008%의 티타늄, 0.01%의 아연과 나머지로 알루미늄을 포함하고 있는 코어합금을 제조했다.

이것을 주조하여 실시예 1에 기술된 것과 같은 방법으로 시이트를 만들었다.

이것의 한면은 AA 4045로, 다른 면은 AA 1070으로 피복했다. 최종 시이트는 두께가 0.0125인치였고, 2인치×6인치 샘플을 수직위치에서 최종 열처리했다. 이 시이트로부터 3개의 쿠폰을 잘라낸 다음 AA 1070면을 베이클라이트(Baklite) 마운트에 접착시켰다.

샘플 한개는 처리된 채로 두고 나머지 두개는 400그리트 실리콘 카바이드 페이퍼(grit silicon carbide paper)로 연마하여 조밀한 침전체 띠와 주코어 합금을 각각 별개의 케이스에 넣었다. 세개의 마운트를 SWAT 캐비넷에 넣고 48시간 동안 부식성 분위기를 유지했다.

그런 다음 3개의 시이트를 베이클라이트 마운트로부터 분리하여 각각으로부터 두 부분을 취해서 금속학적으로 조사했다. 그 결과는 제1-3도에 나타나 있는데, 도면에서 A는 피복층, B는 조밀한 침전체의 띠 C는 코어합금 D는 AA 1070층을 각각 표시되어 있다.

이러한 실험결과는 조밀한 침전체의 띠(B)가 코어합금(C)의 부식을 지연시키는데 있어서 좋은 결과를 나타내는 것을 보여주었다.

또한 일단 피복층(A)과 침전체의 띠(B)가 제거되거나 부식되어 버리면 48시간 이내에 코어합금(C)의 주요부분에 구멍이 생기는 것도 보여 주었다.

이런 성능을 AA 3005와 같은 표준 코어합금과 비슷했다.

[실시예 4]

다음 실험은 조밀한 침전체 띠의 특성을 알아보기 위해 이루어졌다.

실시예 3의 것과 동일한 조성을 가지고 있는 코어합금을 실시예 1에 기술되어 있는 것과 같은 방법으로 제조했다.

합금샘플을 열처리 전과 후에 조사했다.

그중 한가지 조사는 조밀한 침전체 띠의 내부와 외부에서 매트릭스와 구성성분을 TEM으로 조사하는 것이었다.

열처리 전에는 망간 함유 침전체 입자(흔히 분산질로 지칭됨)가 작고 수없이 많으며 그 크기가

0.03-0.1㎛였다.

브레이징 사이클 동안 침전체 띠 외부에서는 보다 작은 분산질이 용해되고 아주 소량의 보다 큰 분산질이 약 0.1-0.4㎛의 크기로 굵어졌다.

그러나 조밀한 침전체 띠에서는 작은 성분입자가 여전히 수없이 많은 것으로 밝혀졌다. 약간의 입자가 굵어졌으나 많은 작은 입자가 0.03-0.2㎛ 크기 범위에서 열처리 온도를 견뎌냈다. 열처리후 매트릭스와 입자에 대한 X-레이에 의한 에너지 분산분석(DEAX) 결과는 중요한 변화를 보여주었다.

그 평균 결과는 다음의 표 4에 나타나 있다.

*[표 4]*

코어매트릭스와 성분의 평균분석

| | 매트릭스 | | | | 침전체 입자 | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 측정횟수 | Al % | Mn % | Si % | 측정횟수 | Al % | Mn % | Si% |
| 열처리전 코어 | 3 | 99.5 | 0.5 | -- | 3 | 88.8 | 10.1 | 1.0 |
| 열처리후 침전체 띠 외부의 코어 | 2 | 99.3 | 0.6 | 0.02 | 2 | 82.3 | 17.6 | 0.1 |
| 열처리후 침전체 띠 | 2 | 98.7 | 0.1 | 1.2 | 4 | 78.8 | 14.4 | 6.8 |

