

(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C22C 21/02 (2006.01) *C22C 21/06* (2006.01) *C22F 1/05* (2006.01) *F17C 1/14* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2012-7024204

(22) 출원일자(국제) **2011년03월17일** 심사청구일자 **2012년09월17일**

(85) 번역문제출일자 2012년09월17일

(65) 공개번호 10-2012-0123711

(43) 공개일자 2012년11월09일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2011/056369

(87) 국제공개번호 **WO 2011/115202** 국제공개일자 **2011년09월22일**

(30) 우선권주장

JP-P-2010-062146 2010년03월18일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌 JP2009024225 A*

JP2000282197 A

JP소화63161136 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(45) 공고일자 2014년11월03일

(11) 등록번호 10-1457774

(24) 등록일자 2014년10월28일

(73) 특허권자

가부시키가이샤 고베 세이코쇼

일본 효고켄 고베시 쥬오쿠 와키노하마 가이간도 오리 2초메 2방 4고

미츠비시 알루미늄 컴파니 리미티드

일본국 토쿄토 미나토쿠 시바 2쵸메 3-3 (뒷면에 계속)

(72) 발명자

나카이 마나부

일본 효고켄 고베시 니시쿠 다카츠카다이 1쵸메 5반 5고 가부시키가이샤 고베 세이코쇼 고베 종합 기술연구소 내

야스나가 시게노부

일본 효고켄 고베시 니시쿠 다카츠카다이 1쵸메 5반 5고 가부시키가이샤 고베 세이코쇼 고베 종합 기술연구소 내

(74) 대리인

제일특허법인

전체 청구항 수 : 총 3 항

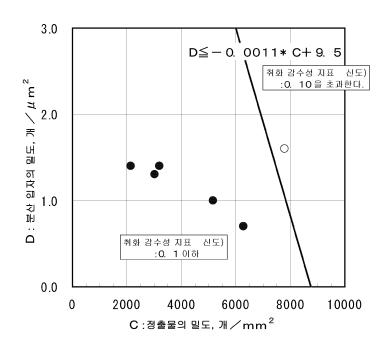
심사관 : 김종혁

(54) 발명의 명칭 고압 수소 가스 저장 용기용 알루미늄 합금재

(57) 요 약

본 발명은, 내수소 취화 특성 및 기계적 성질 등을 겸비하는 고압 가스 용기용 알루미늄 6000계 합금재를 제공하는 것을 목적으로 한다. 고압 가스 용기용 알루미늄 합금재는, AA6066 합금의 규격 조성 범위보다도 추가로 Fe, Mn 및 Cu의 함유량을 좁은 범위로 하고, 이 알루미늄 합금재를 미세한 분산 입자가 일정량 분산됨과 함께 조잡한 정출물이 적은 조직으로 하여, 고압 가스 용기로서의 강도 및 내수소 취화 특성을 향상시킨다.

대 표 도 - 도1



(73) 특허권자

가부시키가이샤 유에이씨제이

일본국 도쿄도 치요다구 오테마치 1초메 7반 2고

니폰 라이트 메탈 컴퍼니 리미티드

일본국 도쿄 시나가와구 히가시시나가와 2-초메 2-20

쇼와 덴코 가부시키가이샤

일본국 도쿄도 미나토구 시바다이몬 1쵸메 13반 9 고

특허청구의 범위

청구항 1

질량%로, Mg: 0.8 내지 1.4%, Si: 0.9 내지 1.8%, Fe: 0.44% 미만(단, 0%는 포함하지 않음), Cu: 0.7 내지 1.2%, Mn: 0.7 내지 0.9%, Cr: 0.40% 이하(단, 0%를 포함함), Zn: 0.25% 이하(단, 0%를 포함함), Ti: 0.20% 이하(단, 0%를 포함함)를 각각 포함하고, 잔부가 Al 및 불가피적 불순물로 이루어지고,

이 알루미늄 합금 조직에서, 800nm 이하의 원 상당 직경을 갖는 분산 입자의 평균 밀도를 D(개/≠m²), 0.38≠m 이상의 원 상당 직경을 갖는 정출물의 평균 밀도를 C(개/mm²)로 했을 때, 이들 C와 D의 관계가, D+0.0011×C-9.5≤0의 식을 만족시키고,

T6 조질 후의 기계적인 성질로서, 인장 강도가 410MPa 이상, 0.2% 내력이 360MPa 이상, 신도가 10% 이상인 것을 특징으로 하는 고압 수소 가스 저장 용기용 알루미늄 합금재.

청구항 2

제 1 항에 있어서.

라이너재로서 외측에 섬유 강화 수지 또는 강화용 섬유가 감겨 고압 수소 가스 저장 용기로서 사용되는 것인 고압 수소 가스 저장 용기용 알루미늄 합금재.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 알루미늄 합금재의 내수소 취화 감수성이, 변형 속도를 $6.7 \times 10^{-7} \, \mathrm{s}^{-1}$ 로 하여 분위기 조건만을 변경하여, 이 알루미늄 합금재를 인장 변형시킨 경우 5% RH 이하의 건조 분위기 중에서의 신도값을 $\delta 1$, 90% RH 이상의 고습 윤 분위기 중에서의 신도값을 $\delta 2$ 로 하여, $[(\delta 1-\delta 2)/\delta 1]$ 로 표시되는 수소 취화 감수성 지표가 0.1 이하(음수 값도 포함함)인 고압 수소 가스 저장 용기용 알루미늄 합금재.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은, 고압 수소 가스 저장 용기용 AA6066 규격 알루미늄 합금재에 관한 것이다. 본 발명은, 라이너 등의고압 수소 가스 저장 용기의 본체 부재를 주된 용도로 하지만, 구금(口金) 또는 가스관 등의 고압 수소 가스 저장 용기 주변 부재도 용도에 포함시켜, 고압 수소 가스 저장 용기용으로서 일괄하여 표현하고 있다.

배경기술

- [0002] 최근, 깨끗한 에너지로서, 연료 전지의 연료로 되는 수소가 주목되고 있다. 그러나, 이 수소는, 철이나 알루미늄 합금 등의 금속 재료의 수소 취화를 가져오기 때문에, 자동차 등에 탑재되는 가스 봄베 등의 고압 수소 가스저장 용기에 의한 고압화에서의 효율적인 저장이 어렵다. 이 점은, 주류로 되어 있는 철제의 고압 가스 용기만이 아니라, 경량화를 위해 알루미늄 합금제 라이너를 이용한 고압 가스 용기에서도 동일하여, 고압 가스 용기로서의 신뢰성으로부터, 내(耐)수소 취화 특성이 우수할 것이 요구된다.
- [0003] 여기서, 알루미늄 합금제 라이너를 이용한 고압 수소 가스 저장 용기로서는, 알루미늄 합금 단독으로 이루어지는 것은 아니고, 알루미늄 합금제 라이너의 외면에, 섬유 강화 수지 또는 강화용 섬유를 감은(필라멘트 와인당한) 복합 재료로 이루어지는 것이 주류이다.
- [0004] 예컨대, 특허문헌 1에는, 알루미늄 합금제 라이너를 이용한 고압 수소 가스 저장 용기를, 강도가 높은 석출 경화형 7000계 알루미늄 합금 압출재로부터 제조하는 방법이 개시되어 있다. 즉, 7000계 알루미늄 합금 압출재에 추신(抽伸) 가공을 실시하고, 이 추신 가공재를 용체화(溶體化) 처리하고, 그 후 임팩트 가공을 실시하는 것에 의해, 유저(有底) 원통체로 성형한다. 그 후, 냉간형 단조에 의해 가스 취출구를 형성하고, 시효 처리하여, 소

형 고압 가스 용기를 제조한다.

