

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2015년 4월 2일 (02.04.2015)



(10) 국제공개번호
WO 2015/046942 A1

- (51) 국제특허분류:
C22C 21/00 (2006.01) C22C 21/14 (2006.01)
C22C 21/12 (2006.01) C22C 21/16 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2014/009003
- (22) 국제출원일: 2014년 9월 26일 (26.09.2014)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2013-0115043 2013년 9월 27일 (27.09.2013) KR
10-2014-0127446 2014년 9월 24일 (24.09.2014) KR
- (71) 출원인: 성균관대학교 산학협력단 (RESEARCH & BUSINESS FOUNDATION SUNGKYUNKWAN UNIVERSITY) [KR/KR]; 440-746 경기도 수원시 장안구 서부로 2066, Gyeonggi-do (KR).
- (72) 발명자: 김정구 (KIM, JungGu); 463-975 경기도 성남시 분당구 판교원로 82 번길 60 산운마을 1403 호, Gyeonggi-do (KR). 박인준 (PARK, InJun); 430-823 경기도 안양시 만안구 내천로 115 A 동 104 호(안양동, 장미아파트), Gyeonggi-do (KR).
- (74) 대리인: 남건필 (NAM, Gunpil) 등; 150-972 서울시 영등포구 경인로 775 에이스하이테크시티 2 동 508 호 (문래동 3 가), Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

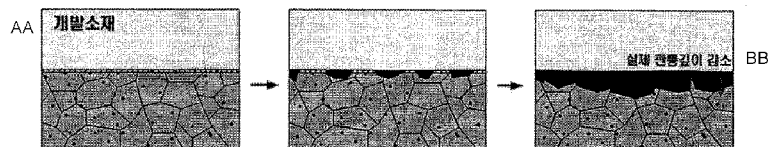
공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: PERFORATION RESISTANCE IMPROVED ALUMINUM ALLOY FOR HEAT EXCHANGER, PERFORATION RESISTANCE IMPROVED ALUMINUM EXTRUSION TUBE AND FIN MATERIAL COMPRISING ALUMINUM ALLOY, AND HEAT EXCHANGER FORMED OF EXTRUSION TUBE AND FIN MATERIAL

(54) 발명의 명칭 : 관통 저항성이 향상된 열교환기용 알루미늄 합금, 이를 포함하는 관통 저항성이 향상된 알루미늄 압출 튜브와 핀 재 및 이로 구성된 열교환기

[Fig. 5]



AA ... Developed material
BB ... Actual perforation depth reduction

(57) Abstract: The present invention relates to: a perforation resistance improved aluminum alloy for a heat exchanger, in which the concentrations of copper (Cu), silicon (Si) and iron (Fe) are controlled to be a certain level or lower and which further comprises zirconium (Zr) and a balance of aluminum (Al); a perforation resistance improved aluminum extrusion tube and fin material comprising the aluminum alloy; and a heat exchanger formed of the aluminum extrusion tube and fin material. The present invention relates to: an aluminum alloy composition which has improved corrosion durability, compared to pitting corrosion of tube and fin material of a conventional heat exchanger, due to induction of uniform corrosion through dispersion of corrosion spots and intergranular corrosion inhibition by addition and control of alloy elements, and which has extrudability maintained at the existing level of A1070; a perforation resistance improved aluminum extrusion tube and fin material comprising the aluminum alloy composition; and a heat exchanger formed of the aluminum extrusion tube and fin material.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]

WO 2015/046942 A1



본 발명은 구리(Cu), 실리콘(Si), 철(Fe)을 일정 농도 이하로 제어하고, 지르코늄(Zr) 및 잔부의 알루미늄(Al)을 더 포함하는 판통 저항성이 향상된 열교환기용 알루미늄 합금, 이를 포함하는 판통 저항성이 향상된 알루미늄 압출 튜브와 핀 재 및 이로 구성된 열교환기에 관한 것으로, 합금원소의 첨가 및 제어로 부식지점의 분산과 입계부식 억제체를 통해 균일 부식이 일어나도록 유도하여 종래의 열교환기의 튜브 및 핀 재의 공식 대비 부식내구성이 향상되며 압출성이 기존 A1070 수준으로 유지된 알루미늄 합금 조성물, 이를 포함하는 판통 저항성이 향상된 열교환기용 알루미늄 압출 튜브와 핀 재 및 이로 구성된 열교환기에 관한 것이다.

명세서

발명의 명칭: 관통 저항성이 향상된 열교환기용 알루미늄 합금, 이를 포함하는 관통 저항성이 향상된 알루미늄 압출 튜브와 핀 재 및 이로 구성된 열교환기

기술분야

- [1] 본 발명은 관통 저항성이 향상된 열교환기용 알루미늄 합금, 이를 포함하는 관통 저항성이 향상된 열교환기용 알루미늄 압출 튜브와 핀 재 및 이로 구성된 열교환기에 관한 것으로, 보다 상세하게는 에어컨, 냉장고, 라디에이터 등의 열교환기에서 냉매 및 외부 응축수 등으로 발생하는 부식손상에 의한 소재의 관통 및 파손을 억제하는 관통 저항성 및 부식 내구성이 향상된 열교환기용 알루미늄 압출 튜브와 핀 재 및 이로 구성된 열교환기에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 최근 들어, 가격과 가공의 용이성, 내식성 등의 원인으로 열교환기 소재가 구리에서 알루미늄으로 대체되어 오고 있다. 왜냐하면 알루미늄 소재의 경우가 가볍고 가격이 낮으며 높은 열전도성을 갖고 있기 때문이다.
- [3] 열교환기용 알루미늄 소재로는 주로 압출이 유리하고 열전도도가 높으며 가격이 저렴한 순알루미늄계(A1XXX)와 압출성은 순알루미늄계에 비해 조금 낮지만 상대적으로 높은 강도와 내식성을 가지고 있는 알루미늄-망간계(A3XXX)가 사용된다.
- [4] 표 1은 종래에 열교환기용 알루미늄 소재로 주로 사용된 A1070 및 A3003의 조성을 나타낸다. A1070은 순알루미늄계 소재이고, A3003은 알루미늄-망간계 소재이다.

- [5] 표 1

[Table 1]

소재명	Cu	Si	Fe	Zn	Mg	Mn	Ti	Al.
A1070	0.03	0.20	0.25	0.04	0.03	0.03	0.03	Rem.
A3003	0.158	0.084	0.421	0.034	0.001	1.021	0.014	Rem.

- [6] 상기 A1070 소재는 소재가격 및 압출단가가 저렴하여 높은 강도가 요구되지 않으며 경제성이 중요한 에어컨, 냉장고 등 가전제품의 컨덴서 등의 튜브 및 핀 재(fin material)로 사용되고 있다. 이와 대조적으로, 상기 A3003 소재는 A1070 대비 상대적인 강도 및 내식성이 우수하지만 압출 단가가 다소 높아 자동차용 인터쿨러 및 라디에이터 등의 열교환기용 압출 튜브 및 핀 재로 사용되고 있다.
- [7] 한편, 알루미늄은 활성화되기 쉬운 금속이지만, 대기 중에서 표면에 산화피막을 형성하여 높은 내식성을 가지고 있다. 그러나 알루미늄이 부식될 경우 산화피막이 손상되는 국부적인 영역에서만 부식이 발생하는 공식(Pitting

Corrosion)이 발생하게 된다. 또한 알루미늄 합금 내부에 포함되어 있는 다양한 불순물과의 전기화학적 작용에 의하여 부식이 일부분에 집중적으로 전파되게 된다. 이러한 알루미늄의 부식메커니즘으로 인해 알루미늄 열교환기는 국부적으로 관통되어 내부의 냉매 또는 고온의 유체의 누출이 발생하게 된다. 따라서, 이러한 관통 저항성이 향상된 열교환기용 알루미늄 합금 소재의 개발이 절실히 요구되고 있다.

- [8] 또한, 최근 들어, 국내 가전업체의 해외진출이 확대되고 있으나, 대기오염이 심각한 중국 및 인도 등 국가의 대도시나 해안지역에서 사용되는 알루미늄 열교환기의 누출 문제로 인해 부품 교환 등의 경제적 손실이 발생하고, 제품 신뢰도가 저하되는 문제가 있다.
- [9] 도 1은 기존의 알루미늄 소재의 공식 및 입계부식 메커니즘을 도시한다. 도 1의 맨 좌측에서 보는 것처럼, 캐소딕 사이트(cathodic site)의 입계 분포를 보면, 알루미늄 표면에 보호성 패시브 필름(passive film)이 형성되고 Al_2Cu , Al_3Fe 등이 인터메탈릭 페이스(intermetallic phase)로 입계에 분포하고 있다. 이후 부식이 시작되어 공식이 개시(pitting initiation)되면, 가운데 도면과 같이 Al_2Cu , Al_3Fe 와 같은 인터메탈릭 페이스와 모재 간의 전위차가 발생되고, 로컬 서킷트(local circuit)가 형성되어 패시브 필름이 파괴되면서 공식이 개시됨을 확인할 수 있다. 이후 맨 오른쪽과 같이 공식이 전파되는데, 표면에서 새로운 공식의 개시 속도보다 입계를 따라서 공식이 전파되는 속도가 더 빠르게 되고, 이에 의해 실제 부식량 대비 관통 깊이가 매우 높다. 따라서, 이러한 알루미늄의 부식메커니즘으로 인해 알루미늄 열교환기는 국부적으로 관통되어 내부의 냉매 또는 고온의 유체의 누출이 발생하게 된다.
- [10] 도 2는 기존의 열교환기 소재로 사용되고 있는 알루미늄의 부식 전파 거동을 나타내는 도면이고, 도면에서 보는 것처럼 시간이 흐름에 따라 공식의 전파에 의해 관통 깊이가 매우 높게 나타남을 확인할 수 있다.
- [11] [선행기술문헌]
- [12] [특허문헌]
- [13] 일본 특허공개문헌 JP 2005-126799 A호
- [14] 일본 특허공개문헌 JP 2013-122083 A호
- [15] 일본 특허공개문헌 JP 2010-053410 A호

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [16] 본 발명의 일 목적은 종래의 열교환기의 튜브 및 핀 재료 사용되는 A1070 소재 및 A3003 소재와 달리, 부식발생을 분산시켜 균일 부식이 일어나도록 유도하는 지르코늄(Zr)을 첨가하고, 소재의 조성비를 조절함으로써 관통 저항성 및 부식내구성을 향상시키며 동시에 압출성을 저하시키지 않는 알루미늄 합금 조성물을 제공하는 것이다.

