



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0064213  
(43) 공개일자 2015년06월10일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C22C 21/02 (2006.01) C22C 21/06 (2006.01)  
C22F 1/00 (2006.01) C22F 1/05 (2006.01)  
F17C 1/14 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
C22C 21/02 (2013.01)  
C22C 21/06 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2015-7012717
- (22) 출원일자(국제) 2013년11월18일  
심사청구일자 2015년05월14일
- (85) 번역문제출일자 2015년05월14일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2013/081047
- (87) 국제공개번호 WO 2014/077391  
국제공개일자 2014년05월22일
- (30) 우선권주장  
JP-P-2012-253739 2012년11월19일 일본(JP)

- (71) 출원인  
가부시키키가이샤 고베 세이코쇼  
일본 효고켄 고베시 주오쿠 와키노하마 가이간도  
오리 2초메 2방 4고  
가부시키키가이샤 유에이씨제이  
일본국 도쿄도 치요다구 오테마치 1초메 7반 2고  
니폰 라이트 메탈 컴퍼니 리미티드  
일본국 도쿄 시나가와구 히가시시나가와 2-초메  
2-20
- (72) 발명자  
나카이 마나부  
일본 도치기켄 모카시 기누가오카 15반치 가부시  
키키가이샤 고베 세이코쇼 모카 제조소 내  
야스나가 시게노부  
일본 효고켄 고베시 니시쿠 다카쓰카다이 1초메  
5반 5고 가부시키키가이샤 고베 세이코쇼 고베 종합  
기술연구소 내
- (74) 대리인  
제일특허법인

전체 청구항 수 : 총 2 항

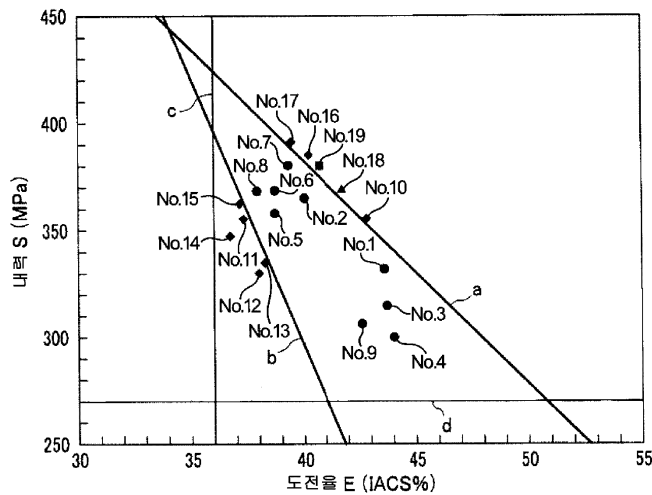
(54) 발명의 명칭 **고압 수소 가스 용기용 알루미늄 합금재와 그의 제조 방법**

**(57) 요약**

Si: 0.6~1.5질량%, Mg: 0.6~1.6질량%, Cu: 0.1~1.0질량% 및 Fe: 0.05~0.4질량%를 함유하고, Mn: 0.9질량% 이하, Cr: 0.3질량% 이하, Zr: 0.15질량% 이하, V: 0.2질량% 이하, Zn: 0.25질량% 이하 및 Ti: 0.1질량% 이하로 규제하며, 잔부가 Al 및 불가피적 불순물로 이루어지고, Mn, Cr, Zr 및 V의 함유량의 합계가 0.05질량% 이상인 알루미늄 합금으로 구성되고, 내력 S와 도전율 E에 관한 하기의 식(1) 및 식(2)를 만족하며, 내력 S가 270MPa 이상이고, 도전율 E가 36 IACS% 이상인 것을 특징으로 하는 고압 수소 가스 용기용 알루미늄 합금재.

(1)  $S \leq -10.46 \times E + 801$ , (2)  $S \geq -25 \times E + 1296$

**대표도**



(52) CPC특허분류

*C22F 1/00* (2013.01)

*C22F 1/05* (2013.01)

*F17C 1/14* (2013.01)

---

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

Si: 0.6~1.5질량%, Mg: 0.6~1.6질량%, Cu: 0.1~1.0질량% 및 Fe: 0.05~0.4질량%를 함유하고, Mn: 0.9질량% 이하, Cr: 0.3질량% 이하, Zr: 0.15질량% 이하, V: 0.2질량% 이하, Zn: 0.25질량% 이하 및 Ti: 0.1질량% 이하로 규제하며, 잔부가 Al 및 불가피적 불순물로 이루어지고, 상기 Mn, 상기 Cr, 상기 Zr 및 상기 V의 함유량의 합계가 0.05질량% 이상인 알루미늄 합금으로 구성되고,

내력 S(MPa)와 도전을 E(IACS%)에 관한 하기의 식(1) 및 식(2)를 만족하며,

내력 S가 270MPa 이상이고,

도전을 E가 36 IACS% 이상인 것을 특징으로 하는 고압 수소 가스 용기용 알루미늄 합금재.