- [0005] 특허문헌 2, 3에서는, 알루미늄 합금제 라이너의 내력을 추가로 향상시키고, 또한, 그 제조 방법도 개선하는 것이 제안되어 있다. 즉, 7000계 알루미늄 합금 소재에 용체화 처리를 실시하고, 이후에, 아이어닝 가공하여 소성 변형을 부여하면서 라이너 형상으로 성형하고, 용체화 처리 후에 시효 처리를 생략하는 것이 제안되어 있다. 또한, 특허문헌 3에서는, 7000계나, 내(耐)응력 부식 균열성(내SCC성)이 우수한, AA6066으로 규격화된 조성을 갖는 알루미늄 합금(이하, AA6066 규격 알루미늄 합금, 또는 AA6066 합금이라고도 말함)도 라이너재로서 제안되어 있다.
- [0006] 이러한 6066 알루미늄 합금의 고압 수소 가스 저장 용기의 라이너재는 특허문헌 4에서도 제안되어 있다. 이 6066 합금은, 6000계 알루미늄 합금 중에서도, Mg 및 Si 량이 많고, 강도가 비교적 높고, 석출 경화형 알루미늄 합금재이며, 고압 수소 가스 저장 용기의 라이너재로서 유망시되고 있다.
- [0007] 다만, 압연판이나 압출재, 또는 단조재 등의 열간 가공 방법이나 형상에 의하지 않고, 이러한 6066 알루미늄 합금재를 라이너재로서 이용하기 위해서는, 자동차 탑재 용도에 있어서, 고압 수소 가스 저장 용기에서의 수소 가스의 충전 압력이 증대하여도 취화하지 않는, 내수소 취화 특성이 필요하다. 또한, 라이너 경량화를 위한 박육화를 위해서, 보다 고강도화될 필요가 있다.
- [0008] 이와 관련하여, 이 6066 합금보다도, 상기한 7000계 알루미늄 합금 쪽이 고강도이다. 그러나, 7000계 합금은 Zn, Mg 및 Cu 등의 주요 원소 함유량이 많고, 수소 취화도 관여하는 응력 부식 균열(SCC)이 문제로 된다. 특히, 과시효 처리에 대한 피크 시효 처리 등으로 강도를 높게 한, 고강도의 7000계 합금에 있어서는, 내수소 취화 특성이 보다 저하된다. 또한, 주요 원소의 첨가량이 많아지면, 용해 주조 시의 빌렛(billet), 슬라브의 균열이 생기기 쉬워진다. 또한, 압연, 단조, 압출 등의 열간 가공 시에 균열이 생기기 쉬워지고, 압출에서는, 압출 속도가 극단적으로 낮게 된다는 등의 생산성을 낮춘다고 하는 문제도 있다.
- [0009] 이 때문에, 이 AA6066 합금재는, 알루미늄 합금 중에서도, 가장 고압 수소 가스 저장 용기에 적합한 재료라고 말할 수 있다. 다만, 이러한 6066 알루미늄 합금재를 라이너재로서 이용하기 위해서는, 상기한, 내수소 취화특성과 강도의 향상 및 겸비는, 계속해서 중요한 개량, 개선 과제로 되고 있다.
- [0010] 이 때문에, 특허문헌 5에서는, AA6066 합금 조성에 있어서 함유되는 Mg 및 Si를, Mg≤1.73Si-0.52%, Mg≤1.5%, Mg≥0.9%, Si≤1.8%를 각각 만족시키는, 특정한 범위 내에서 함유시켜, AA6066 합금의 내수소 취화성을 향상시키는 것이 제안되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0011] (특허문헌 0001) 일본 특허공개 평6-63681호 공보

(특허문헌 0002) 일본 특허 제3750449호 공보

(특허문헌 0003) 일본 특허공개 제2000-233245호 공보

(특허문헌 0004) 일본 특허공개 제2001-349494호 공보

(특허문헌 0005) 일본 특허공개 제2009-24225호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0012] 상기 특허문헌 5에서는, 확실히 내수소 취화성은 향상될 수 있지만, 그의 AA6066 알루미늄 합금재의 T6 조질 후의 기계적인 성질은, 실시예 기준으로, 가장 강도가 높은 것이지만, 인장 강도가 403MPa, 0.2% 내력이 387MPa 정도이다. 따라서, 고압 수소 가스 저장 용기에서, 라이너 경량화를 위한 박육화를 향해서는, 보다 고강도화될 필요가 있다.
- [0013] 본 발명은, 이러한 문제에 비추어 이루어진 것이며, 우수한 내수소 취화 특성을 가지면서, 보다 고강도화된, 고

압 수소 가스 저장 용기용 알루미늄 합금재를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0014] 이 목적을 달성하기 위해, 본 발명의 요지는, 질량%로, Mg: 0.8 내지 1.4%, Si: 0.9 내지 1.8%, Fe: 0.44% 미만(단, 0%는 포함하지 않음), Cu: 0.05 내지 1.2%, Mn: 0.2 내지 0.9%, Cr: 0.40% 이하(단, 0%를 포함함), Zn: 0.25% 이하(단, 0%를 포함함), Ti: 0.20% 이하(단, 0%를 포함함)를 각각 포함하고, 잔부가 Al 및 불가피적 불순물로 이루어지고, 이 알루미늄 합금 조직에서, 800nm 이하의 원 상당 직경을 갖는 분산 입자의 평균 밀도를 D (개/μm²), 0.38μm 이상의 원 상당 직경을 갖는 정출물(晶出物)의 평균 밀도를 C(개/mm²)로 했을 때, 이들 C와 D의 관계가, D+0.0011×C-9.5≤0의 식을 만족시키는 것으로 한다.
- [0015] 여기서, 본 발명 알루미늄 합금재의 화학 성분 조성은, 규격화된 AA6066 합금의 조성이며, 또한, Fe, Mn, Cu의 함유량을 이 규격 조성 범위보다도 더욱 좁게 한정함과 함께, Mg, Si, Cr, Zn, Ti의 상기 각 함유량의 범위는 AA6066의 규격 범위와 동일하다. 한편, 본 발명에서 말하는 상기 알루미늄 합금재란, 열간 압연에 의한 압연판이나, 냉간 압연에 의한 압연판, 또는 열간 압출에 의한 형재(形材)나 열간 단조에 의한 단조재를 포함한다. 또한, 상기 알루미늄 합금재의 T6 조질 후의 기계적인 성질로서, 인장 강도가 410MPa 이상, 0.2% 내력이 360MPa이상, 신도가 10% 이상인 것이 바람직하고, 라이너재로서 외측에 섬유 강화 수지 또는 강화용 섬유가 감겨 고압수소 가스 저장 용기로서 적합하게 사용된다. 또한, 상기 알루미늄 합금재의 내수소 취화 특성으로서는, 변형속도를 $6.7 \times 10^{-7} \, \mathrm{s}^{-1}$ 이하로서 분위기 조건만을 변경하여, 이 알루미늄 합금재를 인장 변형시킨 경우 5% RH 이하의 건조 분위기 중에서의 신도값을 $\delta1$, 90% RH 이상의 고습윤 분위기 중에서의 신도값을 $\delta2$ 로 하여, δ 0 등 1을로 표시되는 수소 취화 감수성 지표가 0.1 이하(음수 값도 포함함)인 것이 바람직하다.