- [17] 본 발명의 다른 목적은 상기의 알루미늄 합금을 포함하여 관통 저항성이 향상된 열교환기용 알루미늄 압출 튜브와 핀 재 및 이로 구성된 열교환기를 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [18] 본 발명의 일 실시예에 따른 관통 저항성이 향상된 열교환기용 알루미늄 합금은, 0.05 중량% 내지 0.17 중량%의 지르코늄(Zr); 0 중량% 초과 0.01 중량% 이하의 상기 구리(Cu); 0 중량% 초과 0.2 중량% 이하의 상기 실리콘(Si); 0 중량% 초과 0.2 중량% 이하의 상기 철(Fe); 및 잔부의 알루미늄(Al)과 필수불가결한 불순물을 포함한다.
- [19] 또한, 본 발명은 위와 같은 알루미늄 합금으로 제조된 부식 내구성이 향상된 열교환기용 알루미늄 튜브, 부식 내구성이 향상된 열교환기용 알루미늄 핀 재를 제공한다.
- [20] 또한, 본 발명은 이러한 부식 내구성이 향상된 열교환기용 알루미늄 튜브, 부식 내구성이 향상된 열교환기용 알루미늄 핀 재를 포함한 부식 내구성이 향상된 열교환기를 제공한다.

발명의 효과

- [21] 상기와 같은 구성을 가지는 본 발명은 종래의 열교환기용 알루미늄 소재인 A1070과 비교하여 관통 저항성 및 부식내구성이 우수하여 외부 응축수 및 내부 냉매에 의한 부식손상 및 관통에 대한 저항성이 우수하다. 구체적으로는 지르코늄(Zr)의 첨가로 인해 균일 부식이 일어나도록 유도하여 공식 대비 소재의 관통 저항성이 증가되는 효과가 있다.
- [22] 그리고 본 발명은 구리(Cu)의 농도 제어로 인해 입계부식을 억제하여 부식의 전파가 분산되어 소재의 관통 저항성이 증가되는 효과가 있다.
- [23] 뿐만 아니라 상기와 같은 구성을 가지는 본 발명의 효과는, 종래의 열교환기용 알루미늄 소재인 A1070과 비교하여 비슷한 압출속도(분당 90m 수준)를 나타내고 있어 생산성 및 경제성이 우수하다.
- [24] 또한, 열교환기의 부식내구성이 개선됨에 따라 부품의 수명이 증가되고, 성능을 유지하여 냉매 누출 저하 및 열 교환 효율을 향상시켜 에너지를 절약하는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [25] 도 1은 기존의 알루미늄 소재의 공식 및 입계부식 메커니즘을 설명하는 모식도이다.
- [26] 도 2는 기존의 열교환기 소재로 사용되고 있는 알루미늄의 부식 전파 거동을 나타내는 도면이다.
- [27] 도 3a 및 도 3b는 기존의 열교환기 소재로 사용되고 있는 1XXX계 알루미늄인 A1070 시편의 정전위 분극시험 후 단면을 나타낸 도면이다.
- [28] 도 4a 및 도 4b는 기존의 열교환기 소재로 사용되고 있는 3XXX계 알루미늄인

A3003 시편의 정전위 분극시험 후 단면을 나타낸 도면이다.

[29] 도 5는 본 발명의 알루미늄 소재의 공식 및 입계부식 메커니즘을 설명하는 모식도이다.

[30] 도 6은 지르코늄 함량에 따른 본 발명의 일 실시예에 따른 알루미늄 합금의 부식 깊이의 변화에 대한 사진을 도시한다.

[31] 도 7은 지르코늄의 함량에 따른 본 발명의 일 실시예에 따른 알루미늄 합금의 부식 관통 깊이의 변화에 대한 그래프를 도시한다.

[32] 도 8은 구리 함량에 따른 본 발명의 일 실시예에 따른 알루미늄 합금의 부식 깊이의 변화에 대한 사진을 도시한다.

[33] 도 9는 구리 함량에 따른 본 발명의 일 실시예에 따른 알루미늄 합금의 부식 깊이의 변화에 대한 그래프를 도시한다.

[34] 도 10은 실리콘 함량에 따른 본 발명의 일 실시예에 따른 알루미늄 합금의 부식 깊이의 변화에 대한 사진을 도시한다.

[35] 도 11는 실리콘 함량에 따른 본 발명의 일 실시예에 따른 알루미늄 합금의 부식 깊이의 변화에 대한 그래프를 도시한다.

[36] 도 12은 철 함량에 따른 본 발명의 일 실시예에 따른 알루미늄 합금의 부식 깊이의 변화에 대한 사진을 도시한다.

[37] 도 13는 철 함량에 따른 본 발명의 일 실시예에 따른 알루미늄 합금의 부식 깊이의 변화에 대한 그래프를 도시한다.

[38] 도 14는 본 발명의 실시예에 따른 알루미늄 합금 조성물로 제조된 시편의 정전위 분극시험 후 단면을 나타낸 도면이다.

발명의 실시를 위한 형태

[39] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러가지 실시예를 가질 수 있는바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[40] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명에 따른 바람직한 일실시예를 상세히 설명한다. 도면상에서 동일 부호는 동일한 요소를 지칭한다.

[41] 본 발명의 일 실시예에 따른 관통저항성이 향상된 열교환기용 알루미늄 합금 조성물은 지르코늄(Zr), 구리(Cu), 실리콘(Si), 철(Fe), 잔부의 알루미늄(Al) 및 필수불가결한 불순물을 포함한다.

[42] 이러한 지르코늄(Zr), 구리(Cu), 실리콘(Si), 철(Fe)은 각각 일정 농도 이하로 제어될 수 있다.

[43] 지르코늄(Zr)은 0.05 중량% 내지 0.17 중량%로 제어됨이 바람직하며, 구리(Cu)는 0.01 중량% 이하로 제어됨이 바람직하고, 실리콘(Si)은 0.2 중량% 이하로 제어됨이 바람직하며, 철(Fe)은 0.2 중량% 이하로 제어됨이 바람직하다.

- [44] 이하에서는 각 성분의 함량 제어 이유 및 성질에 대해 먼저 설명을 하고, 그 이후에 각 성분의 함량 수치에 대한 실험 데이터를 통해 수치 한정의 실시예로 뒷받침하는 설명을 하도록 하겠다.
- [45] 본 발명의 실시예에 따른 관통 저항성이 향상된 열교환기용 알루미늄 합금은 지르코늄(Zr)을 포함하는 것을 특징으로 하는데, 이러한 성분은 입자 크기(Grain Size)를 미세화하여 강도를 향상시킬 뿐만 아니라, 소재 내부의 전위차를 발생시켜 부식의 개시지점으로 작동하는 석출물들을 미세하게 분산시켜 국부적으로 격렬하게 생기는 예측 곤란한 부식의 한 형태인 공식(Pitting Corrosion)의 발생을 억제하고 균일 부식이 일어나도록 유도한다. 이와 같은 균일 부식을 유도하기 위하여, 상기 지르코늄이 약 0.05 중량% 이상 포함되는 것이 바람직하다. 또한, 소재의 균열발생 억제 및 압출성 향상을 위해 상기 지르코늄은 약 0.17 중량% 이하로 포함되는 것이 바람직하다.
- [46] 도 5는 본 발명의 알루미늄 소재의 공식 및 입계부식 메커니즘을 설명하는 모식도이다. 도 5에서 보는 것처럼, 본 발명에 의해 개발된 알루미늄 합금은, 지르코늄(Zr)을 첨가함으로써 Al_2Cu , Al_3Fe 등이 인터메탈릭 페이스(intermetallic phase)로 입계에 분포하는 것을 감소시키고 분산을 유도하게 된다. 이는 도 1과 비교하면, 도 1에서는 입계에 대부분이 분포하고 있지만, 도 5의 좌측에서는 입계에 분포가 감소되고 분산되어 있음을 확인할 수 있다.
- [47] 또한, 도 5의 가운데에서는 공식이 개시될 때 부식 지점이 또한 분산됨을 확인할 수 있다. 도 1에서는 공식이 개시되면 국부적으로 부식이 일어남을 확인할 수 있다.
- [48] 마지막으로, 도 5의 우측을 보면 공식이 전파될 때 부식이 집중되지 아니하므로 내부 진행이 억제되어 공식 전파시 관통이 일어날 가능성이 없으나, 도 1의 경우에는 우측을 보면 공식이 입계를 따라 전파되고 따라서 관통 깊이가 본 발명의 알루미늄 합금보다 훨씬 깊음을 확인할 수 있다.
- [49] 이러한 지르코늄 함량의 입계적 의의를 확인하기 위해 나머지 성분인 구리, 실리콘, 철의 농도를 거의 균일하게 맞춘 채로 지르코늄의 농도를 변경시키면서 아래 표와 같은 조건에서 부식 실험을 하였고, 그 결과는 아래표와 같이 나타났다.
- [50] 표 2

[Table 2]

	Cu (고정)	Si (고정)	Fe (고정)	Zr (변화)	부식 깊이 평균(um)	부식 깊이 표준편차
1	0.010	0.201	0.207	0	51.21	12.24
2	0.011	0.197	0.205	0.031	47.89	7.21
3	0.012	0.198	0.202	0.052	27.54	6.34
4	0.012	0.202	0.204	0.103	22.24	5.71
5	0.009	0.204	0.197	0.151	21.19	5.64
6	0.009	0.209	0.197	0.169	25.71	6.87
7	0.013	0.199	0.202	0.213	38.27	10.27