상기 표는 코어내부인 매트릭스의 망간 함량이 열처리에 의해 약간 증가되지만 조밀한 침전체 띠에서는 현저하게 감소되었다는 것을 보여주고 있다. 동시에, 침전체 띠에서 떨어져 있는 곳은 실리콘 함량이 매우 낮지만 침전체 띠에서는 1.2% 수준이었다. 침전체 띠의 실리콘은 Al-Si 층으로부터 확산되어 온 것이다. 열처리 전에 침전체 입자에는 Al, Mn 및 Si가 포함되어 있었지만 열처리 후에는 침전체 띠에서 떨어져 있는 입자는 망간이 더 침전됨으로써 보다 굵어지고 대부분 Al과 Mn을 함유하고 있었다. 열처리 후, 침전체 띠의 입자가 포함하고 있는 평균 실리콘 함유율은 종래의 입자 보다 높았다.

열처리 동안 Al-Si층 바로 아래에 Si가 풍부한 층이 형성되고 실리콘 함량이 높아짐에 따라 코어합금의 망간의 고용도가 크게 떨어지는 것으로 나타났다. 코어내부에는 실리콘의 함량이 낮고 망간은 매우 용해성인 상태로 남아 있으므로 미세하고 불안정한 분산질이 용해되고 굵은 남아 있는 입자 위에 약간의 망간이 침전되었다. 열처리된 제조물에서는 고용체 형태의 망간이 침전체 띠 외부의 합금보다 침전체 띠에 실질적으로 더 적게 포함되어 있으며 침전체 띠 외부의 합금에 고용체 형태의 망간이 0.3% 이상 포함되는 것이 바람직하다.

상술한 발명의 상세한 설명은 본 발명을 단지 설명해 줄 뿐이며 첨부된 특허청구의 범위를 벗어나지 않는 범위내에서 이 기술분야에서 통상의 지식을 지닌 사람들에 의해 많은 변화 및 수정이 가능하다.

## *(57) 청구의 범위*

### 청구항 1

0.4% 이하의 철, 0.15% 이하의 실리콘, 0.1-0.6%의 구리와 0.7-1.5%의 망간을 포함하고 있는 알루미늄 합금으로 이루어진 본체 합금부를 포함하고 있는 내식성 알루미늄 제조물에 있어서, 이것의 적어도 한면에 근접한 합금에 실리콘이 풍부한 조밀한 침전체 띠가 형성되어 있고, 상기 침전체 밴드의 두께가 20-50㎛이며 고용체 형태의 망간이 침전체 띠 외부의 합금보다 침전체 띠에 더 적게 들어 있는 것을 특징으로 하는 내식성 알루미늄 제조물.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 침전체 띠 외부의 합금이 0.3% 이상의 망간을 고용체 형태로 포함하는 것을 특징으로 하는 내식성 알루미늄 제조물.

### 청구항 3

제1항에 있어서, 본체 합금이 마그네슘을 0.8%까지 포함하고 있는 것을 특징으로 하는 내식성 알루미늄 제조물.

### 청구항 4

제1항에 있어서, 본체 합금이 0.05%-0.25%의 지르코늄을 포함하고 있는 것을 특징으로 하는 내식성 알루미늄 제조물.

### 청구항 5

제1항에 있어서, 본체 합금이 0.2% 이하의 철, 0.1% 이하의 실리콘, 0.2-0.4%의 구리, 0.2-0.4%의 마그네슘과 0.9-1.1%의 망간을 포함하고 있는 것을 특징으로 하는 내식성 알루미늄 제조물.

### 청구항 6

제5항에 있어서, 본체 합금이 0.1-0.15%의 지르코늄도 또한 포함하고 있는 것을 특징으로 하는 내식

성 알루미늄 제조물.