발명의 효과

- [0016] 본 발명자들은, AA6066 합금의 조성, 조직과, 내수소 취화 특성 및 강도의 관계를 조사했다. 이 결과, AA6066 합금의 조성 중에서도, 주요 원소인 Mg, Si 이외의, Fe, Mn 전이 원소 및 Cu의 함유량이 특히, 내수소 취화 특성에 크게 영향을 주는 것을 알아냈다. 그리고, 더 나아가, 이들 전이 원소가 형성하는 분산 입자 평균 밀도와 정출물의 평균 밀도가, 내수소 취화 특성에 크게 영향을 주는 것을 알아냈다.
- [0017] AA6066 합금을 중심으로 한 조성에 있어서, 예컨대 Fe 전이 원소의 함유량이 증가하면, AA6066 합금재 조직 중의 분산 입자와 정출물의 수(밀도)가 증가한다. 그러나, 이들 분산 입자와 정출물의 서로의 거동(작용)은 완전히 다르고, 이들 분산 입자의 (평균)밀도가 증가하면, 내수소 취화 특성이 크게 향상되고, 반대로, 상기 정출물의 (평균)밀도가 증가하면, 내수소 취화 특성이 크게 저하된다는 것을 알아냈다.
- [0018] 분산 입자가 내수소 취화 특성을 향상시키는 이유는, 분산 입자에는, 6066 합금에 있어서, 수소의 트랩(포착) 사이트로서의 기능이 있고, 이 때문에 결정립계에의 수소의 집적을 억제하는 효과가 있고, 또한 이 분산 입자의 크기는, 통상적 방법에 의해 재료를 제조한 경우, 나노 차원 수준으로 미세하다. 이 때문에, 예컨대 수소를 트랩하여도, 파괴의 기점으로는 되기 어렵고, 내수소 취화 특성을 향상시키는 것으로 추정된다. 또한, 분산 입자에는, 주지 대로, 재결정의 억제 및 결정립을 미세화시키는 효과가 있고, 이것이 강도의 증대와 함께 내수소 취화 특성을 향상시키는 것에도 연결되는 것으로 추정된다. 따라서, 이들의 분산 입자를 일정량 확보하면, 내수소 취화 특성과 강도가 향상된다.
- [0019] 이에 비하여, 상기 정출물도, 수소가 집적하는 사이트로 추정된다. 그러나, 시료 표면 및 표층에 존재하는 정출물에 있어서, 정출물과 모상(母相)의 계면은, 수소가 재료 내부로 침입하기 쉬운 개소라고 여겨진다. 정출물의 밀도가 높아지면, 재료 내부로 수소가 침입하는 개소가 불어나, 결정립계에의 집적 등에 의해 파괴가 생기기 쉬워지는 것으로 추찰된다. 또한, 정출물은 크기가 마이크론 차원으로, 분산 입자보다도 거대하다. 수소가 침입하여 파괴의 기점으로서 작용함과 함께, 애당초 정출물의 밀도가 높아지면, 기계적 특성, 예컨대 인성(靭性), 피로 특성은 저하된다. 따라서, 이들 정출물을 될 수 있는 한 적게 규제하면, 내수소 취화 특성과 함께 인성, 피로 특성이 향상된다.
- [0020] 덧붙여 말하면, 종래부터, Ni 합금 재료나 철강 재료 등에서는, 석출물은, 수소 취화나 크랙 발생의 기점으로서 규제되거나, 반대로, 유효한 수소의 트랩(포착) 사이트로서 취급되기도 하고 있다. 그러나, 알루미늄 합금의 분야, 특히 AA6066 합금 같은 고강도 6000계 합금에서는, 이러한 분산 입자나 정출물에 대하여, 내수소 취화 특성과의 관계는 그다지 알려지지 않았다. 이는, 고강도 알루미늄 합금을 라이너에 적용한 고압 가스 용기(가스봄베)가, 수소의 고압 저장용 용기로서 주목되고 있음에도 불구하고, 연구예가 그다지 없던 것에도 기인한 것으

로 추정된다.

[0021] 본 발명에서는, AA6066 합금의 조성 범위 중에서도, 더욱 좁은 특정 조성으로 함과 함께, 이 알루미늄 합금재를 미세한 분산 입자가 일정량 분산됨과 함께, 조잡한 정출물이 적은 조직으로 한다. 이에 의해서, 본 발명에서는, 우수한 내수소 취화 특성을 가짐과 함께 고강도화되어, 수소의 고압 저장용 용기로서 적합한 알루미늄 합금재를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1은, 본 발명에서 규정하는 분산 입자의 평균 밀도 D와 정출물의 평균 밀도 C의 관계식, D+0.0011×C-9.5≤ 0(D≤-0.0011×C+9.5)을 나타내는 설명도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0023] (알루미늄 합금 조성)
- [0024] 우선, 본 발명의 알루미늄 합금재의 화학 성분 조성에 대하여, 각 원소의 한정 이유를 포함해서, 이하에 설명한다. 본 발명 알루미늄 합금재의 화학 성분 조성은, 알루미늄 합금재의 T6 조질 후의 기계적인 성질을, 고압 수소 가스 저장 용기로서 필요한 기계적인 성질로 하기 위해서, 상기한 대로, AA6066 합금의 조성 범위보다도 더욱 좁은 특정 조성으로 한다. 즉, 내수소 취화 특성이나 강도의 향상을 목적으로 하여, 분산 입자나 정출물을 제어하기 위해서, AA6066 합금 규격으로 규정된 주요 원소 중에서도, 특히, Fe, Mn의 함유량을 규격보다도 좁은 범위로 한정하고, 보다 밸런스시킨다. 한편, 상기 T6 조질이란, 알루미늄 합금재를 용체화 처리 및 담금질 처리 후에 피크 시효 처리를 실시하는 것이다.
- [0025] 보다 구체적으로, 본 발명 알루미늄 합금재의 화학 성분 조성은, 규격화된 AA6066 합금의 조성 범위보다도 더욱 좁고, 질량%로, Mg: 0.8 내지 1.4%, Si: 0.9 내지 1.8%, Fe: 0.44% 미만(단, 0%는 포함하지 않음), Cu: 0.7 내지 1.2%, Mn: 0.7 내지 0.9%, Cr: 0.40% 이하(단, 0%를 포함함), Zn: 0.25% 이하(단, 0%를 포함함), Ti: 0.20% 이하(단, 0%를 포함함)를 각각 포함하고, 잔부가 Al 및 불가피적 불순물로 이루어지는 것으로 한다. 여기서, 상기한 Fe, Mn의 함유량을 제외하고, 규정하는 Mg, Si, Cu, Cr, Zn, Ti의 상기 각 함유량의 범위는, AA6066의 규격 범위(상한값, 하한값)와 동일하다. 한편, 각 원소의 함유량의 % 표시는 모두 질량%의 의미이다.
- [0026] 이들 이외의 그 밖의 원소는 AA6066의 규격과 동일한 불순물이며, AA6066의 규격인, 개개의 원소로 0.05%이하, 이들의 총량(합계)으로 0.15% 이하의 함유량(허용량) 규정에 따른다.
- [0027] 본 발명 알루미늄 합금 조성에서의, 각 원소의 바람직한 함유 범위와 의의, 또는 허용량에 대하여 이하에 원소마다 설명한다.
- [0028] Si: 0.9 내지 1.8%
- [0029] Si는, Mg과 함께, 일부가 알루미늄 합금 매트릭스에 고용되고, 고용 강화된다. 또한, 상기 비교적 고온에서의 인공 시효 처리 시에 강도 향상에 기여하는 시효 석출물 등을 형성하는 시효 경화능을 발휘하여, 고압 수소 가스 저장 용기로서 필요한 기계적 성질을 만족시키는 데 필요한, 상기 고강도, 고내력을 얻기 위한 필수적인 원소이다. Si 함유량이 지나치게 적으면, 절대량이 부족하기 때문에, 상기 고용 강화나 시효 경화능이 부족하게된다. 이 결과, 필요한 상기 고강도, 고내력을 얻을 수 없다. 한편으로, Si의 함유량이 지나치게 많으면, 강도가 지나치게 높아져, 내식성이나 내수소 취화 특성이 저하된다. 또한, 매트릭스에 고용될 수 없기 때문에, 조잡한 정출물 및 석출물을 형성하여, 내수소 취화 특성이 저하된과 함께, 강도, 신도 등의 저하의 원인이되고, 또한 판재나 형재 제조 시의 압연이나 압출, 단조 등의 가공성도 저하된다. 따라서, Si의 함유량은, AA6066의 규격대로, 0.9 내지 1.8%의 범위로 한다.
- [0030] Mg: 0.8 내지 1.4%
- [0031] Mg은, Si와 같이 고용 강화와, 상기 인공 시효 처리 시에 Si와 함께 강도 향상에 기여하는 시효 석출물을 형성 하여, 시효 경화능을 발휘하고, 고압 수소 가스 저장 용기로서 필요한 기계적 특성을 만족시키는 데 필요한, 상기 고강도, 고내력을 얻기 위한 필수적인 원소이다. Mg 함유량이 지나치게 적으면, 절대량이 부족하기 때문에, 상기 고용 강화나 시효 경화능이 부족하게 된다. 이 결과, 필요한 상기 고강도, 고내력을 얻을 수 없다. 한편, Mg 함유량이 지나치게 많으면, 강도가 지나치게 높아져, 내식성이나 내수소 취화 특성이 저하된다. 또한, 매트릭스에 고용될 수 없기 때문에, 조잡한 정출물 및 석출물을 형성하여, 내수소 취화 특성이 저하됨과함께, 강도, 신도 등의 저하의 원인이 되고, 또한 판재나 형재 제조 시의 압연이나 압출, 단조 등의 가공성도

저하된다. 따라서, Mg의 함유량은, AA6066의 규격대로, 0.8 내지 1.4%의 범위로 한다.