- [51] 위의 표 2에서 각 성분은 중량% 단위로 나타낸 성분별 함량이고, 표 2는 최적의 지르코늄 함량을 결정하기 위해 나머지 성분의 함량은 일정하게 제어하고 지르코늄의 함량만 변화시키면서 부식 깊이 평균 및 부식 깊이 표준 편차를 나타낸 것이다.
- [52] 위의 표에서 보는 것처럼 지르코늄의 농도 변화에 따른 부식 깊이 평균값의 변화는 매우 크리티컬한 포인트에서 변화가 있었다. 지르코늄의 농도가 0.05 중량%를 넘어가면서 부식 깊이 평균값은 급격히 감소하였으며, 한편, 0.17 중량%를 넘어서면서 부터는 다시 부식 깊이 평균값이 급격히 증가함을 확인할 수 있었다.
- [53] 도 7에서 확인할 수 있는 것처럼, 지르코늄의 함량에 따른 평균 부식 깊이의 값은 지르코늄의 함량의 일정 구간(0.05중량% ~ 0.17중량%)에서만 낮은 값을 보임고 그 외의 구간에서는 높은 값을 보임을 확인할 수 있었다. 부식 평균 깊이가 40um을 넘어가면 관통이 발생하는 깊이에 해당할 수 있다. 또한, 도 6에서 보는 것처럼, 지르코늄의 함량이 0.05중량% 및 0.17중량%의 함량에서는 비슷한 수준의 부식 관통 깊이(약 20um 정도)를 나타내었지만, 0.05중량% 미만과 0.17중량%를 초과하는 경우에는 부식 관통 깊이가 매우 증가하였다(약 40um 정도 및 그 이상).
- [54] 따라서, 지르코늄의 함유량은 매우 중요한 포인트로써 본 발명에서는 지르코늄(Zr)의 함량을 0.05 중량% 내지 0.17 중량%로 제어한다.
- [55] 본 발명의 각 성분별 함량 제어를 확인하기 위한 부식 관통 깊이를 측정하는 실험은 아래와 같은 실험 순서를 따라 측정되었다.
- [56] 먼저 합금 주조 과정으로서 약 730°C의 온도에서 모합금을 용해, 교반하였고 150°C로 예열한 관형 금형에 주입하여 주조를 하였으며 이형제로 보론 나이트라이드를 도포하였다. 다음으로 부식 가속화 과정으로 주조 완료된 시편을 절단한 후 1cm²의 노출면적으로 제어한 후 인공 산성비(4ppm SO₄²⁻,

2.5ppm NO₂⁻, 1.7ppm Cl⁻, pH 5) 환경에서 4시간 침지한 후 6시간 동안 0.25V vs. SCE의 전위로 정전위 가속화를 실시하였다. 부식 가속화가 완료된 시편을 마운팅한 후 부식 가속화된 지점을 0.25cm 간격으로 절단하여 4개의 부식가속화된 단면을 취득한 후 광학 현미경 관찰을 통해 부식 형태 및 부식 관통 깊이를 측정하였다.

[57] 한편 금속 내부에 다른 원소를 의도적으로 주입하면 상기 원소를 합금원소라고 하고, 제조 과정에서 기술 및 경제성의 문제로 불가피하게 주입되며, 그 함유량을 허용량 이하로 제한함으로써 그 존재가 인정되는 것이 불순물이다. 상기 불순물 원소의 제한량은 상기 불순물이 금속에 미치는 유해성이 어느 정도인가에 따라 달라진다.

[58] 본 발명의 관통저항성이 향상된 열교환기용 알루미늄 합금에 포함되는 구리(Cu)와 실리콘(Si) 및 철(Fe)은 알루미늄 내에 불필요하게 포함되는 불순물로 부식에 취약한 석출물을 생성시키고 부식 환경에서 음극 반응을 촉진시키므로 함량을 제어할 필요가 있다.

[59] 구체적으로, 구리(Cu)는 알루미늄과 결합하여 부식의 음극반응을 촉진하는 Al₂Cu 로 석출되며, 주로 알루미늄 입계를 따라 연속적으로 분포되기 때문에 부식손상이 입계를 따라 전파가 되는 입계부식(Intergranular Corrosion)의 원인이 되어 열교환기용 알루미늄 소재가 관통에 취약하게 하므로 이를 억제하기 위해서는 상온의 고용량 이하로 제어해야 하며, 본 발명에서는 상기 구리(Cu)의 함량을 0 중량% 초과 약 0.01 중량% 이하로 제어한다.

[60] 구리 함량의 입계적 의의를 확인하기 위해 실리콘, 철, 지르코늄 등의 농도를 거의 균일하게 맞춘 채로 구리의 농도를 변경시키면서 아래 표와 같은 조건에서 부식 실험을 하였고, 그 결과는 아래표와 같이 나타났다.

[61] 표 3

[Table 3]

	Cu (변화)	Si (고정)	Fe (고정)	Zr (고정)	부식 깊이 평균(um)	부식 깊이 표준편차
1	0.001	0.201	0.199	0.154	20.42	5.11
2	0.005	0.198	0.203	0.150	20.37	4.90
3	0.011	0.197	0.205	0.151	21.19	5.64
4	0.021	0.199	0.202	0.149	32.14	8.51
5	0.030	0.202	0.201	0.148	41.24	12.62

[62] 위의 표에서 보는 것처럼 구리의 농도가 약 0.01중량% 이하일 경우에는 균일부식이 일어나지만, 이를 초과할 경우에는 균일한 부식이 일어나지 아니하고 구리의 농도가 0.03중량%를 넘을 경우에는 부식 관통 깊이가 증가함을 확인할 수 있었다. 구체적인 도면은 도 8 및 9에서 확인할 수 있었다. 도 8에서

보는 것처럼, 구리의 함량이 0.005중량% 및 0.01중량%의 함량에서는 비슷한 수준의 부식 관통 깊이(약 20um)를 나타내었지만, 0.03중량%에서는 부식 관통 깊이가 매우 증가하였다(약 40um).

[63] 따라서, 구리의 함유량은 매우 중요한 포인트로써 본 발명에서는 구리(Cu)의 함량을 0 중량% 초과 약 0.01 중량% 이하로 제어한다.

[64] 다음으로 실리콘(Si)은 필수 불가결한 불순물(마그네슘)과 반응하여 석출물을 발생시키고 부식 환경에서 음극 반응을 촉진시키므로 함량을 최소화할 필요가 있는데 본 발명에서는 상기 실리콘(Si)의 함량을 0 중량% 초과 약 0.2 중량% 이하로 제어한다.

[65] 실리콘 함량의 임계적 의의를 확인하기 위해 구리, 철, 지르코늄 등의 농도를 거의 균일하게 맞춘 채로 실리콘의 농도를 변경시키면서 아래 표와 같은 조건에서 부식 실험을 하였고, 그 결과는 아래표와 같이 나타났다.

[66] 표 4

[Table 4]

	Cu (고정)	Si (변화)	Fe (고정)	Zr (고정)	부식 깊이 평균(um)	부식 깊이 표준편차
1	0.011	0.015	0.201	0.154	19.98	5.01
2	0.009	0.049	0.199	0.152	21.53	7.27
3	0.010	0.102	0.202	0.148	21.29	6.24
4	0.011	0.197	0.205	0.151	21.19	5.64
5	0.011	0.298	0.210	0.149	43.43	16.69

[67] 위의 표에서 보는 것처럼 실리콘의 농도가 약 0.2중량% 이하일 경우에는 균일 부식이 일어나지만, 이를 초과할 경우에는 균일한 부식이 일어나지 아니하고 실리콘의 농도가 0.3중량%를 넘을 경우에는 부식 관통 깊이가 증가함을 확인할 수 있었다. 구체적인 도면은 도 10 및 11에서 확인할 수 있었다. 도 10에서 보는 것처럼, 실리콘의 함량이 0.05중량% 및 0.2중량%의 함량에서는 비슷한 수준의 부식 관통 깊이(약 20um)를 나타내었지만, 0.3중량%에서는 부식 관통 깊이가 매우 증가하였다(약 40um).

[68] 따라서, 실리콘의 함유량은 매우 중요한 포인트로써 본 발명에서는 실리콘(Si)의 함량을 0 중량% 초과 약 0.2 중량% 이하로 제어한다.

[69] 마지막으로, 철(Fe)은 알루미늄(Al) 및 실리콘(Si)과 결합하여 석출물을 형성시키며 부식 환경에서 음극 반응의 개시지점으로 작동하여 알루미늄의 부식에 치명적인 역할을 하므로 함량을 최소화할 필요가 있는데, 석출물이 불연속적으로 분포하여 구리(Cu)에 비해 입계부식에 대한 위험도가 낮고 낮은 농도 이하로 제거시키는데 높은 비용이 발생하므로 경제성을 고려하여서 본 발명에서는 상기 철(Fe)의 함량을 0 중량% 초과 약 0.2 중량% 이하로 제어한다.

[70] 철 함량의 임계적 의의를 확인하기 위해 구리, 실리콘, 지르코늄 등의 농도를 거의 균일하게 맞춘 채로 철의 농도를 변경시키면서 아래 표와 같은 조건에서 부식 실험을 하였고, 그 결과는 아래표와 같이 나타났다.

[71] 표 5

[Table 5]

	Cu (고정)	Si (고정)	Fe (변화)	Zr (고정)	부식 깊이 평균(um)	부식 깊이 표준편차
1	0.011	0.201	0.054	0.154	20.99	6.76
2	0.011	0.202	0.110	0.148	20.47	5.38
3	0.011	0.197	0.205	0.151	21.19	5.64
4	0.010	0.204	0.301	0.148	47.25	13.48

[72] 위의 표에서 보는 것처럼 철의 농도가 약 0.2중량% 이하일 경우에는 균일 부식이 일어나지만, 이를 초과할 경우에는 균일한 부식이 일어나지 아니하고 철의 농도가 0.3중량%를 넘을 경우에는 부식 깊이가 크게 증가됨을 확인할 수 있었다. 구체적인 도면은 도 12 및 13에서 확인할 수 있었다. 도 12에서 보는 것처럼, 철의 함량이 0.05중량% 및 0.2중량%의 함량에서는 비슷한 수준의 부식 관통 깊이(약 20um)를 나타내었지만, 0.3중량%에서는 부식 관통 깊이가 매우 증가하였다(약 40um).