$$S \leq -10.46 \times E + 801 \quad \dots (1)$$

$$S \geq -25 \times E + 1296 \quad \dots (2)$$

**청구항 2**

제 1 항에 기재된 고압 수소 가스 용기용 알루미늄 합금재의 제조 방법으로서, 상기 조성을 갖는 알루미늄 합금을 주조하여 주피를 제작하는 용해·주조 공정과, 상기 주피에, 475~575℃에서 열처리를 실시하는 균질화 열처리 공정과, 275~575℃에서 50% 이상의 가공률로 열간 가공을 실시하는 열간 가공 공정과, 용체화 처리와 1℃/초 이상의 냉각 속도로 담금질 처리를 행하는 조질 처리 공정과, 160~240℃에서 1~48hr 열처리를 실시하는 고온 시효 처리 공정을 이 순서로 행하는 것을 특징으로 하는 고압 수소 가스 용기용 알루미늄 합금재의 제조 방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 고압 수소 가스 용기용 알루미늄 합금재와 그의 제조 방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 최근, 청정 에너지원으로서, 연료 전지의 연료가 되는 수소가 주목받고 있다. 그러나, 수소는, 철이나 알루미늄 등의 금속 재료의 수소 취화를 가져오기 때문에, 자동차 등에 탑재되는 가스 봄베 등의 금속제의 고압 가스 저장 용기에 있어서, 고압 하에서의 수소 가스의 효율적인 저장이 일반적으로 곤란하다.

[0003] 이 점은, 철제의 고압 수소 가스 용기만이 아니라, 경량화를 위해 알루미늄 합금제 라이너를 이용한 고압 수소 가스 용기에 있어서도 마찬가지여서, 고압 수소 가스 용기로서의 신뢰성을 높이기 위해, 내수소취화성이 우수한 재료가 요구되고 있다.

[0004] 내수소취화성을 개선한 용기로서, 고압 수소 가스 저장 복합 용기가 개발되어 있다. 고압 수소 가스 저장 복합 용기는, 강화 플라스틱 용기에 강화 섬유를 감아 붙인 구조(TYPE4)와, 알루미늄 합금 또는 철 등의 금속 라이너의 외면에, 섬유 강화 수지 또는 강화 섬유를 감아 붙인 구조(TYPE3)로 분류된다. 당해 용기에는, 가스의 충전, 방출을 하기 위한 노즐을 장착하기 위해서, 구금(口金)이 설치되어 있다. TYPE4에서는 일반적으로, 금속제의 구금 부재를 강화 플라스틱 용기와 함께 강화 섬유로 감아 붙여, 일체화시키고 있다. 한편, TYPE3에서는, 라이너의 단부에 드로잉(drawing) 가공을 실시하여, 구금부로서 성형하기 때문에, 별도 구금 부재를 필요로 하지 않는다.

[0005] 구금 부재의 재료로서는, 예컨대 특허문헌 1에 보이는 바와 같이, 알루미늄 합금(6061 합금) 및 스테인레스강이 사용되고 있다. 차재용 용기로서는, 1회의 수소 충전에서의 주행 거리를 크게 하기 위해서, 고압 수소 가스 용기의 압력은, 35MPa로부터 70MPa로 높아지고 있다. 또한, 수소 스테이션용 용기로부터 차재용 용기로의 수소의 충전에는, 양자의 차압을 이용하는 경우가 있기 때문에, 수소 스테이션용 용기의 압력은 더욱 높은 것으로

된다.

[0006] 특허문헌 2에는, 고압 수소 가스 용기의 구조의 설명이 있고, 탱크 본체에 금속제의 구금부가 설치되고, 구금부의 개구부에, 밸브 등의 배관 요소를 일체적으로 조립한 금속제의 밸브 어셈블리 등의 각종의 탱크 부품이 장착된다. 구금부로의 밸브 어셈블리의 장착은, 밸브 어셈블리를 구금부에 비틀어 박는 것으로 행해진다. 충전 압력의 증대는, 나사 머리에 발생하는 응력을 크게 하여, 파손의 원인의 우려도 있으므로, 안전성을 확보하기 위해서는, 고강도재를 적용하는 것도 효과가 높다. 특히, 고강도인 알루미늄 합금이면, 제품의 경량화에도 결부되는 것으로 추정된다.

[0007] 특허문헌 3에는, 고압 수소 가스 용기 부재용의 고강도인 알루미늄 6000계 합금으로서, AA6066 합금계 조성이고, Mg 및 Si를,  $Mg \leq 1.73Si - 0.52\%$ 로 하고, 그리고  $Mg \leq 1.5\%$ ,  $Mg \geq 0.9\%$ 로 하고, 또한  $Si \leq 1.8\%$ 가 되는 조건을 각각 만족시키는 조성이 제안되어 있다.