- [0032] Fe: 0.44% 미만(단, 0%는 포함하지 않음)
- [0033] Fe은, AA6066의 규격에서는, 불순물로서 0.50% 이하(단, 0%를 포함함)이다. 다만, 상기 특허문헌 5 등에서는, 이를 초과하여, 0.65%까지 함유시키고 있는 실시예도 있다. 따라서, 지금까지 Fe 자체 또는 Fe의 함유량에 관해서는, 스크랩을 사용한 용해 원료 등으로부터 필연적으로 포함되는 일반적인 불순물로서의 허용량으로 하는 것 밖에는, 인식되어 오지 않았다.
- [0034] 이에 비하여, 본 발명에서는, 나노 차원의 미세한 분산 입자를 일정량 존재시키기 위해서, Fe를 0.44% 미만의 실질량으로 필수적인 원소로서 함유시킨다. Fe은, Mn과 같이, 균질화 열 처리 시에 Al-(Fe, Mn, Cr)계의 나노 차원의 미세한 분산 입자를 규정하는 일정량의 평균 밀도만큼 형성하고, 수소의 트랩(포착) 사이트로서 기능하여, 내수소 취화 특성을 향상시킨다. 또한, 재결정의 억제, 결정의 미세화에 의해 강도의 향상을 가져오는 효과도 있다.
- [0035] Fe를 0.44% 미만의 실질량 함유시키지 않으면, 이보다 지나치게 많아도, 지나치게 적어도, 오히려, 내수소 취화특성을 저하시킨다. 예컨대, Fe를 함유하지않으면, 또는 함유량이 지나치게 적으면, 800nm 이하의 원 상당 직경의 분산 입자의 평균 밀도 D(개/μm²)와 0.38μm 이상의 원 상당 직경의 정출물의 평균 밀도 C(개/mm²)의 관계가 D≥0.0011×C-6.6으로 되지 않고, 이들의 효과가 발휘되지 않는다. Fe의 함유량이 극히 소량이어도 이들의 효과가 있지만, 알루미늄 합금재의 제조 조건 등의 변화에 의하지 않고서, 이들의 효과가 확실히 발휘되는 것을 보증하기 위해서는, Fe은 바람직하게는 0.04% 이상 함유시킨다.
- [0036] 또한, Fe의 함유량이 지나치게 많으면, 조잡한 마이크론 차원의 정출물이 생성하여, 오히려, 강도와 내수소 취화 특성을 저하시킨다. 즉, 상기 AA6066의 규격이나 상기 특허문헌 5 등의 불순물로서의 Fe의 함유량은, 경우에 따라서 지나치게 많은 것이 된다. 따라서, Fe의 함유량은, AA6066의 규격보다도 좁고, 0.44% 미만(단, 0%는 포함하지 않음)의 범위로 한정한다.
- [0037] Mn: 0.7 내지 0.9%
- [0038] Mn은, 균질화 열 처리 시에 Al-(Fe, Mn, Cr)계의 나노 차원의 미세한 분산 입자를 규정하는 일정량의 평균 밀도 만큼 형성하여, 수소의 트랩(포착) 사이트로서 기능하여, 내수소 취화 특성을 향상시킨다. 또한, Mn의 일부가 알루미늄 합금판 매트릭스에 고용되어 고용 강화를 발생시키고, 또한, 분산 입자는 재결정의 억제 및 결정립을 미세화시키는 효과도 있다.
- [0039] Mn 함유량이 지나치게 적다면, Al-(Fe, Mn, Cr)계의 나노 차원의 미세한 분산 입자를 규정하는 일정량의 평균 밀도만큼 확보할 수 없는 경우도 일어날 수 있다. 또한, 본 발명에서 규정하는 상한인 0.9%를 초과하여, Mn 함 유량이 지나치게 많으면, 조잡한 마이크론 차원의 정출물이 생성하여, 오히려, 강도와 내수소 취화 특성을 저하시킨다. 따라서, Mn의 함유량은, AA6066의 규격보다도 좁게, 0.7 내지 0.9%의 범위로 한정한다.
- [0040] Cu: 0.7 내지 1.2%
- [0041] Cu는, Mg, Si와 같이 강도, 내력의 향상에 기여한다. Cu 함유량이 지나치게 적으면, 그 효과가 충분히 얻어지지 않아, 고압 수소 가스 저장 용기로서 필요한 기계적 특성을 만족시키는 데 필요한, 상기 고강도, 고내력을 얻을 수 없다. 또한, 수소를 트랩하는 분산 입자의 밀도는 낮아지기 때문에, 내수소 취화 특성을 열화시킨다. 한편, Cu 함유량이 지나치게 많으면, 도리어, 강도, 내력이 저하된다. 또한, 판의 성형성이나 판재나 형재 제조 시의 압연이나 압출, 단조 등의 가공성 및 내식성이 크게 저하된다. 정출물의 밀도는 높아져, 내수소 취화특성은 열화된다. 따라서, Cu의 함유량은, AA6066의 규격대로, 0.7 내지 1.2%의 범위로 한다.
- [0042] Cr: 0.40% 이하(단, 0%를 포함함), Zn: 0.25% 이하(단, 0%를 포함함), Ti: 0.20% 이하(단, 0%를 포함함)
- [0043] Cr, Zn, Ti은 각각 불순물로서 규제한다. 이 중, Cr은, Fe, Mn과 같이, 분산 입자를 형성하지만, 첨가량은 Mn, Fe에 비하여 적고, Cr을 포함하는 분산 입자의 효과는, Fe, Mn 만큼은 크지 않다. 또한, 함유량이 지나치게 많으면, 조잡한 마이크론 차원의 정출물이 생성하여, 오히려, 강도와 내수소 취화 특성을 저하시킨다. 따라서, Cr은 불순물로서, AA6066의 규격대로, 0.40% 이하(단, 0%를 포함함)로 규제한다.
- [0044] Zn은, 함유량이 지나치게 많으면, 과립계 부식 감수성은 높아져, 내식성은 저하된다. 따라서, Zn은 불순물로서, AA6066의 규격대로, 0.25% 이하(단, 0%를 포함함)로 규제한다.
- [0045] Ti은, Ti 첨가를 위해 모(母)합금에 포함되는 B와 함께, 주괴의 결정립을 미세화시키는 작용이 있지만, Ti 함유

량이 지나치게 많으면, 조잡한 금속간 화합물을 형성하여, 오히려, 강도와 내수소 취화성을 저하시킨다. 또한, 판의 성형성이나 판재나 형재 제조 시의 압연이나 압출, 단조 등의 가공성이 크게 저하된다. 따라서, Ti는 불순물로서, AA6066의 규격대로, 0.20% 이하(단, 0%를 포함함)로 규제한다.