[73] 따라서, 철의 함유량은 매우 중요한 포인트로써 본 발명에서는 철(Fe)의 함량을 0 중량% 초과 약 0.2 중량% 이하로 제어한다.

[74] 실리콘 및 철은 모두 부식을 감소시키기 위해 최소화시키는 것이 바람직하나, 경제성을 고려할 때 상기의 농도로만 제어되어도 아래에서 설명하는 것처럼 충분히 열교환기용 알루미늄 합금 소재로 이용 가능하므로, 위와 같은 범위로 제어하는 것이 중요하다.

[75] 도 3a 및 도 3b는 기존의 열교환기 소재로 사용되고 있는 1XXX계 알루미늄인 A1070 시편의 정전위 분극시험 후 단면을 나타낸 도면이고, 도 4a 및 도 4b는 기존의 열교환기 소재로 사용되고 있는 3XXX계 알루미늄인 A3003 시편의 정전위 분극시험 후 단면을 나타낸 도면이며, 도 14는 본 발명의 실시예에 따른 알루미늄 합금 조성물로 제조된 시편의 정전위 분극시험 후 단면을 나타낸 도면이다.

[76] 도 14에서 도시된 본 발명의 일 실시예에 따른 알루미늄 합금의 조성은 Zr, Cu, Si, Fe의 각각의 성분의 함량이 Zr 0.15 중량%, Cu 0.01중량%, Si 0.2중량%, Fe 0.2 중량%를 포함하였다.

[77] 상기 정전위 분극시험은 시편에 일정한 전위를 인가 및 유지하여 부식을 가속화하는 방법으로 소재의 내식성 및 부식내구성을 평가하는데 유용한데, 외부 응축수 모사 환경인 인공산성비를 이용하여 6시간 정전위 분극시험을

진행한 후 시편의 단면을 관찰하여 부식이 진행된 깊이를 비교하였다.

- [78] 도 3a, 도 3b, 도 4a, 도 4b, 도 14를 참조하면, 기준선(붉은 선)과 비교하여 A1070 시편과 A3003 시편의 경우 부식이 집중되고 입계를 따라 내부로 전파되어 관통깊이가 크게 나타났으나, 본 발명의 조성을 가진 시편의 경우 표면의 기준선을 기준으로 부식이 분산되고 입계부식이 발생하지 않아 균일한 형태로 부식이 진행되었으며 관통 깊이가 감소한 것을 확인할 수 있는데, 이는 상기 A1070 시편 및 A3003 시편보다 부식진행의 정도가 크게 감소한 것을 의미한다.

- [79] 표 6

[Table 6]

	부식감육깊이 (μm)		
	A1070	A3003	발명합금
평균	139.14	96.49	21.19
표준편차	98.63	50.07	5.64

- [80] 표 6은 A1070 시편들, A3003 시편들 및 본 발명의 실시예에 따른 알루미늄 합금 조성물로 제작된 시편들(발명합금)에 대해 정전위 분극시험 후 부식 깊이를 측정한 표이다. 표 6에서 본 발명의 알루미늄 합금의 조성은 Zr, Cu, Si, Fe의 각각의 성분의 함량이 Zr 0.15 중량%, Cu 0.01중량%, Si 0.2중량%, Fe 0.2 중량%을 포함한 합금을 이용하였다.

- [81] 표 6을 참조하면, A1070 시편들의 평균 부식 깊이는 139.14 μm 이었다. 그리고 A3003 시편들의 평균 부식 깊이는 96.49 μm 이었다. 이에 반해, 본 발명의 실시예에 따른 알루미늄 합금 조성물로 제작된 시편(발명합금)은 평균 부식 깊이가 21.19 μm 이었다. 즉, 본 발명의 실시예에 따른 알루미늄 합금 조성물로 제작된 시편(발명합금)은 내식성이 A1070 시편들 대비 약 5배 이상 향상되었으며 전반적으로 부식 깊이의 편차가 낮아진 것을 통하여 부식이 균일하게 진행되어 부식에 대한 관통 저항성이 증가된 것을 알 수 있다.

- [82] 또한 본 발명의 실시예에 따른 알루미늄 합금 조성물을 이용하여 시편을 제작하는 경우 분당 약 90 m 수준의 압출속도를 나타내었다. 이는 종래의 제품인 A1070의 분당 약 90 m 수준과 동등하며 A3003의 분당 약 60~70 m 수준보다 높다. 즉, 본 발명의 실시예에 따른 알루미늄 합금 조성물은 종래의 A3003에 비해 높은 압출성을 나타내었다.

- [83] 이러한 본 발명의 실시예에 따른 알루미늄 합금 조성물은 압출 튜브뿐만 아니라 열교환기의 핀 재료 사용이 가능하다. 압출 튜브와 핀 재료 구성된 열교환기는 구조적인 측면에서 적층 유형, 튜브 유형 및 드로온 캡 유형 등이 있다.

- [84] 특히 상기 튜브 유형은 내부에 핀을 붙이거나 다공관으로 발열량을 증가시킨다. 구체적으로 압출 튜브를 핀, 플레이트 및 사이드 탱크 등과

가조립한 뒤 클램프로 고정하여 플렉스 처리하고 브레이징로를 통과시킴으로써 열교환기를 제조한다.

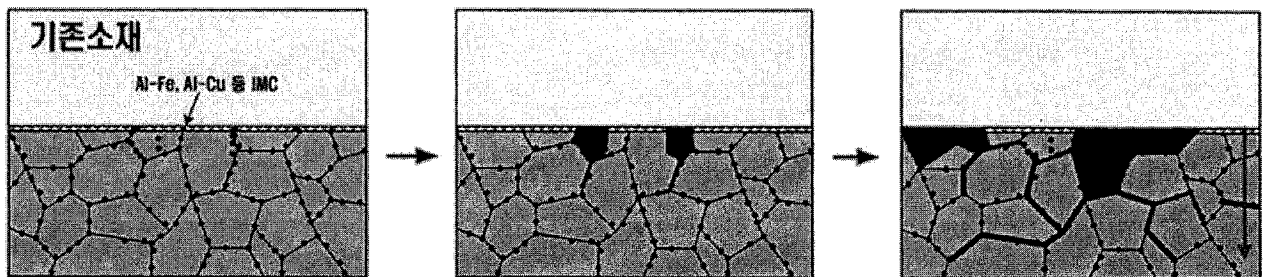
[85] 이와 같이, 본 발명에 의한 열교환기용 알루미늄 합금소재의 부식내구성이 크게 향상됨에 따라 이를 적용한 열교환기의 관통 저항성이 증가하여 부품의 수명이 증가되고 성능이 개선된다.

[86] 이상에서 본 발명에 따른 실시예들이 설명되었으나, 이는 예시적인 것에 불과하며, 당해 분야에서 통상적 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 범위의 실시예가 가능하다는 점을 이해할 것이다. 따라서, 본 발명의 진정한 기술적 보호 범위는 다음의 특허청구범위에 의해서 정해져야 할 것이다.

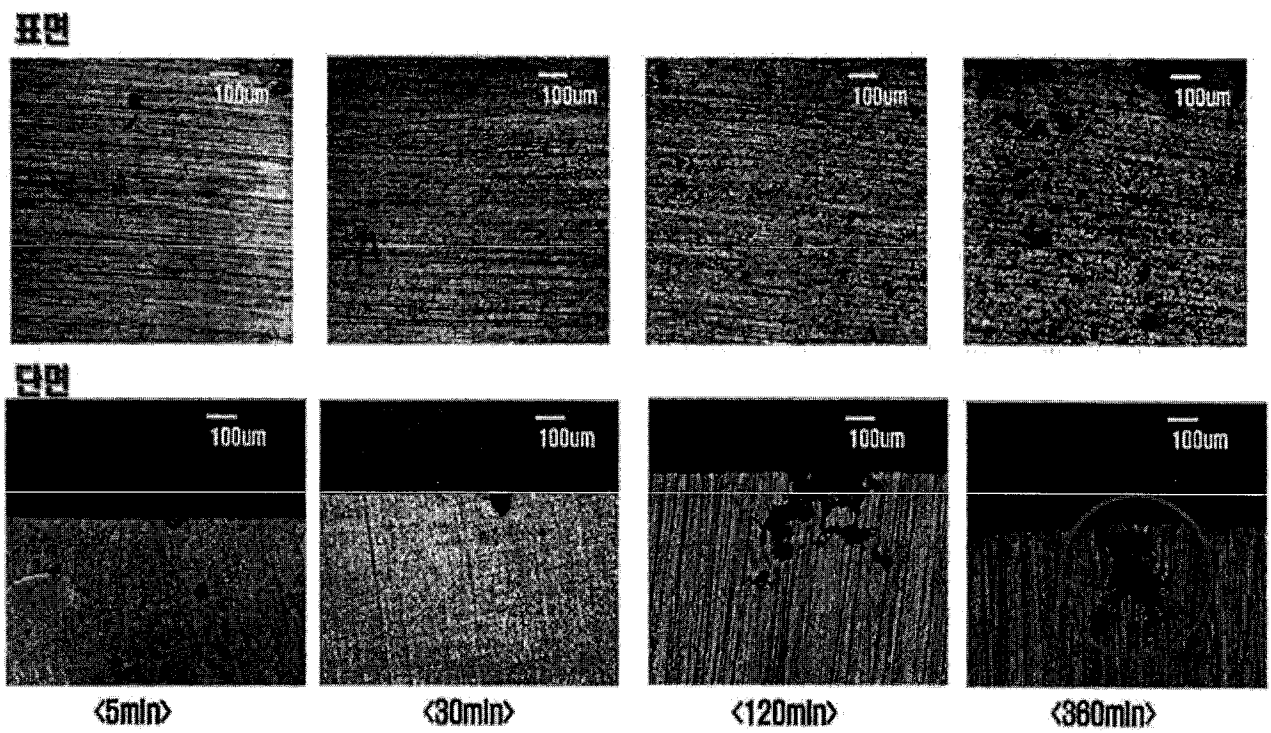
청구범위

- [청구항 1] 0.05 중량% 내지 0.17 중량% 의 지르코늄(Zr);
0 중량% 초과 0.01 중량% 이하의 상기 구리(Cu);
0 중량% 초과 0.2 중량% 이하의 상기 실리콘(Si);
0 중량% 초과 0.2 중량% 이하의 상기 철(Fe); 및
잔부의 알루미늄(Al)과 필수불가결한 불순물을 포함하는 것을
특징으로 하는 관통 저항성이 향상된 열교환기용 알루미늄 합금.
- [청구항 2] 제 1 항의 알루미늄 합금으로 제조된 부식 내구성이 향상된
열교환기용 알루미늄 튜브.
- [청구항 3] 제 1 항의 알루미늄 합금으로 제조된 부식 내구성이 향상된
열교환기용 알루미늄 핀 재.
- [청구항 4] 제 2 항의 알루미늄 튜브 또는 제 3 항의 알루미늄 핀재를 포함하는
부식 내구성이 향상된 열교환기.