**청구항 7**

(a) 0.4% 이하의 철, 0.15% 이하의 실리콘, 0.1-0.6%의 구리와 0.7-1.5%의 망간을 포함하고 있는 알루미늄 합금으로 이루어진 본체부와, (b)이 본체부의 적어도 한편에 존재하는 실리콘-함유층을 포함하고 있는 알루미늄 합금 조성물을 열처리에 의해 제조된 알루미늄 제조물에 있어서, 본체부의 망간이 고용체 및 크기가 0.2㎛ 미만인 망간-함유입자의 미세하고 균일하게 분포된 침전체 형태인 것을 특징으로 하는 내식성 알루미늄 제조물.

**청구항 8**

0.4% 이하의 철, 0.15% 이하의 실리콘, 0.1-0.6%의 구리와 0.7-1.5%의 망간을 포함하고 있는 알루미늄 합금으로부터 생성물을 만들고, 이 생성물의 표면에 실리콘-함유층을 적용하고, 이렇게 하여 얻은 복합생성물을 고온에서 단시간 동안 열처리하며, 이로써 실리콘이 풍부한 조밀한 침전체 띠가 실리콘-함유층에 인접한 합금에 형성되고, 이 침전체 띠는 그 두께가 20-50㎛이며, 고용체 형태의 망간을 침전체 띠 외부의 합금에서 보다 적게 포함하고 있는 것을 특징으로 하는 내식성 알루미늄 제조물을 제조하기 위한 방법.

**청구항 9**

제8항에 있어서, 열처리가 550℃ 이상의 온도에서 이루어지는 것을 특징으로 하는 내식성 알루미늄 제조물을 제조하기 위한 방법.

**청구항 10**

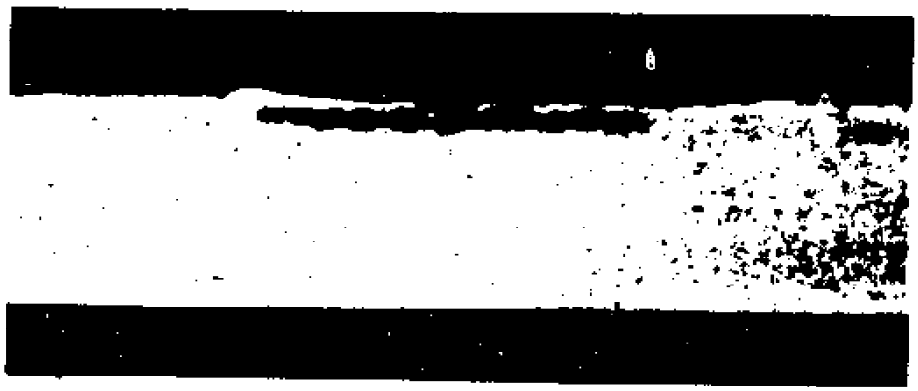
(a) 0.4% 이하의 철, 0.15% 이하의 실리콘, 0.1-0.6%의 구리와 0.7-1.5%의 망간을 포함하고 있는 알루미늄 합금으로 이루어진 본체부와, (b)이 본체부의 적어도 한편에 존재하는 실리콘-함유층을 포함하고 있는 알루미늄 합금 조성물을 열처리에 의해 제조된 알루미늄 제조물에 있어서, 본체부의 망간이 크기가 0.2㎛ 미만인 망간-함유입자의 미세하고 균일하게 분포된 침전체 형태인 것을 특징으로 하는 알루미늄 합금 조성물.

**청구항 11**

(a) 0.4% 이하의 철, 0.15% 이하의 실리콘, 0.1-0.6%의 구리와 0.7-1.5%의 망간을 포함하고 있는 알루미늄 합금으로 이루어진 본체부와, (b)이 본체부의 적어도 한편에 존재하는 실리콘-함유층을 포함하고 있는 알루미늄 합금 조성물을 열처리에 의해 제조된 알루미늄 제조물에 있어서, 본체부의 망간이 고용체인 것을 특징으로 하는 알루미늄 합금 조성물.

*도면*

*도면1*



100x

도면2



100x

도면3



100x