- [0046] 조직:
- [0047] 본 발명에서는, Mg, Si, Cr, Zn, Ti의 함유량은, 상기한 대로, AA6066의 규격 범위와 같다. 게다가, 미세한 분산 입자를 일정량 존재시킴과 함께, 조잡한 정출물을 될 수 있는 한 적게 규제한 조직으로 한다. 즉, 내수소취화 특성을 얻기 위해서, 800nm 이하의 원 상당 직경의 분산 입자의 평균 밀도 D(개/μm²)와 0.38μm 이상의 원상당 직경의 정출물의 평균 밀도 C(개/mm²)의 관계가, 도 1에 나타나는 D+0.0011×C-9.5≤0의 식을 만족시키도록 한다. 한편, 도 1에서는, 이 D+0.0011×C-9.5≤0의 식을 변형한 D≤-0.0011×C+9.5의 식으로 나타내고있다. 이 도 1은, 후술하는 실시예 표 2의 각 예의 분산 입자의 평균 밀도 D와 정출물의 평균 밀도 C를 내수소취화 특성의 관점에서 정리한 것이고, 세로축이 상기 분산 입자의 평균 밀도 D, 황축이 정출물의 평균 밀도 C이다. 그리고, 황축의 정출물의 평균 밀도 8200개/mm² 근방으로부터 좌상을 향하여 비스듬히 일어서는 직선이 D=-0.0011×C+9.5의 식이다. 여기서, 본 발명이 규정하는 D+0.0011×C-9.5≤0, 즉 D≤-0.0011×C+9.5의 식을 만족시킨다는 것이란, 도 1에서, 분산 입자의 평균 밀도 D 및 정출물의 평균 밀도 C를 함께, 이 직선보다도 좌측의 수소취화 감수성 지표(신도)가 0.1 이하(음수 값도 포함함)가 되는 영역에 위치시키는 값으로 하는 것이다. 바꿔 말하면, 이 직선보다도 우측의 영역은 수소취화 감수성 지표(신도)가 0.1을 초과하는 영역이며, 분산 입자의 평균 밀도 D나 정출물의 평균 밀도 C를 이 영역에 위치시킨 경우에는, 내수소취화 특성이 뒤떨어지는 것으로 된다.
- [0048] 덧붙여 말하면, 상기 6066 합금 조성으로 하고, 또한 Fe, Mn, Cu를 일정한 함유량으로 하면, 후술하는 대로, 균질화 열 처리의 온도만 주의하면, 압연판이나 압출재 또는 단조재 등의 가공 수단에 의하지 않고, 상기한, 미세한 분산 입자를 일정량 존재시킴과 함께, 조잡한 정출물을 될 수 있는 한 적게 규제한 조직으로 할 수 있다. 이에 의해서, 압연판이나 압출재, 또는 단조재 등에 의하지 않고, 라이너재로서 이용한 경우에, 자동차 탑재 용도에 있어서의 고압 수소 가스 저장 용기에서의 수소 가스의 충전 압력이 증대하여도, 취화하지 않는, 내수소취화 특성이 얻어진다. 또한, 라이너 경량화를 위한 박육화를 향해서 고강도화할 수 있다.
- [0049] 분산 입자:
- [0050] 분산 입자는, 수소의 트랩(포착) 사이트로서의 기능이 있고, 또한 이 분산 입자의 크기는, 통상적 방법에 의해 재료를 제조한 경우, 나노 차원 수준에서 미세하다. 이 때문에, 수소를 트랩하여도, 파괴의 기점으로는 되기 어렵고, 강도와 내수소 취화 특성을 향상시킨다. 또한, 분산 입자에는, 주지된 대로, 결정립을 미세화시키는 효과가 있다. 따라서, 이들의 분산 입자를, 상기 규정한 대로 일정량 확보하면, 내수소 취화 특성과 강도가 향상된다.
- [0051] 한편, 800nm 이하의 원 상당 직경의 분산 입자의 평균 밀도 D(개/㎢), 0.38㎞ 이상의 원 상당 직경의 정출물의 평균 밀도 C(개/㎜²)로 한 경우에, 분산 입자의 평균 밀도 D가, -0.0011×C+9.5의 값보다도 커지면, 수소를 트랩(포착)한 미세한 분산 입자(의 수)가 지나치게 많아진다. 이 결과, 라이너재로서 이용한 경우, 고압 수소 가스 저장 용기에서의 수소 가스의 충전 압력이 증대하면 취화하기 쉬워진다.
- [0052] 덧붙여 말하면, 본 발명에서 규정하는 분산 입자란, 주로 Mn 등의 전이 원소와 Al, Si의 화합물이며, Fe를 포함하는 것도 있다. 또한, Cr, Zr, V 등의 다른 전이 원소의 양에 따라서는, 이들의 원소도 포함하는 화합물이다. 이들은, 주괴 주조 시, 주괴의 균질화 열 처리 시 등에 주로 생성한다. 단, 상기 정출물과는 다르게, 최대 길이의 수준이 크게 다르기(작기) 때문에, 일반적으로는 그들의 관찰에는 TEM(투과형 전자 현미경)이 사용된다. 단, 좁은 영역밖에 관찰할 수 없어서, 특정 영역의 마이크로 조직의 상태를, 시료 전체의 평균적인 정보로서 오해하는 위험성도 있다. 그래서, 본 발명에서 규정하는 분산 입자는, SEM(주사형 전자 현미경)을 이용하여, 비교적 고배율 10000배로 관찰하여 측정한다. 한편, 본 발명에서 규정하는 분산 입자에 관하여, EDX 등을 이용한 원소 분석(원소량 분석)에 의해서 식별할 필요는 없다. 즉, 상기 조건의 SEM으로 관찰되는(관찰할 수 있는, 또는 관찰 가능한), 800nm 이하의 원 상당 직경의 제 2 상 입자는, 이를 모두 본 발명에서 규정하는 분산 입자라고 본다.
- [0053] 단, 원 상당 직경 최대값이 1nm 미만인 초미세한 분산 입자(제 2 상 입자)는, 상기 배율 10000배의 SEM으로도, 정확한 관찰이나 최대 길이의 측정이 곤란하며, 또한, 수소의 트랩(포착) 사이트로서의 효과도 작다고 보인다.

따라서, 분산 입자의 바람직한 최대 길이의 하한은 1nm로 한다.

- [0054] 분산 입자의 평균 밀도의 측정:
- [0055] 본 발명에서 규정하는 분산 입자의 평균 밀도의 측정면은, 정출물과 같이 T6 조질 처리 후의 알루미늄합금재나, 이것을 성형, 가공한 라이너 등의 압력 용기 부재의, 길이 방향(축 방향)에 대한 평행한 임의의 단면의 중앙부로 한다. 이들 평행 단면 중앙부로부터 시료를 제작하고, 성분 분석 장치 부속의 SEM(주사형 전자 현미경)을 이용하여, 배율×10000, 가속 전압 15kV에서 관찰한다. 화상 처리로, 부정형의 분산 입자를 동일 면적의 원으로 치환하고, 그 원 상당 직경(직경)의 최대 직경이 800nm 이하인 분산 입자의 수를 계수하여, 관찰 면적당 개수, 즉 밀도(개/坪)를 산출한다. 일반적으로, 가속 전압 15kV의 경우, 모재(母材)가 A1이면, 전자선의침입 깊이는 2 마이크론이 강하고, 관찰되는 깊이는 그 1/3 정도로 된다. 시료 표면의 분산 입자만을 평가 대상으로 하기 때문에, 화상 처리할 때는, 시료 내부에 존재하는 입자에 대응하는 희미해진 상은, 화상 상에서 삭제하는 것으로 한다. 한편, 시료 표면의 분산 입자는, 명료한 밝은 점(흑백의 화상이면, 백색의 점)으로서 관찰된다. 측정은, 각 봉(棒)형 시료재의 임의의 상기 단면 5개소에서, 각 2 시야(視野)(계 10 시야)에 대하여행하고, 이들을 평균화하여, 본 발명에서 규정하는 분산 입자의 평균 밀도로 한다.
- [0056] 정출물:
- [0057] 정출물이란, 주조 시에 정출(晶出)하는 정출물이나, 균질화 열 처리 시, 열간 가공 시에 형성되어 그 후의 용체화 처리 후에도 잔존하는 마이크론 크기의 조잡한 Mg₂Si 등을 가리킨다. 미세한 정출물이나 정출물에도, 상기분산 입자와 같이, 수소의 트랩(포착) 사이트로서의 기능은 있다고 추정된다. 그러나, 통상적 방법에 의해 재료를 제조한 경우, 존재하는 정출물은 크기가 마이크론 차원으로, 분산 입자보다도 거대하다. 이 때문에, 수소를 트랩한 경우에, 파괴의 기점이 되기 쉬워지는 것으로 추정된다. 따라서, 이들 정출물을 될 수 있는 한 적게 규제하면, 내수소 취화 특성이 항상함과 함께, 추가로 일반적인 인성, 피로 특성도 높아진다.
- [0058] 한편, 0.38μm 이상의 원 상당 직경의 정출물의 평균 밀도 C(개/mm²)가 지나치게 많으면, 800nm 이하의 원 상당 직경의 분산 입자의 평균 밀도 D(개/μm²)가 많아도, D+0.0011×C-9.5≤0을 만족시키지 않고, 파괴의 기점이 되는 조잡한 정출물이 지나치게 많아, 내수소 취화 특성은 현저히 저하된다.
- [0059] 본 발명에서 규정하는 정출물이란, 알루미늄 합금재 조직의 배율 300배 정도의 SEM에 의한 관찰에서, 매트릭스 내에 존재하는, 조성을 묻지 않는 부정형의 입자로서 확인할 수 있는(본 발명에서 규정하는 원 상당 직경 최대 값이 0.38/m 이상인지 미만인지 판별을 할 수 있는) 제 2 상 입자인 것을 말한다. 이들 정출물은, 주로, Mg, Si계 화합물, Si, Fe계 화합물 등이다(단, Cu 및 Mn, Cr, Zr, V 등의 전이 원소를 대부분 함유하는 경우에는, 상기 화합물에, 이들의 원소를 포함하는 경우도 있다). 이들은, 주조 시에 정출하는 정출물이나, 균질화 열 처리 시, 열간 가공 시에 형성되어 그 후의 용체화 처리 후에도 잔존하는 마이크론 크기의 조잡한 Mg₂Si 등등으로 이루어진다. 단, 본 발명에서는, 상기한 대로, 제 2 상 입자의 조성을 묻지 않으므로, 상기 SEM에 의한 관찰시에, EDX(에너지 분산형 분광) 등을 이용한, 각 정출물의 원소 분석(원소량 분석)을 행할 필요는 없다. 즉, 상기 조건의 SEM으로 관찰되는(관찰할 수 있는, 또는 관찰 가능한), 0.38/m 이상의 원 상당 직경의 조잡한 제 2 상 입자는, 이것을 모두 본 발명에서 규정하는 정출물 입자라고 본다. 조성이나 제조 방법에 따라 다르기 때문에, 조잡한 정출물 입자가 최대로 되는 크기는 예측할 수 없고, 또한, 원 상당 직경이 0.38/m 이상인 조잡한 정출물 입자는 모두 규제의 대상이 되기 때문에, 본 발명에서는, 굳이 정출물 입자의 최대 크기의 상한은 규정하지 않는다.
- [0060] 정출물의 평균 밀도의 측정:
- [0061] 본 발명에서 규정하는 정출물의 평균 밀도의 측정면은, 분산 입자와 같이 T6 조질 처리 후의 알루미늄 합금재나, 이것을 성형, 가공한 라이너 등의 압력 용기 부재의, 길이 방향(축 방향)에 대한 평행한 임의의 단면의 중앙부로 한다. 이들 평행 단면 중앙부의 위치에서의 조직의 주사형 전자 현미경(SEM)에 의한 배율 300배, 가속 전압 15kV의 관찰로부터 계측되고 산출된다.
- [0062] 즉, 이 SEM에 의한 관찰 시야의 화상 해석에 의해서, 관찰 시야 내의, 조성을 묻지 않는 제 2 상 입자로서 관찰 되는, 개개의 정출물을 배율×300, 가속 전압 15kV에서 관찰한다. 화상 처리로, 부정형의 정출물을 동일 면적 의 원으로 치환하고, 그 직경의 최대 길이가 0.38µm 이상인 정출물의 수를 계수하여, 측정 시야의 단위 면적 1mm² 당 개수, 즉 밀도(개/mm²)를 산출한다. 한편, 화상 처리는, SEM으로 관찰된 모든 정출물을 평가 대상으로