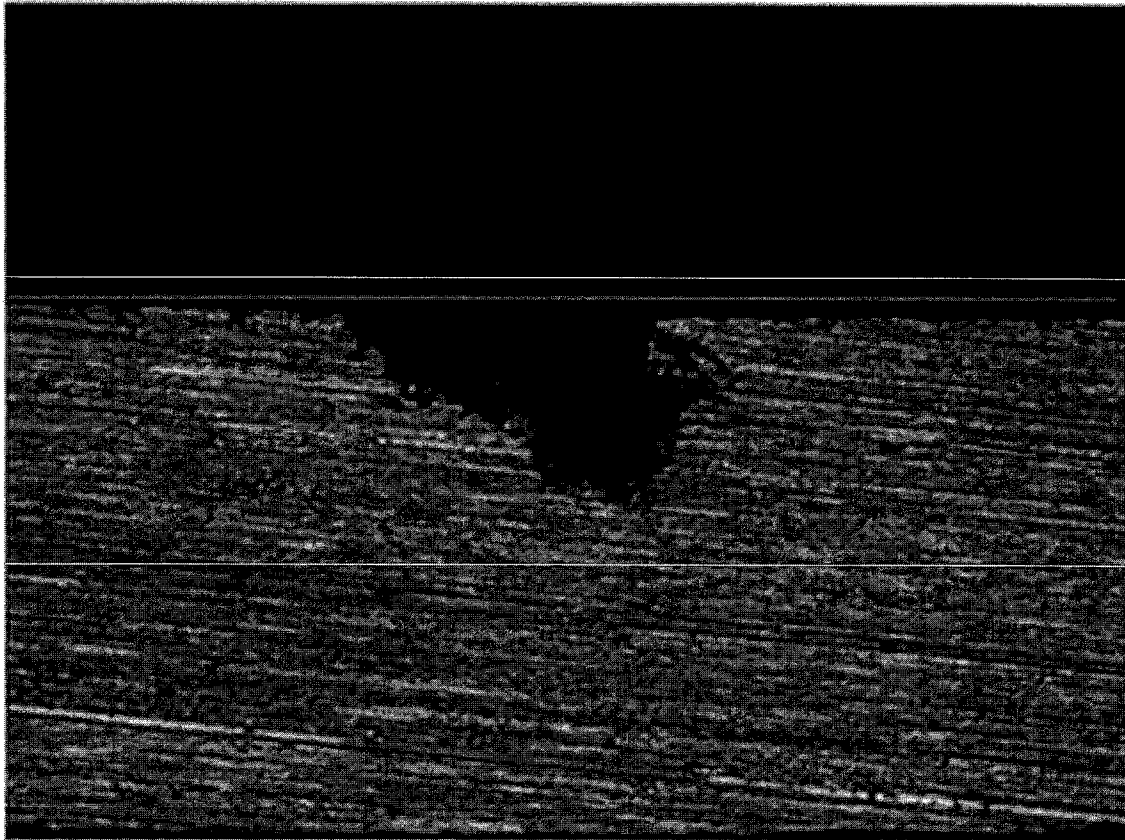
[Fig. 1]



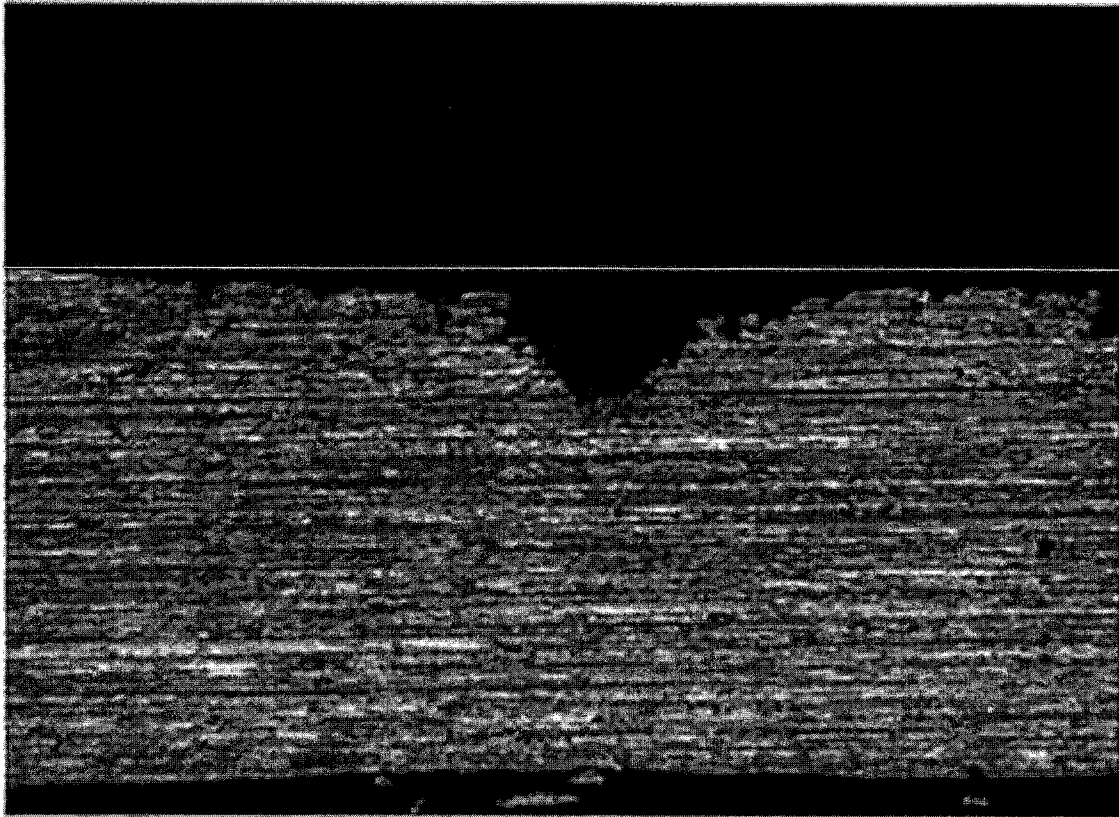
[Fig. 2]



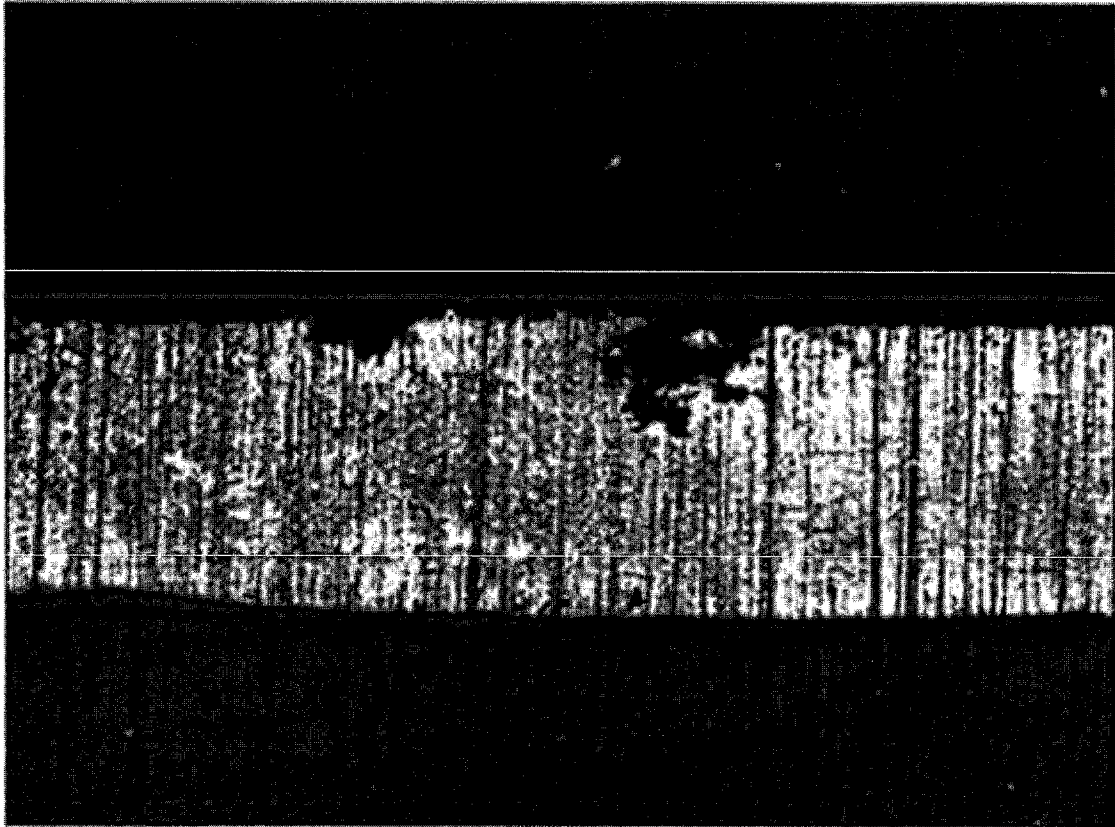
[Fig. 3a]