### 선행기술문헌

#### 특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 일본 특허공개 2001-349494호 공보  
 (특허문헌 0002) 일본 특허공개 2008-2654호 공보  
 (특허문헌 0003) 일본 특허공개 2009-24225호 공보

#### 비특허문헌

[0009] (비특허문헌 0001) 「알루미늄의 조직과 성질」 경금속학회 발행, 1991년 11월, p. 483-484  
 (비특허문헌 0002) ALUMINUM ALLOYS-CONTEMPORARY RESEARCH AND APPLICATIONS, Academic Press Inc., 1989년, p. 13

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

[0010] 한편, 연료 전지용 고압 수소 가스 용기의 사용 환경에 대해서는, 스테이션용, 수송용의 고압 수소 가스 용기에서는 더더군다나, 차재용의 고압 수소 가스 용기이더라도, 부식 환경에 노출되는 경우가 있다. 또한, 고압 수소 가스 용기의 외부 환경만이 아니고, 충전 수소의 질에 의해서, 또는 접속 시의 취급 방법에 의해서, 용기 내부가 부식 환경이 될 우려도 있다.

[0011] 그 때문에, 고압 수소 가스 용기에 요구되는 제 1 특성은, 내수소취화성이기는 하지만, 안심하고 장기간 사용하기 위해서는, 내입계부식성, 내SCC성(내응력부식균열성) 등의 내식성에 대해서도, 우수한 성능을 가진 재료일 것이 요구된다.

[0012] 이와 같은 관점에서 검토하면, 특허문헌 3에는, 그와 같은 기재가 되어 있지 않다. 또한, 비특허문헌 1에 나타나 있는 바와 같이, AA6066 합금의 내식성은 낮은 것이고, 비특허문헌 2에 기재되어 있는 바와 같이, 당해 합금은 내식성이 낮기 때문에 널리 세상에서 사용되고 있지 않다는 것이 나타나 있다.

[0013] 본 발명은, 이러한 상황에 비추어 이루어진 것으로, 본 발명의 과제는, 우수한 내수소취화성을 가지면서, 고강도이며, 내식성도 우수한 고압 수소 가스 저장 용기용 알루미늄 합금재를 제공하는 것이다.

#### 과제의 해결 수단

[0014] 이 목적을 달성하기 위해, 본 발명자들은 검토를 거듭한 바, 알루미늄 합금의 내력과 도전율이 내식성과 일정한 상관 관계를 갖고 있다는 것, 내력과 도전율로 이루어지는 특정한 수식을 만족하는 Al 합금이면 내식성, 특히 내입계부식성, 내SCC성이 우수하다는 것을 발견했다.

[0015] 또한, AA6066 합금과 AA6069 합금에 가까운 특정한 조성을 가진 알루미늄 합금이면, 내수소취화성과 강도도 우

수하다. 이러한 특정한 조성을 가진 알루미늄 합금을 이용하여, 제조 조건을 특정하여 제조하는 것에 의해, 내력과 도전율이 상기의 특정한 관계를 만족하는 알루미늄 합금재를 얻는 것이 가능해진다. 본 발명자는, 이러한 새로운 지견에 의해 상기 과제를 해결할 수 있다는 것을 발견하여, 본 발명에 도달한 것이다.

[0016] 즉, 본 발명의 고압 수소 가스 용기용 알루미늄 합금재는, Si: 0.6~1.5질량%, Mg: 0.6~1.6질량%, Cu: 0.1~1.0질량% 및 Fe: 0.05~0.4질량%를 함유하고, Mn: 0.9질량% 이하, Cr: 0.3질량% 이하, Zr: 0.15질량% 이하, V: 0.2질량% 이하, Zn: 0.25질량% 이하 및 Ti: 0.1질량% 이하로 규제하며, 잔부가 Al 및 불가피적 불순물로 이루어지고, 상기 Mn, 상기 Cr, 상기 Zr 및 상기 V의 함유량의 합계가 0.05질량% 이상인 알루미늄 합금으로 구성되고, 내력 S(MPa)과 도전율 E(IACS%)에 관한 하기의 식(1) 및 식(2)를 만족하며, 내력 S가 270MPa 이상이고, 도전율 E가 36 IACS% 이상인 것을 특징으로 한다.

[0017]  $S \leq -10.46 \times E + 801 \dots (1)$

[0018]  $S \geq -25 \times E + 1296 \dots (2)$

[0019] 상기 구성에 의하면, Si, Mg, Cu 및 Fe를 특정량 함유시키는 것에 의해, 강도와 내수소취화성을 유지하면서, 내식성을 부여할 수 있다. 또한 내력과 도전율의 관계를 규제하는 것에 의해, 내입계부식성과 내SCC성이 우수한 것으로 할 수 있다.