한다. 측정은 각 봉형 시료재의 임의의 상기 단면 5개소에서, 각 2 시야(계 10 시야)에 대하여 행하고, 이들을 평균화하여, 본 발명에서 규정하는 정출물의 평균 밀도로 한다.

- [0063] 제조 방법:
- [0064] 상기 특정 조성의 6066 합금 조성으로 하면, 균질화 열 처리의 온도만 주의하면, 열간 압연에 의한 압연판이나, 냉간 압연에 의한 압연판, 또는 열간 압출에 의한 형재나 열간 단조에 의한 단조재 등, 통상적 방법에 의해서, 본 발명 알루미늄 합금재를 제조할 수 있다. 즉, 상기한, 미세한 분산 입자를 일정량 존재시킴 과 함께, 조잡한 정출물을 될 수 있는 한 적게 규제한 본 발명 알루미늄 합금재 조직으로 할 수 있다.
- [0065] 상기 특정 조성의 6066 합금 주괴를 용제하고, 이 주괴를 균질화 열 처리 후, 열간 압연, 추가로 필요에 따라 냉간 압연하여, 원하는 판 두께의 냉간 압연판을 얻거나, 또는, 열간 압출이나 열간 단조를 행하여, 원하는 두 께와 형상의 6066 합금 형재, 단조재를 얻는다. 이하에, 각 공정의 바람직한 조건을 기재하지만, 특별히 양해를 구하지 않는 한, 압연판(압연)이나 압출 형재(압출), 단조재(단조)에 공통하는 조건이다.
- [0066] (용해, 주조 냉각 속도)
- [0067] 우선, 용해, 주조 공정에서는, 상기 특정한 6066 조성 범위 내로 용해 조정된 알루미늄 합금 용탕을, 반연속 주조법(DC 주조법) 등의 보통의 용해 주조법을 적절히 선택하여 주조한다.
- [0068] (균질화 열 처리)
- [0069] 상기한 여러가지 열간 가공에 앞서서, 주조된 알루미늄 합금 주괴를 540℃ 이상의 비교적 고온 영역에서 균질화 열 처리(균열 처리)하여, 조직의 균질화(주괴 조직 중의 결정립 내의 편석을 없애는 것 등)와 함께, 정출물을 미세화한다. 상기 특허문헌 5와 같이, 이 균열 처리 온도를 350 내지 550℃(그의 실시예에서는 540℃)로 비교적 저온으로 한 경우에는, 본 발명 조성 내여도, 정출물을 미세화할 수 없어서, 조잡한 정출물이 많아지는 위험성이 있다. 따라서, 파괴의 기점이 되는 정출물이 지나치게 많아, 내수소 취화 특성의 저하, 추가로는 인성, 피로 특성의 저하를 가져오는 위험성이 높아진다.
- [0070] 한편, 균열 처리 온도가 지나치게 높아지면, 분산 입자는 조잡화되고 밀도는 낮아지기 쉬워진다. 수소의 트랩 사이트는 감소하여, 내수소 취화 특성을 저하시키는 위험성이 있다. 또한, 분산 입자의 조잡화, 저밀도화로, 재결정이 생기기 쉬워지고, 또한 결정립도 조잡화되기 때문에, 강도는 낮아지기 쉽다. 또한, 주괴의 버닝도 생 기기 쉬워진다. 따라서, 균열 처리 온도의 상한은 575℃로 한다.
- [0071] 이 균열 처리 후는, 팬(fan) 등에 의해서 빌렛(주괴)을 강제적으로 급냉시켜, 냉각 속도를 빠르게 하는 쪽이 바람직하다. 빌렛(주괴)을 방냉하는 등, 냉각 속도가 느리면, 냉각 과정에서 정출물이 조잡화되는 위험성이 있다. 이러한 급냉에서의 평균 냉각 속도의 기준은, 실온을 포함하는 300℃ 이하의 온도까지, 80℃/hr 이상으로 하는 것이 바람직하다.
- [0072] (열간 가공)
- [0073] 열간 압연, 열간 압출, 열간 단조 등의 열간 가공은 통상적 방법에 의한다. 바꿔 말하면, 특별한 조건은 불필요하고, 열간 가공 개시 온도는, 상기 알루미늄 합금의 성분 조성이나 주괴의 크기와의 관계에서, 350 내지 575 ℃의 범위로부터 선택한다. 열간 가공의 가공율도, 상기 알루미늄 합금의 성분 조성이나, 주괴의 크기와 알루미늄 합금재(제품)의 원하는 두께의 관계에서, 85% 이상의 가공율의 범위로부터 선택한다. 이 가공율이 지나치게 적으면, 정출물이 작게 분쇄되지 않고, 조잡한 정출물이 잔존하여, 본 발명에서 규정하는 것과 같이 정출물을 미세화할 수 없다.
- [0074] 압연판의 경우, 균질화 열 처리 후의 주괴를, 열간 압연 온도까지 냉각하거나, 일단 실온까지 냉각 후에 열간 압연 온도까지 재가열하고, 열간 압연하여, 원하는 판 두께의 열간 압연판을 얻거나, 추가로 필요에 따라 냉간 압연하여, 원하는 판 두께의 냉간 압연판으로 하고, 그 후 조질한다. 한편, 열간 압연과 냉간 압연 사이 또는 냉간 압연의 경로 사이에, 필요에 따라 소둔을 행하여도 좋다.
- [0075] 압출재의 경우, 균질화 열 처리 후의 주괴를 재가열하여, 350 내지 575℃의 범위에서 원하는 두께와 형상으로 열간 압출하고, 추가로 필요에 따라 원하는 형상·두께로 냉간 압출(추심(抽芯) 가공)하고, 그 후 조질한다. 한편, 열간 압출과 냉간 압출 사이 또는 냉간 압출(추심 가공)의 경로 사이에, 필요에 따라 소둔을 행하여도 좋 다.
- [0076] 또한, 단조재의 경우, 균질화 열 처리 후의 주괴를 재가열하여, 350 내지 575℃의 범위에서 원하는 두께와 형상

으로 열간 단조하여, 원하는 두께의 열간 단조재를 얻거나, 추가로 필요에 따라 열간 단조, 온간 단조, 냉간 단조하여, 원하는 두께의 단조재로 하고, 그 후 조질한다. 한편, 열간 단조, 온간 단조, 냉간 단조 사이의 경로사이에, 필요에 따라 소문을 행하여도 좋다.