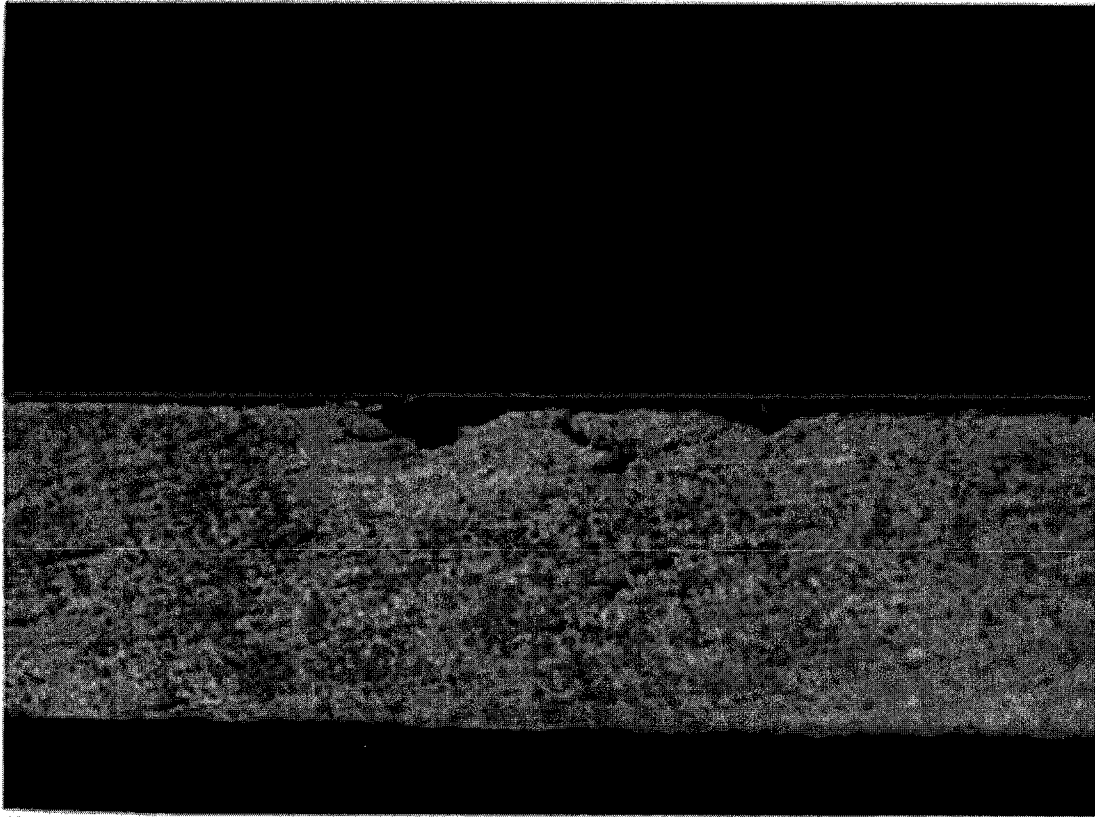
[Fig. 3b]



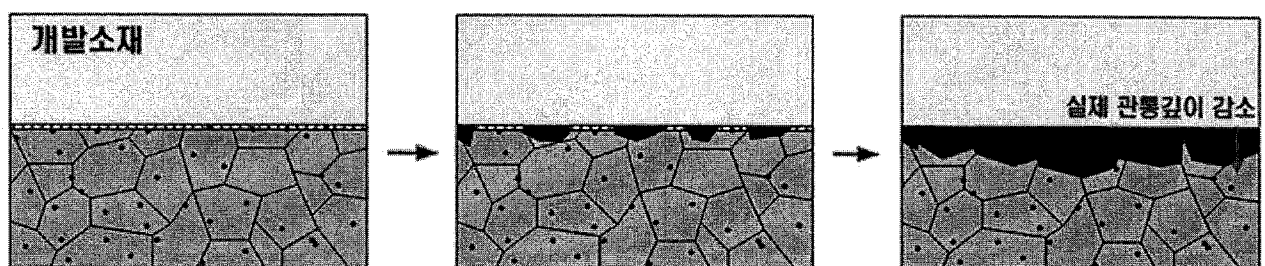
[Fig. 4a]



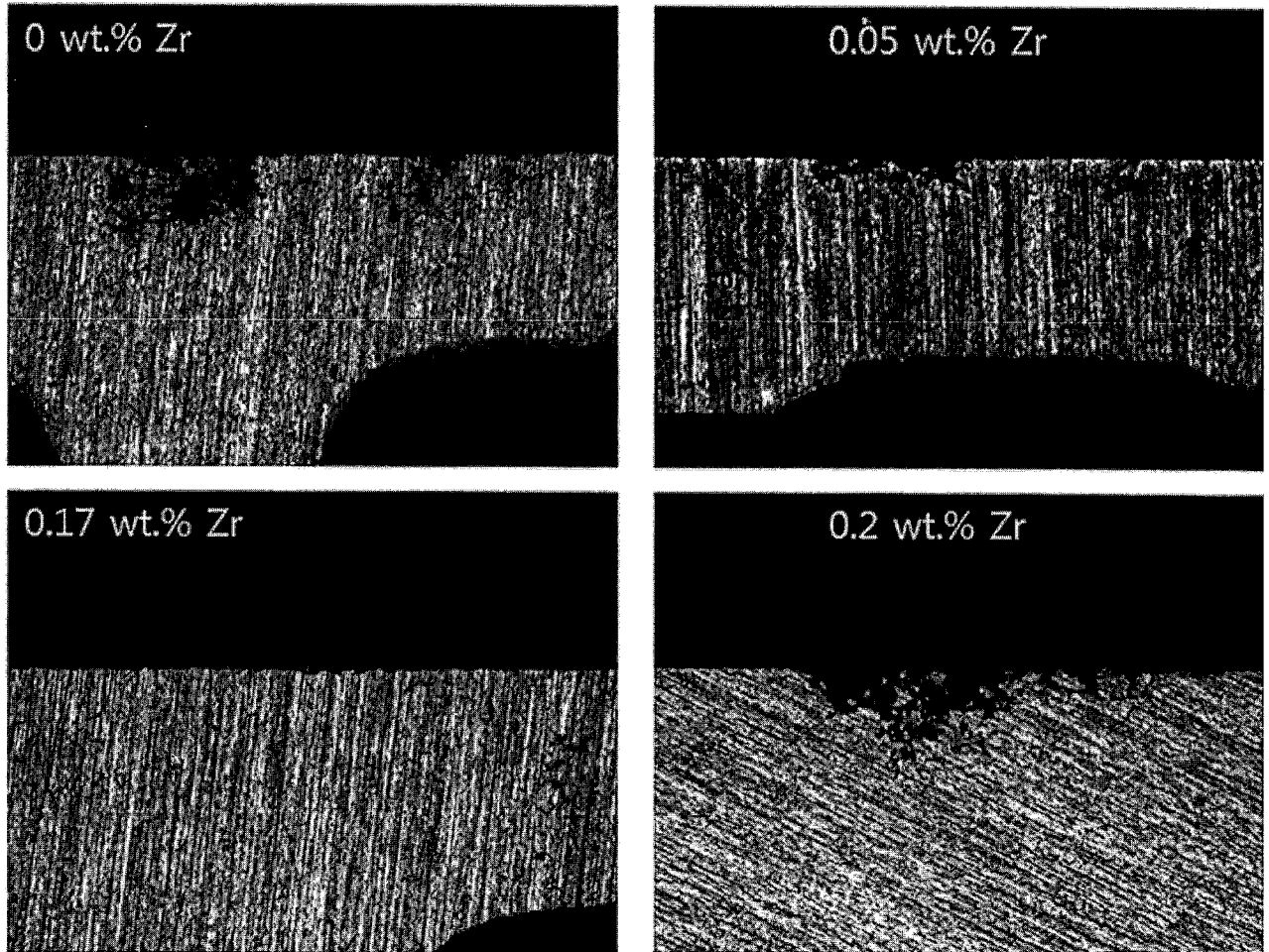
[Fig. 4b]



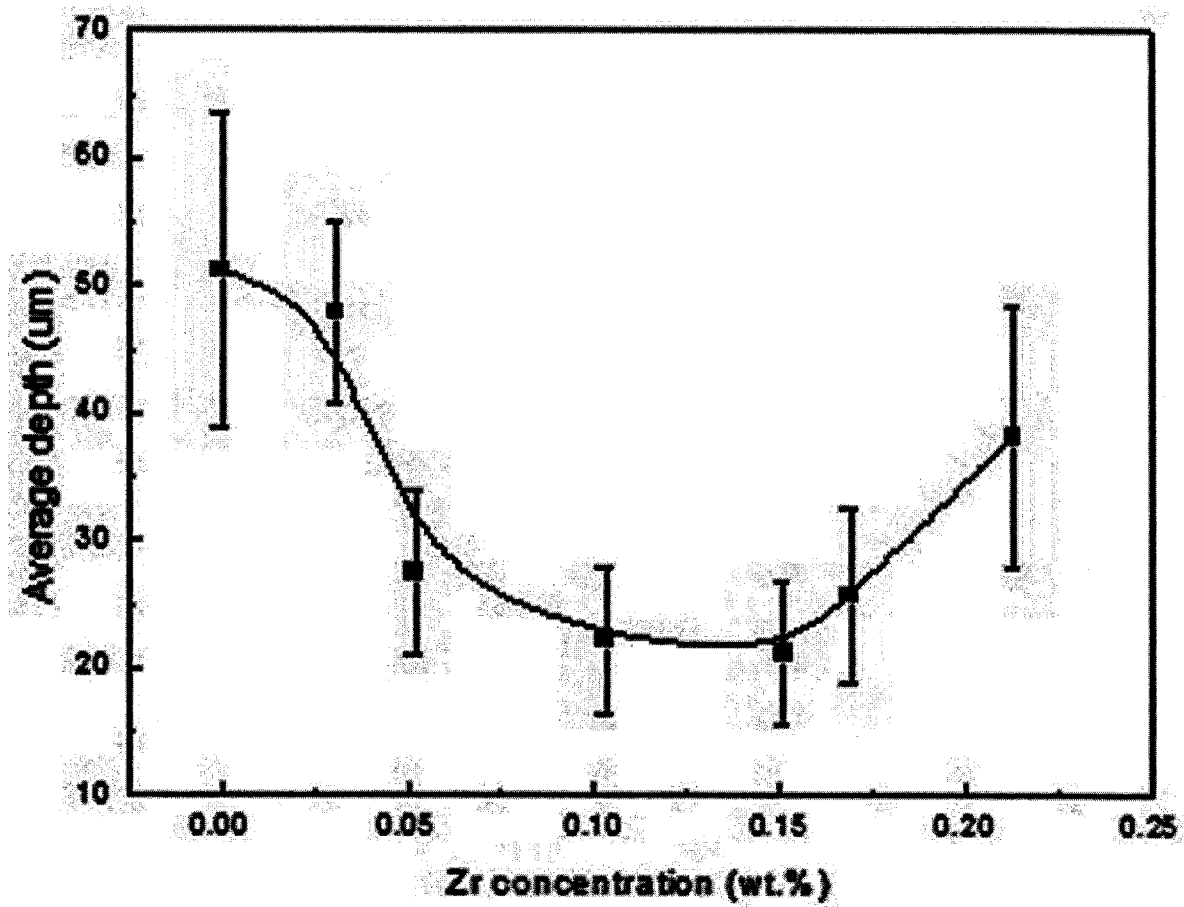
[Fig. 5]