[0020] 또한, 본 발명의 고압 수소 가스 용기용 알루미늄 합금재의 제조 방법은, 상기 조성을 갖는 알루미늄 합금을 주조하여 주괴를 제작하는 용해·주조 공정과, 상기 주괴에, 475~575℃에서 열처리를 실시하는 균질화 열처리 공정과, 275~575℃에서 50% 이상의 가공률로 열간 가공을 실시하는 열간 가공 공정과, 용체화 처리와 1℃/초 이상의 냉각 속도로 담금질[焼入] 처리를 행하는 조질 처리 공정과, 160~240℃에서 1~48hr 열처리를 실시하는 고온 시효 처리 공정을 이 순서로 행하는 것을 특징으로 한다.

[0021] 상기 수순의 제조 방법에 의하면, 상기 조성의 알루미늄 합금을 이용하여, 고온 시효 처리를 비교적 고온에서 행하는 것에 의해, 내수소취화성, 강도 및 내식성의 모두를 겸비한 고압 수소 가스 용기용 알루미늄 합금재를 제조하는 것이 가능해진다.

### 발명의 효과

[0022] 본 발명의 고압 수소 가스 용기용 알루미늄 합금재는, 인장 강도, 내수소취화성, 내입계부식성 및 내SCC성의 어느 성능에 있어서도 우수한 것이다. 또한, 본 발명의 고압 수소 가스 용기용 알루미늄 합금재의 제조 방법은, 인장 강도, 내수소취화성 및 내식성의 어느 것에 대해서도 우수한 고압 수소 가스 용기용 알루미늄 합금재를 제조할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0023] 도 1은 내력, 도전율과 내식성의 관계를 나타내는 도면이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 이하, 본 발명의 고압 수소 가스 용기용 알루미늄 합금재와 그의 제조 방법에 대하여, 구체적인 실시형태에 기초하여 설명한다. 한편, 이하에 있어서, 「알루미늄 합금」을 「Al 합금」이라고 기재하는 경우가 있다.

[0025] 본 발명에 있어서, 고압 수소 가스 용기용 Al 합금재란, 고압 수소 가스 저장 용기의 본체부, 구금부 등의 고압 수소 가스 저장 용기의 주변 부재, 및 고압 수소 가스 저장 용기에 부대하는 가스관을 포함하는 용도에 적용되는 것이다. 그 중에서도, 구금부 등의 고압 수소 가스 저장 용기의 주변 부재를 주된 용도로 하고 있다.

[0026] 본 발명의 고압 수소 가스 용기용 Al 합금재를 구성하는 Al 합금은, Si: 0.6~1.5질량%, Mg: 0.6~1.6질량%, Cu: 0.1~1.0질량% 및 Fe: 0.05~0.4질량%를 함유하고, Mn: 0.9질량% 이하, Cr: 0.3질량% 이하, Zr: 0.15질량% 이하, V: 0.2질량% 이하, Zn: 0.25질량% 이하 및 Ti: 0.1질량% 이하로 규제하며, 잔부가 Al 및 불가피적 불순물로 이루어지고, 상기 Mn, 상기 Cr, 상기 Zr 및 상기 V의 함유량의 합계가 0.05질량% 이상이다.

[0027] 본 발명의 합금 조성은, 기본적으로는, 고강도를 유지하면서 내식성을 부여하기 위해서 Cu의 함유량을 약간 적게 함유시키고, Si, Mg를 비교적 약간 많이 함유시키는 것에 의해, 고온 시효 경화능을 발휘시켜, 강도와 내식성의 양자의 향상을 도모한 것이다. 본 발명의 Al 합금을 구성하는 각 원소와 그 함유량에 대하여, 이하에 설명한다.