- [0077] (조질 처리)
- [0078] 이들의 열간 가공 후에, 알루미늄 합금재에 대한 조질 처리로서, 우선, 용체화 및 급냉(담금질) 처리를 행한다. 이 용체화 처리는, 상기 알루미늄 합금의 성분 조성과의 관계나, 계속되는 고온에서의 인공 시효 경화 처리에 의해 강도 향상에 기여하는 시효 석출물을 충분히 과립 내에 석출시키기 위해서, 바람직하게는, 530℃ 내지 570℃에서 소정 시간 유지하는 조건으로 행한다. 이 용체화 처리 후, 즉시 10℃/초 이상의 냉각 속도로 급냉 처리 (담금질 처리)를 행한다. 이 용체화 처리 후의 급냉 처리의 냉각 속도가 느리면, 과립계 상에 Si, MgSi 화합물 등이 석출하기 쉬워져, 기계적인 특성이나 성형성을 저하시킨다.
- [0079] 용체화 및 담금질 처리에 사용하는 열 처리로(爐)는, 배치로, 연속로, 용융염욕로의 어느 것이든 사용하여도 좋다. 또한, 용체화 처리 후의 담금질 처리는, 물 침지, 물 분사, 미스트 분사, 공기 분사, 공기 중 방냉의 어느 것을 사용하여도 좋다. 또한, 용체화 및 담금질 처리 후에 행해지는 고온 시효 처리도, 배치로, 연속로, 오일욕조, 온탕욕조 등의 어느 것을 사용하여도 좋다.
- [0080] 이 용체화 및 담금질 처리 후에, 강도 등 기계적 제특성을 향상시키기 위해서, 바람직하게는 즉시, 150 내지 200℃에서의 고온 시효 처리를 행한다. 이 조질은, 예컨대 JIS H-0001에 기재된 열 처리 조건 내에서 행하는, 조질 기호로, T6(용체화 처리 및 담금질 처리 + 피크 시효 처리)의 조질 처리이다. 이러한 고온 시효 처리를 행하지 않는 경우, 상기 알루미늄 합금재의 T6 조질 후의 기계적인 성질로서, 인장 강도가 410MPa 이상, 0.2% 내력이 360MPa 이상, 신도가 10% 이상인 기계적인 성질을 얻는 것이 어려워진다.
- [0081] 여기서, 압출재의 경우에는, 열간 압출의 출구측의 압출재 온도가 용체화 온도 영역이 되도록, 상기 주조 빌렛 를 재가열하여 열간 압출하고, 계속해서, 압출 직후로부터 압출재를 실온 근방의 온도까지 물 분사, 미스트 분사, 공기 분사 등으로, 라인 상에서 강제 냉각하여 담금질 처리를 행하여도 좋다. 그 후, 필요에 따라 실온 시효, 변형 교정한 후, 고온 시효 처리를 행하여도 좋다. 또한, 필요에 따라서 추심 가공을 행한 후, 예컨대 JIS-H-0001에 기재된 열 처리 조건 내에서, 용체화 처리, 담금질하고, 필요에 따라 실온 시효, 변형 교정한 후, 고온 시효 처리(T6)를 행하여도 좋다.
- [0082] 이들 조질 처리 후의 압연재, 압출재, 단조재로부터, 고압 가스 용기용 라이너 등의 용기재나 주변 부재를 제작하는 경우에는, 필요에 따라 가열을 행하면서, 드로잉(drawing), 아이어닝(ironing), 스피닝(spinning), 절삭, 구멍 내기 등의 필요한 가공을 행한다. 여기서, 기재한 대로, 판재, 압출재, 단조재에 대하여, 미리, 고압 가스 용기용 부재를 제작하기 전에, 상기한 조질을 각각 선택하여 행하여도 물론 좋다. 또한, 판재, 압출재, 단조재에 대하여, 상기 조질 처리를 행하지 않고서, 이들 고압 가스 용기재나 주변 부재를 제작 후에, 상기 T6 조질 처리를, 각 부재의 요구 특성에 따라, 각각 선택하여 행하여도 좋다. 또는, 용체화 처리 및 담금질 처리를, 고압 가스 용기재나 주변 부재를 제작하기 전에 행하고, 제작 후에 피크 시효 처리를 행하는 등, 조질 처리를 나눠 행하여도 좋다.
- [0083] 이하, 실시예를 들어 본 발명을 보다 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 물론 하기 실시예에 의해 제한을 받는 것이 아니라, 전·후기의 취지에 적합할 수 있는 범위에서 적당히 변경을 가하여 실시하는 것도 가능하고, 그들은 어느 것이든 본 발명의 기술적 범위에 포함된다.
- [0084] 실시예
- [0085] 다음으로, 본 발명의 실시예를 설명한다. 고압 가스 용기에서의 라이너를 상정하여, 표 1에 나타내는 각 성분 조성의 알루미늄 합금 압연판을, 표 2에 나타내는 조건으로 제조하여, T6 조질 후의, 마이크로 조직, 기계적 특성, 내수소 취화 특성을 각각 조사, 평가했다. 이들의 결과도 표 2에 나타낸다. 표 1과 표 2의 각 예는 서로 같은 예이다.
- [0086] 판의 제조는, 우선, 표 1에 나타내는 각 성분 조성의 각 알루미늄 합금 용탕으로부터, 각각 슬라브를 주조하였다. 이 슬라브를 표 2에 나타내는 560℃에서 4시간(hr)의 균질화 열 처리 후, 일단, 실온까지 냉각했다. 그리고, 46mm 두께로 면삭한 후, 재가열하여, 표 2 대로, 460℃의 개시 온도에서, 판 두께 46mm에서 열간 압연을 시작하여 판 두께 5mm의 열 연판으로 했다. 그 후, 이 열 연판을, 중간 소둔없이, 냉간 압연하여, 1.0mm의 판 두께의 냉연판으로 했다.