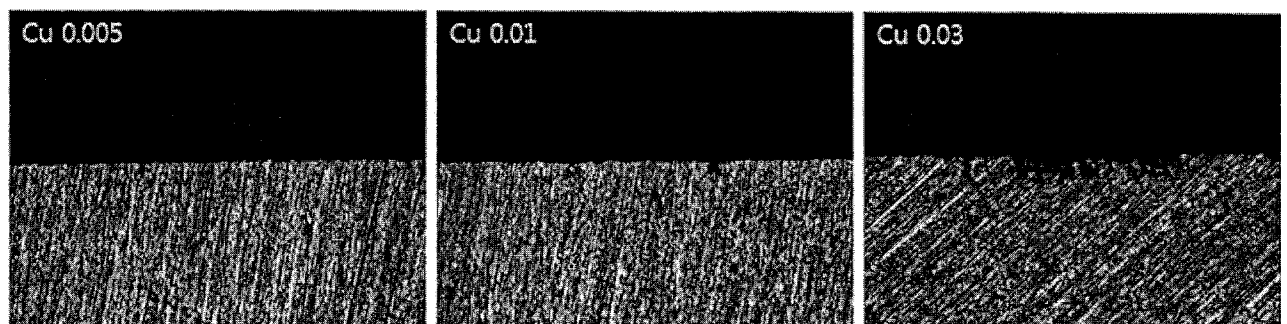
[Fig. 6]



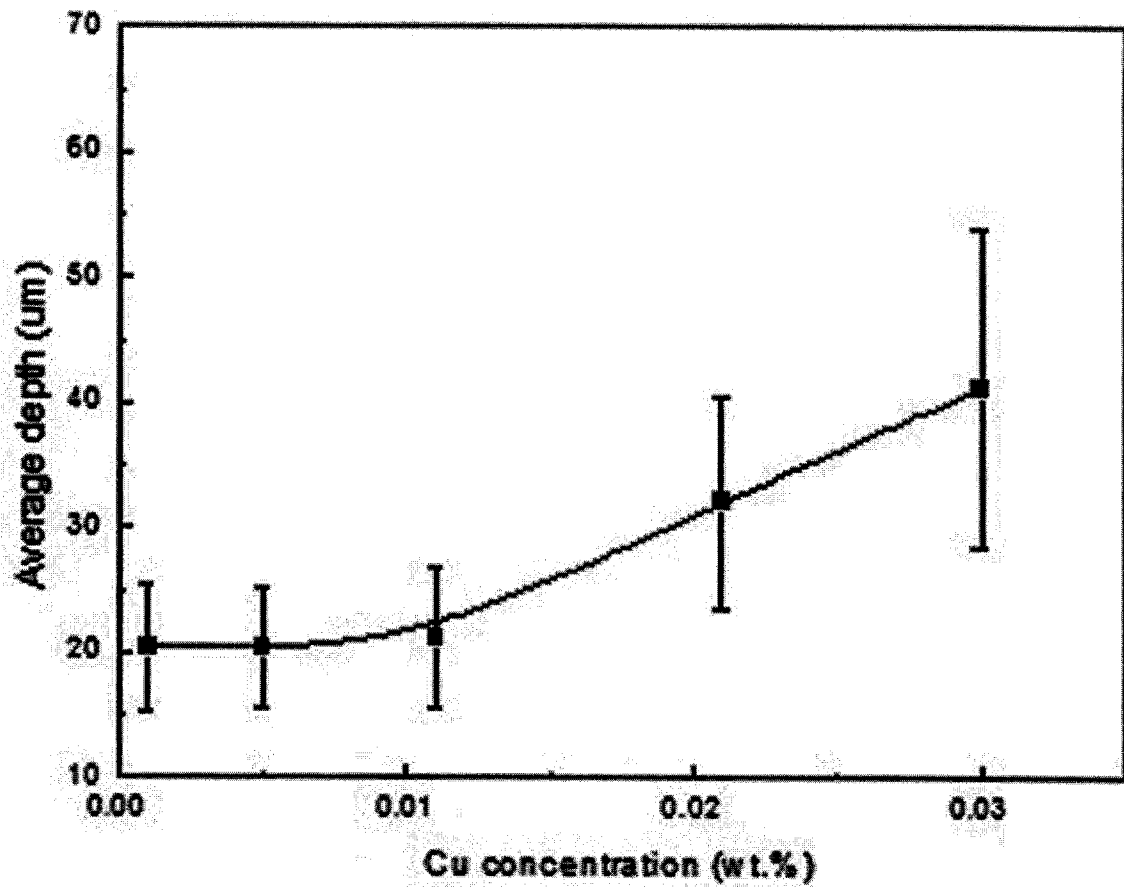
[Fig. 7]



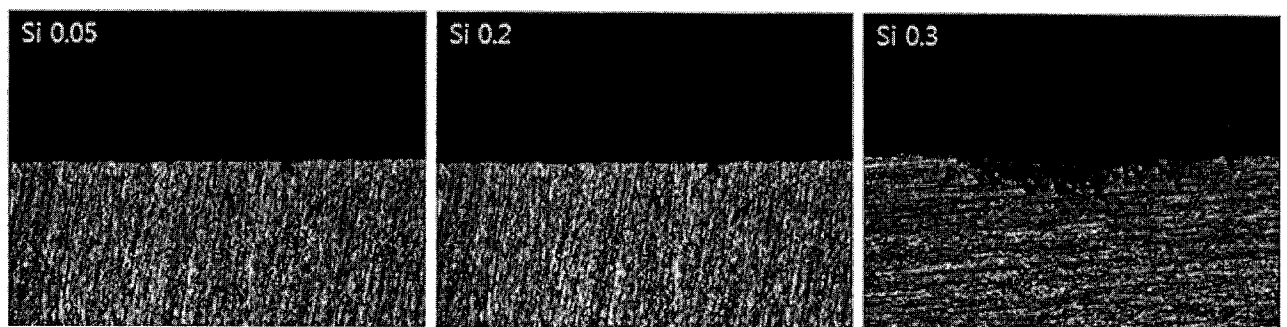
[Fig. 8]



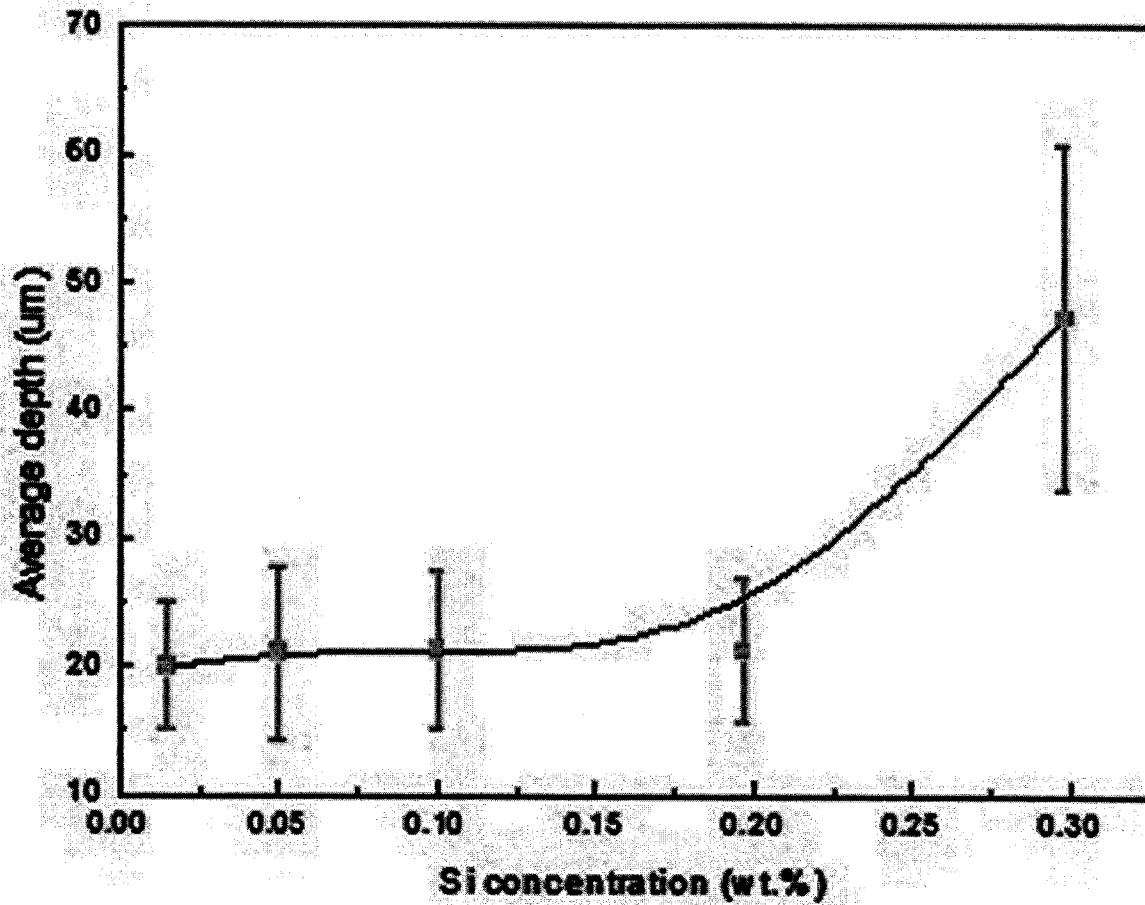
[Fig. 9]