- [0028] (Si: 0.6~1.5질량%)
- [0029] Si는, Mg와 함께, 일부가 Al 합금 매트릭스에 고용되어, Al 합금을 고용 강화한다. 또한, 상기 비교적 고온에서의 고온 시효 처리 시에 강도 향상에 기여하는 시효 석출물 등을 형성하는 시효 경화능을 발휘한다. 그 때문에, 고압 수소 가스 저장 용기로서 필요한 기계적 성질인 높은 인장 강도, 높은 내력을 갖는 Al 합금을 얻기 위해서 필수적인 원소이다. 또한, Si를 함유하고 있으면, 균질화 열처리 시에 Si를 성분으로 포함하는 분산 입자가 형성되어, 제품의 결정립을 미세하게 할 수 있다.
- [0030] Si 함유량은, 0.6~1.5질량%이며, 0.6~1.3질량%가 바람직하다. Si 함유량이 상기 범위 내이면, 균질화 열처리 시에 다량의 분산 입자가 형성되어, 결정립의 미세화를 도모할 수 있다. Si 함유량이 0.6질량% 미만이면, 상기 고용 강화나 시효 경화능이 충분히 발휘되지 않는다. 이 결과, 고강도, 고내력을 갖는 Al 합금을 얻을 수 없다. 또한, Si 함유량이 0.6질량% 미만이면, 균질화 열처리 시의 분산 입자의 수도 적어지기 때문에, 결정립은 조대화되어, 기계적 특성, 내수소취화성은 저하된다. 한편, Si 함유량이 1.5질량%를 초과하면, 용해 주조 시에 형성되는 정출물은 조대해지고, 또한 그 수도 많아져, 이들을 기점으로 하여 제품의 파괴가 생기기 쉬워진다. 또한, 압연, 압출, 단조 등의 가공성, 압연판, 압출재, 단조재로부터 제품으로 성형 가공할 때의 가공성도 저하된다.
- [0031] 또한, 본 발명과 같은 Cu 함유 Al 합금에 있어서는, 내식성의 향상에는 Si를 함유하고 있는 것이 필수적이다. Si 함유량이 상기 범위 내이면, Cu를 함유하는 고온 시효 석출물이 증가하여, 제품의 강도 향상이 도모됨과 더불어, 모상 중의 Cu 고용량이 저하되어, 내입계부식성, 내SCC성 등의 내식성이 향상된다는 것을 발견했다.
- [0032] (Mg: 0.6~1.6질량%)
- [0033] Mg는, Si와 마찬가지로, Al 합금을 고용 강화하지만, 특히 그 효과가 크다. 또한, 고온 시효 처리 시에 강도 향상에 기여하는 시효 석출물 등을 형성하는 시효 경화능을 발휘한다. 그 때문에, Mg는 고압 수소 가스 저장 용기로서 필요한 기계적 성질인 높은 인장 강도, 높은 내력을 갖는 Al 합금을 얻기 위해서 필수적인 원소이다.
- [0034] Mg 함유량은, 0.6~1.6질량%이며, 0.7~1.6질량%가 바람직하다. Mg 함유량이 0.6질량% 미만이면, 상기 고용 강화나 시효 경화능이 충분히 발휘되지 않는다. 이 결과, 높은 인장 강도, 높은 내력을 갖는 Al 합금을 얻을 수 없다. 한편, Mg 함유량 1.6질량%를 초과하면, 용해 주조 시에 형성되는 정출물은 조대해져, 이들을 기점으로 하여 제품의 파괴가 생기기 쉬워진다. 또한 압연, 압출, 단조 등의 가공성, 압연판, 압출재, 단조재로부터 제품으로 성형 가공할 때의 가공성도 저하된다.
- [0035] (Cu: 0.1~1.0질량%)
- [0036] Cu는, Mg, Si와 함께 Al 합금의 강도, 내력의 향상에 기여하는 원소이다. 또한, Cu는 내수소취화성의 향상에 유용한 원소이다.
- [0037] Cu 함유량은, 0.1~1.0질량%이며, 0.2~0.8질량%가 바람직하다. Cu 함유량이 0.1질량% 미만이면, 그 효과가 충분히 얻어지지 않고, 고압 수소 가스 저장 용기로서 필요한 기계적 성질인 높은 인장 강도, 높은 내력을 갖는 Al 합금을 얻을 수 없다. 또한, Cu 함유량이 0.1질량% 미만이면, 수소와 결부되는 Cu량이 적어지기 때문에, 내수소취화성도 저하된다. 또한, Cu를 함유하는 고온 석출물의 양이 적어져, 높은 내식성을 얻는 것이 어려워진다.
- [0038] 한편, Cu 함유량이 1.0질량%를 초과하면, 정출물은 조대화되고, 또한 그 수가 증가하여, 이들을 기점으로 하여 파괴가 생기기 쉬워진다. 또한, 정출물은 Al 합금 중으로의 수소의 침입 개소로 되고 있어, Cu 함유량이 1.0질량%를 초과하면, 내수소취화성이 저하되게 된다. 또한, 입내의 전위가 높아져, 내입계부식성, 내SCC성 등의 내식성을 저하시킨다. 그 때문에, 높은 인장 강도, 높은 내력을 갖고, 또한 높은 내식성, 높은 내수소취화성을 얻기 위해서는, Cu 함유량은 0.1~1.0질량%로 한다.
- [0039] (Fe: 0.05~0.4질량%)
- [0040] Fe는, Si와 함께 분산 입자를 형성하는 유용한 원소이다. 분산 입자는, 수소를 트랩하여 입계로의 수소의 축적을 억제하여, 내수소취화성을 높게 한다고 되어 있다.
- [0041] Fe 함유량은, 0.05~0.4질량%이며, 0.15~0.3질량%가 바람직하다. Fe 함유량이 0.05질량% 미만이면, Fe를 성분으로 하는 분산 입자의 수는 적어지고, 결정립은 조대화되어, 입계에서의 파괴, 부식이 생기기 쉬워지고, 기계적 특성, 내수소취화성, 내식성은 낮아지는 경향이 있다. 또한, 정출물의 사이즈, 수도 적어지고, 결정립은 조

대화되어, 마찬가지로, 기계적 특성, 내수소취화성, 내식성은 낮아지는 경향이 있다. 한편, Fe 함유량이 0.4질량%를 초과하면, 조대한 정출물을 형성하여, 이들을 기점으로 하여 파괴가 생기기 쉬워진다. 또한, 정출물의 수, 사이즈가 커져, 내수소취화성이 낮아진다.