- [0087] 이 냉연판을, 배치로(batch furnace)에서, 공통하여 표 2에 나타내는 550℃×3시간(hr)의 용체화 처리 후에, 즉시 물 담금질(표 2에는 WQ로 기재)로써 담금질을 행했다. 그리고, 그 후 3일간의 실온 시효(15 내지 35℃) 후, 레벨러(leveler)로 판의 변형을 교정한 후, 180℃×9시간의 피크 시효 처리하여, 조질 기호로 T6(용체화 처리 및 담금질 후에 피크 시효 처리)의 각 조질재를 제작했다. 균열 처리, 열연 온도로의 가열, 고온 시효 처리에는 공기로(爐)를 이용했다. 표 2에 나타내는 용체화 처리 직후로부터의 물 담금질의 경우의 냉각 속도는 약 250℃/초 정도이다. 덧붙여 말하면, 팬에 의한 강제 공냉의 경우의 냉각 속도는 50℃/분 정도이다.
- [0088] (시료재 특성)
- [0089] 이들 제작한 조질 후의 판재의 바깥 치수 형상은, 각 예와도 공통되어, 길이 1.0mm, 폭 200mm로 했다. 그리고, 이 판의 고온 시효 처리 후로부터 30일간의 실온 시효(경과) 후의 판재로부터, 시료재(판상 시험편)를 절단하여, 이들 각 시료재의 마이크로 조직, 인장 특성, 내수소 취화 특성을 측정, 평가했다. 이들의 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0090] 마이크로 조직:
- [0091] 각 시료재의 800nm 이하의 원 상당 직경인 분산 입자의 평균 밀도(개/μm²)와, 0.38μm 이상의 원 상당 직경의 정출물의 평균 밀도(개/mm²)는, 각각 상기한 방법으로 측정했다.
- [0092] 인장 시험:
- [0093] 인장 시험은, 상기 시료재로부터 JIS Z 2201의 JIS 5호 시험편(GL50mm)을 압연 방향에 대하여 시험편 길이 방향이 직각이 되도록 채취하고, 실온 대기 중에서, 크로스헤드(crosshead) 속도 5mm/분으로 인장 시험을 행했다. 측정 N 수는 5로서, 각 기계적 성질은 이들의 평균치로 했다.
- [0094] 내수소 취화 특성 시험:
- [0095] 상기 시료재의 내수소 취화 특성은, 변형 속도를 $6.7 \times 10^{-7} \, \mathrm{s}^{-1}$ 이하로 하여 분위기 조건만을 변경하여, 이 알루미늄 합금재를 인장 변형시킨 경우 5% RH 이하의 건조 분위기 중에서의 신도값을 δ 1, 90% RH 이상의 고습윤 분위기 중에서의 신도값을 δ 2로 하여, $[(\delta 1-\delta 2)/\delta 1]$ 로 표시되는 것을, 내수소 취화 감수성 지표로 했다. 구체적으로는, 상기 시료재로부터 폭 5mm, 길이 12mm의 평행부, 견(肩)부 반경 7.5mm의 소형 인장 시험편을, 판의압연 방향에 대하여 시험편 길이 방향이 직각이 되도록 채취하고, 초기 변형 속도 $6.7 \times 10^{-7} \, \mathrm{s}^{-1}$ 에서, 분위기 조건을 5% RH 이하의 건조 분위기 중, 90% RH 이상의 고습윤 분위기 중의 2개의 조건으로, 각각 파단까지 인장 시험을 행했다. 그리고, 5% RH 이하의 건조 분위기 중의 신도값 δ 1에 대하는, 90% RH 이상의 고습윤 분위기 중의신도값 δ 2의 저하율을 상기 식으로써 산출했다. 이들 신도값의 저하율이 0.1 이하, 보다 바람직하게는 0.05이하로 작을수록, 내수소 취화 특성이 우수한 것으로 평가할 수 있다.
- [0096] 여기서, 이 신도값의 저하율 0.05란, 수소 용기 부재에서 내수소 취화 특성이 우수하다는 실적이 있는 6061-T6재를, 상기한 것과 같은 조건으로 내수소 취화 특성 시험하여 구한 기준치이다. 또한, 이 신도값의 저하율 10%란, 수소 용기 부재가 아니지만, 내식성이 우수한 구조 부재로서 실적이 있는 7050-T7재를 상기한 것과 같은 조건으로 내수소 취화 특성 시험하여 구한 기준치이다.
- [0097] 표 1, 2로부터 알 수 있는 대로, 발명예 1 내지 3은, 고강도와 내수소 취화 특성을 겸비하고 있다. 즉, 각 발명예는 본 발명 알루미늄 합금 조성을 만족시킴과 함께, 조질을 포함하여 제조 조건이 적절하다. 이 때문에, 800nm 이하의 원 상당 직경의 분산 입자의 평균 밀도 D(개/μm²)와 0.38μm 이상의 원 상당 직경의 정출물의 평균 밀도 C(개/mm²)의 관계가, D+0.0011×C-9.5≤0(D≤-0.0011×C+9.5)의 식을 만족시키고 있어, 미세한 분산 입자가 일정량 분산되어, 조잡한 정출물이 적은 조직으로 되어 있다. 이 결과, 인장 강도가 410MPa 이상, 0.2% 내력이 360MPa 이상, 신도가 10% 이상이며, 고압 수소 가스 하에 있어도, 수소 취화 감수성 지표가 0.1 이하인 우수한 내수소 취화 특성을 겸비하고 있다.
- [0098] 이에 비하여, 표 1, 2로부터 알 수 있는 대로, 비교예 1 내지 3은, 강도와 내수소 취화 특성을 겸비하여 만족시키지는 않는다. 즉, 각 비교예는, 본 발명 알루미늄 합금 조성을 만족시키지 않거나, 제조 방법이 부적절하다.
- [0099] 비교예 1은, Fe의 함유량이, AA6066의 규격 범위 내임에도 불구하고, 본 발명의 상한을 초과해 버려 지나치게 많다. 이 때문에, 제조 조건이 적절하며, 미세한 분산 입자가 일정량 분산되고 있지만, 조잡한 정출물이 지나

치게 많아지고 있고, D+0.0011×C-9.5≤0(D≤-0.0011×C+9.5)의 식을 만족시킬 수 없고, 발명예에 비하여 내수 소 취화 특성이 뒤떨어진다.

- [0100] 비교예 2는 Cu의 함유량이 지나치게 적고, 본 발명이나 AA6066의 규격 범위도 벗어나 있다. 이 때문에, 제조 조건이 적절하며, D+0.0011×C-9.5≤0의 식을 만족시켜, 내수소 취화 특성이 높음에도 불구하고, 발명예에 비하여 강도가 뒤떨어진다.
- [0101] 비교예 3은 Mn의 함유량이 지나치게 적고, 본 발명이나 AA6066의 규격 범위도 벗어나 있다. 이 때문에, 제조 조건이 적절하며, D+0.0011×C-9.5≤0의 식을 만족시켜, 내수소 취화성이 높음에도 불구하고, 강도가 발명예에 비하여 낮다.
- [0102] 따라서, 이상의 실시예의 결과로부터, 본 발명에서의 성분이나 조직의 각 요건의, 내수소 취화 특성 및 기계적 성질 등을 겸비하기 위한 임계적인 의의 내지 효과가 뒷받침된다.

丑 1

다 마			알루미늄	(일 다	화학 조성	조성 (질량%, 잔부 AI)	잔부 AI)			<u>ф</u> Ц
-	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	JO	Zn	Zr	Τi	
발명예1	1.40	0.04	1.02	62.0	1.20	0.016	0.008	0.000	0.024	9909
발명예2	1.37	0.13	1.03	82.0	1.2.1	0.015	0.008	0.000	0.017	9909
발명예3	1.40	0.21	1.02	0.70	1.17	0.018	0.008	0.000	0.017	9909
비교예1	1.38	0.44	16:0	62.0	1.16	0.015	600:0	0.001	0.017	9909
비교예2	1.30	0.19	<0.01	72.0	1.2.1	0.016	0.008	0.000	0.017	
비교예3	1.37	0.21	1.03	0.11	1.22	0.019	0.008	0.000	0.018	

[0103]

丑 2

茁)	(표 1의 계속)													
			일 된 의	관의 제조	년0 전0						T6	조절 수의	압연판 특성	
나	라 차리	똆	의 임	다 라 다 리	용제화 ^{처리}	유리 차긴	그 등 등	OJ	인장 특성	ΤΛ	내수소 취화 특성		마이크로	크로 조직
	용도 %× 시간h	의 ° 대 °	누께	누께	온도 °C.× 시간h		온도 'C.x 시간h	인 강도 MPa	0.2% 내역 MPa	시도 %	수수 라 지 지 표 성	C 정출물 C 평균 밀도 개/mm²	이분산 입자 평균 밀도 개/μm²	D+0.0011×C−9.5≦O
발명예1	560×4	460	46→5m m	5→1m m	550×3	wa	180×9	426	375	12	0.0008	2150	5 .1	-5.74
발명예2	560×4	460	46→5m m	5→1m m	550×3	WQ	180×9	428	375	13	0.0009	3200	1.4	-4.58
발명예3	560×4	460	46→5m m	5→1m m	550×3	WQ	180×9	429	375	13	0:030	3025	1.3	-4.87
비교예1	560×4	460	46→5m m	5→1m m	550×3	WQ	180×9	423	379	12	0.288	7780	1.6	99.0
비교예2	560×4	460	46→5m m	5→1m m	550×3	WQ	180×9	391	357	11	-0.037	5170	1.0	-2.81
धा न्य आ 3	560 × 4	460	46→5m m	5→1m m	550×3	WQ	180×9	400	360	12	-0.013	6280	0.72	-1.87

[0104]

산업상 이용가능성

[0105] 이상 설명한 것과 같이, 본 발명에 의하면, 강도와 내수소 취화 특성이 우수한, 고압 수소 가스 저장 용기용 6000계 알루미늄 합금재를 제공할 수 있다. 따라서, 알루미늄 합금제나 플라스틱제 라이너의 외면에 강화용 섬 유를 감은 고압 가스 용기에, 6000계 알루미늄 합금재를 라이너, 구금 또는 가스관 등의 부재로서 적용할 수 있다.

도면

도면1