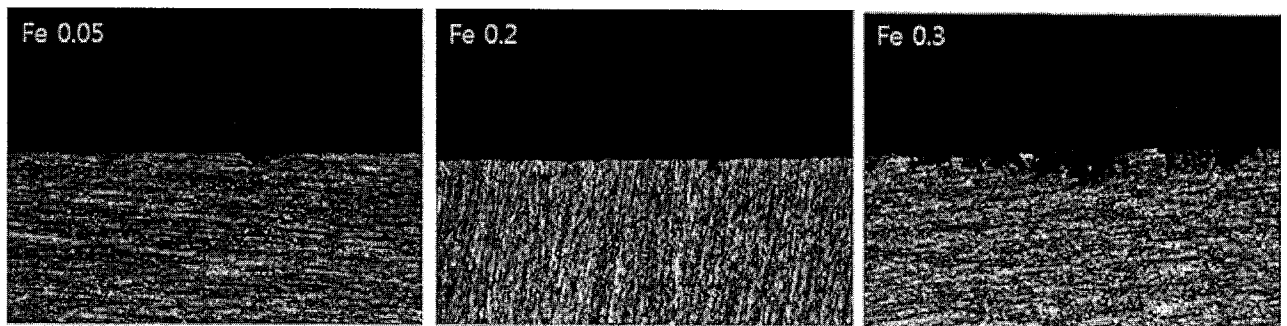
[Fig. 10]



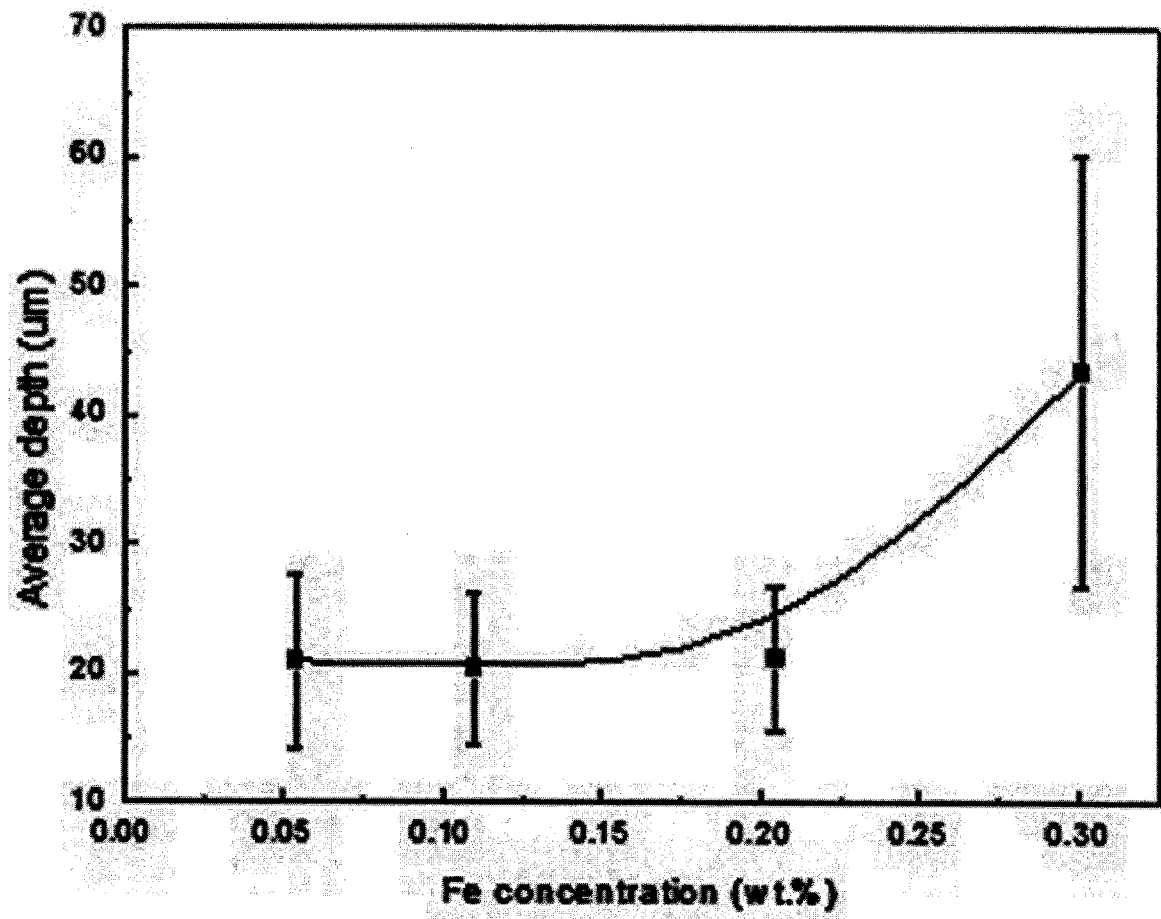
[Fig. 11]



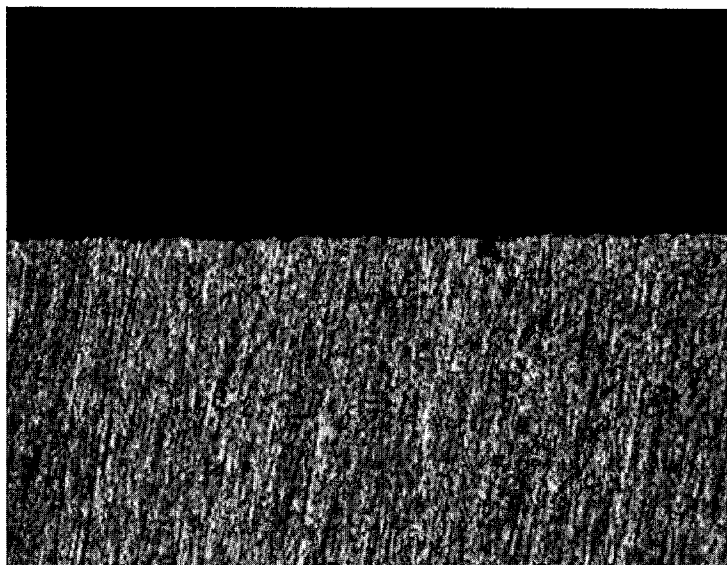
[Fig. 12]



[Fig. 13]



[Fig. 14]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2014/009003**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C22C 21/00(2006.01)i, C22C 21/12(2006.01)i, C22C 21/14(2006.01)i, C22C 21/16(2006.01)i***

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C22C 21/00; C22C 21/12; B21C 23/00; F28F 21/08; C22C 21/14; C22C 21/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: aluminum, zirconium, copper, silicon, iron and heat exchanger**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 05-263172 A (FURUKAWA ALUM CO., LTD.) 12 October 1993 See abstract, paragraph [0016] and claim 2.	1-4
A	JP 11-021649 A (NIPPON LIGHT METAL CO., LTD.) 26 January 1999 See abstract, paragraphs [0009]-[0013] and claim 1.	1-4
A	JP 2008-208416 A (FURUKAWA SKY K.K.) 11 September 2008 See abstract, paragraph [0023] and claims 1, 3.	1-4
A	JP 2009-127122 A (KOBELITE LTD.) 11 June 2009 See abstract, paragraphs [0020]-[0023] and claims 1, 2.	1-4
A	JP 2003-119534 A (MITSUBISHI ALUM CO., LTD.) 23 April 2003 See abstract, paragraph [0011] and claims 1, 2.	1-4



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 DECEMBER 2014 (17.12.2014)

Date of mailing of the international search report

18 DECEMBER 2014 (18.12.2014)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2014/009003

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 05-263172 A	12/10/1993	NONE	
JP 11-021649 A	26/01/1999	JP 03097642 B2	10/10/2000
JP 2008-208416 A	11/09/2008	JP 04955418 B2	20/06/2012
JP 2009-127122 A	11/06/2009	NONE	
JP 2003-119534 A	23/04/2003	JP 03756439 B2	15/03/2006

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C22C 21/00(2006.01)i, C22C 21/12(2006.01)i, C22C 21/14(2006.01)i, C22C 21/16(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C22C 21/00; C22C 21/12; B21C 23/00; F28F 21/08; C22C 21/14; C22C 21/16 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 알루미늄, 지르코늄, 구리, 실리콘, 철 및 열교환기		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	JP 05-263172 A (FURUKAWA ALUM CO., LTD.) 1993.10.12 요약, 단락 [0016] 및 청구항 2 참조.	1-4
A	JP 11-021649 A (NIPPON LIGHT METAL CO., LTD.) 1999.01.26 요약, 단락 [0009]-[0013] 및 청구항 1 참조.	1-4
A	JP 2008-208416 A (FURUKAWA SKY K.K.) 2008.09.11 요약, 단락 [0023] 및 청구항 1,3 참조.	1-4
A	JP 2009-127122 A (KOBE STEEL LTD.) 2009.06.11 요약, 단락 [0020]-[0023] 및 청구항 1,2 참조.	1-4
A	JP 2003-119534 A (MITSUBISHI ALUM CO., LTD.) 2003.04.23 요약, 단락 [0011] 및 청구항 1,2 참조.	1-4
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2014년 12월 17일 (17.12.2014)		국제조사보고서 발송일 2014년 12월 18일 (18.12.2014)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-472-7140		심사관 배근태 전화번호 +82-42-481-5580 

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 05-263172 A	1993/10/12	없음	
JP 11-021649 A	1999/01/26	JP 03097642 B2	2000/10/10
JP 2008-208416 A	2008/09/11	JP 04955418 B2	2012/06/20
JP 2009-127122 A	2009/06/11	없음	
JP 2003-119534 A	2003/04/23	JP 03756439 B2	2006/03/15