[0042] (Mn: 0.9질량% 이하, Cr: 0.3질량% 이하, Zr: 0.15질량% 이하, V: 0.2질량% 이하)

[0043] Mn, Cr, Zr 및 V는, Fe와 마찬가지로, 균질화 열처리 시에 Si와 함께 분산 입자를 형성한다. 분산 입자는, 수소의 트랩 사이트로서 기능하여, 내수소취화성을 향상시킨다. 분산 입자는, 재결정의 억제 및 결정립을 미세화시키는 효과도 있다. 특히 Mn은, 일부가 알루미늄 합금 매트릭스에 고용되어, 고용 강화를 생기게 하는 정도가 크다.

[0044] Mn, Cr, Zr 및 V의 어느 원소이더라도, 함유량의 합계가 지나치게 적으면, 분산 입자가 적어져, 결정립이 조대화되어, 기계적 특성, 내식성이 낮아지는 경향이 있다. 또한, 내수소취화성도 낮아지는 경향이 있다. 따라서, Mn, Cr, Zr 및 V의 함유량의 합계는, 0.05질량% 이상으로 한다. 한편, 어느 원소에 있어서도, 각각의 함유량이 지나치게 많으면, 조대한 정출물이 형성되어, 이들을 기점으로 하여 파괴가 생기기 쉬워진다. 또한, 압연, 압출, 단조 등의 가공성도 저하된다. 따라서, Mn, Cr, Zr 및 V에 대하여 함유량의 상한치를 마련하여, Mn: 0.9질량% 이하, Cr: 0.3질량% 이하, Zr: 0.15질량% 이하 및 V: 0.2질량% 이하로 규제한다.

[0045] (Zn: 0.25질량% 이하)

[0046] Zn은, 함유량이 0.25질량%를 초과하면, 입계 부식 감수성이 높아져, 내식성이 저하된다. 따라서, Zn의 함유량은, 0.25질량% 이하로 규제한다.

[0047] (Ti: 0.1질량% 이하)

[0048] Ti는, Ti 첨가를 위한 모합금에 포함되는 B와 함께, 주괴의 결정립을 미세화시키는 작용이 있지만, Ti 함유량이 0.1질량%를 초과하면, 조대한 금속간 화합물을 형성하여, 강도, 연성을 저하시킨다. 또한, 압연, 압출, 단조 등의 가공성도 크게 저하시킨다. 따라서, Ti의 함유량은, 0.1질량% 이하로 규제한다.

[0049] (불가피적 불순물)

[0050] 불가피적 불순물로서는, Sn, Ni, C, In, Na, Ca, Bi, Sr 등의 원소를 상정할 수 있지만, 어느 것이나 본 발명의 특징을 저해하지 않는 수준으로 함유하는 것은 허용된다. 구체적으로는, 이들 불가피적 불순물의 원소는, 개개의 원소마다의 함유량이 각각 0.01질량% 이하이며, 합계의 함유량이 0.1질량% 이하이면 허용된다.

[0051] 다음으로, 상기 알루미늄 합금으로 구성되는 고압 수소 가스 용기용 알루미늄 합금체에 필요하게 되는 특성에 대하여, 이하에 설명한다.

[0052] (내력, 도전율과 내식성의 관계)

[0053] 본 발명에 있어서는, 고압 수소 가스 용기용 알루미늄 합금체는, 내력 S(MPa)와 도전율 E(IACS%)에 관한 하기의 식(1) 및 식(2)를 만족하는 것이 필요하다.

[0054]  $S \leq -10.46 \times E + 801 \dots (1)$

[0055]  $S \geq -25 \times E + 1296 \dots (2)$

[0056] 도 1은, 내력 S(MPa), 도전율 E(IACS%)와 내식성의 관계를 나타내는 도면이다. 도 1 상에는, 상기 조성을 갖고, 여러 가지 제조 조건에서 제조된 여러 가지 Al 합금체가 플로팅되어 있다.

[0057] Al 합금은, T6(피크 시효), T7(과시효)로 시효의 진행에 수반하여, 도전율은 높아지는 한편으로, 내력은 낮아진다. 또한 일반적으로, 내식성은, Al 합금 내부의 석출물, 모상의 상태에 기인하여, 도전율이 높아짐과 더불어 향상된다. 동일 조성의 Al 합금을 여러 가지 제조 조건에서 제조하여, 그들 Al 합금의 내력(Y축)과 도전율(X축)을 플로팅하면, 도전율이 높아짐에 따라서, 내력은 저하된다고 하는 우하강의 곡선 상에 플로팅된다. 조성이 다른 Al 합금에 있어서도, 마찬가지로의 경향을 나타내기 때문에, 조성이 다른 여러 가지 6000계 합금을 이용하여 마찬가지로 플로팅하면, 우하강의 곡선군을 얻을 수 있다.

[0058] 한편, 동일한 도전율에 있어서, 내력이 높은 Al 합금의 시효 상태는, 보다 피크 시효에 가까운 것으로 되어, 내식성은 낮아진다. 또한, 동일한 내력에 있어서, 도전율이 낮은 Al 합금의 시효 상태는, 피크 시효, 아(亞)시효로 되어, 내식성은 저하된다.

- [0059] 상기한 바와 같이, AI 합금 내부의 석출물의 상태를 제어하는 것에 의해 내력 및 내식성을 제어할 수 있지만, 석출물의 상태는 합금 조성 및 열처리 조건에 따라 크게 변동한다. 본 발명의 용도에 적합한 특정 조성의 AI 합금이라도, 석출물의 상태에 따라서는 내식성이 바람직하지 않은 경우가 생길 수 있다. 그 때문에, 본 발명에 있어서는, 여러 가지 조성을 갖는 AI 합금에 관한 도전율과 내력의 곡선군에 대하여, 식(1) 및 식(2)로 둘러싸이는 영역을 지정하는 것에 의해, 높은 내력과 높은 내식성을 더불어 가지는 AI 합금을 특정할 수 있도록 한 것이다.
- [0060] 또한, 본 발명의 용도에 적합한 특정 조성의 합금의 제조에 있어서, 조성의 변화에 따라 적절한 온도 조건이 필요해지지만, 제품을 가열할 때에는 노 내에서 온도 분포가 반드시 생긴다. 그 때문에, 일반적인 조건에 있어서 온도 및 시간을 설정하여 열처리를 행하더라도, 반드시 각 제품 중의 모든 부위가 동일한 조건으로 열처리되어 있다고는 할 수 없다. 따라서, 상기와 같이 도전율과 내력을 측정하는 것에 의해 비로소, 제품 내부의 석출 상태를 정확히 파악할 수 있어, 제품의 강도 및 내식성을 특정하는 것이 가능해진다.
- [0061] 도 1에 있어서, ●의 각 점은, 내입계부식성과 내SCC성의 어느 것이나 우수한 AI 합금을 나타내고 있다. ◆의 각 점은, 내입계부식성이 우수하지만, 내SCC성이 뒤떨어지고 있는 AI 합금을 나타내고 있다. ▲의 점은, 내SCC성이 우수하지만, 내입계부식성이 뒤떨어지고 있는 AI 합금을 나타내고 있다. ■의 점은, 내입계부식성과 내SCC성이 어느 것이나 뒤떨어지고 있는 AI 합금을 나타내고 있다.
- [0062] 도 1에 있어서, 직선 a는, 식(1)의 경계의 선( $S=-10.46 \times E+801$ )을 나타낸다. 직선 b는, 식(2)의 경계의 선( $S=-25 \times E+1296$ )을 나타낸다.
- [0063] 식(1)로 표시되는 영역은, 직선 a의 하방의 영역이며, 식(2)로 표시되는 영역은, 직선 b의 상방의 영역에 있다. 식(1)로 표시되는 영역과 식(2)로 표시되는 영역이 중복되는 영역은, 식(1) 및 식(2)를 만족하는 영역이다. 이 영역에 존재하는 ●의 점으로 표시되는 AI 합금은, 어느 것이나 식(1) 및 식(2)를 만족하는 AI 합금이며, 본 발명의 AI 합금이다. 그리고, ●의 점으로 표시되는 AI 합금은, 어느 것이나 내입계부식성 및 내SCC성이 우수하다.
- [0064] 식(1) 및 식(2)를 만족하는 영역의 AI 합금을 얻기 위해서는, AI 합금의 조성을 상기한 특정한 조성 범위로 한정하는 것뿐만 아니라, 제조 조건, 그 중에서도 조질 처리 조건을 후기하는 바와 같이 특정한 조건을 이용하여 행하는 것이 필요하다. 즉, AI 합금의 조성과 제조 조건의 양자가 서로 어울려서, 상기의 도 1의 식(1) 및 식(2)를 만족하는 영역에 대응하는 내식성이 우수한 AI 합금재를 얻는 것이 가능하고, 내수소취화성과 강도도 더불어 가진 AI 합금재로 하는 것이 가능해진다.
- [0065] (도전율)
- [0066] 본 발명에 있어서, 도전율은 IACS%로 표시되는 것이다. 상기한 바와 같이, 도전율은, 내식성과 상관 관계를 갖는 것이다. 내식성과 도전율의 관계로부터, 본 발명에 있어서는, 도전율은, 36 IACS% 이상인 것이 필요하다. 도 1에 있어서, 직선 c는, 도전율이 36 IACS%인 선을 나타낸다. 도전율의 측정은 JIS C2525에 준하여, 열박리 코주석회사제 전기 저항 측정 장치 TER-2000RH를 이용하여, 직류 4단자법으로 전기 저항을 측정하는 것에 의해 행할 수 있다. 일본 특허공개 2012-21205호 공보 등에 기재된 방법에 따라 측정할 수 있다.
- [0067] (내력, 인장 강도, 신도)
- [0068] 본 발명에 있어서, 고압 수소 가스 용기로서, 실용적으로 사용할 수 있기 위해서는, AI 합금재의 내력은, 270MPa 이상인 것이 필요하다. 여기서, 내력이란 0.2% 내력을 의미한다. 도 1에 있어서, 직선 d는, 내력이 270MPa인 선을 나타낸다. 또, 인장 강도는, 300MPa 이상인 것이 바람직하고, 330MPa 이상인 것이 보다 바람직하다. 또한, 신도는, 5% 이상인 것이 바람직하고, 8% 이상인 것이 보다 바람직하다. 한편, 인장 시험은, 규격 JIS-Z-2201, JIS-Z-2241에 준거하여 측정할 수 있다.
- [0069] (제조 방법)
- [0070] 다음으로, 본 발명의 고압 수소 가스 용기용 알루미늄 합금재의 제조 방법에 대하여 설명한다. 본 발명의 고압 수소 가스 용기용 알루미늄 합금재의 제조 방법은, 상기 조성을 갖는 알루미늄 합금을 주조하여 주괴를 제작하는 용해·주조 공정과, 상기 주괴에, 475~575℃에서 열처리를 실시하는 균질화 열처리 공정과, 275~575℃에서 50% 이상의 가공률로 열간 가공을 실시하는 열간 가공 공정과, 용체화 처리와 1℃/초 이상의 냉각 속도로 담금질 처리를 행하는 조질 처리 공정과, 160~240℃에서 1~48hr 열처리를 실시하는 고온 시효 처리 공정을 이 순서로 행하는 것을 특징으로 하고 있다.



- [0071] 본 발명의 제조 방법에 있어서는, 특히, 고온 시효 처리를 비교적 고온에서 행하는 점에 큰 특징을 갖는 것이며, 이것에 의해 Cu를 함유하는 고온 시효 석출물을 적극적으로 형성시키는 것이다.
- [0072] 이하에, 각 공정의 조건에 대하여 설명한다. 본 발명의 고압 수소 가스 용기용 알루미늄 합금재의 제조 방법에서는, 이하에 기재한 것 이외의 공정을 더욱 추가하는 것도 상관없다. 또한, 이하에 특별히 기재한 것 이외의 공정이나 조건에 대해서는, 통상적 방법에 의해 제조하는 것이 가능하다.
- [0073] (용해·주조 공정)
- [0074] 용해·주조 공정은, 상기 조성의 Al 합금 용탕을 주조하여 주괴를 제작하는 공정이다. 용해·주조 공정에서는, 상기 조성 범위 내로 용해 조정된 Al 합금 용탕을, 연속 주조법(예컨대, 핫 탑 주조법)이나 반연속 주조법(DC 주조법) 등의 통상의 용해 주조법을 적절히 선택하여 주조한다.
- [0075] (균질화 열처리 공정)
- [0076] 균질화 열처리 공정은, 주조된 Al 합금 주괴를 균질화 열처리(이하, 「균열 처리」라고 기재하는 경우가 있다)하여, 주괴 조직 중의 결정립 내의 편석을 없게 하고, 마이크로조직의 균질화를 도모하여, 정출물을 미세화하는 공정이다. 상기 주괴를, 475~575℃의 비교적 고온역에서 균열(均熱) 처리하는 것이 필요하다.
- [0077] 균열 처리 온도가 475℃ 미만인 경우에는, 정출물을 미세화할 수 없고, 조대한 정출물이 많아질 위험성이 있다. 그 때문에, 파괴의 기점이 되는 정출물이 지나치게 많아서, 내수소취화성의 저하, 더욱이 인성, 피로 특성의 저하를 가져올 위험성이 높아진다.
- [0078] 한편, 균열 처리 온도가 575℃를 초과하는 경우에는, 분산 입자는 조대화되어 밀도는 낮아지기 쉬워진다. 수소의 트랩 사이트는 감소하여, 내수소취화성을 저하시킬 위험성이 있다. 또한, 분산 입자의 조대, 저밀도화로, 재결정이 생기기 쉬워지고, 또한 결정립도 조대화되기 때문에, 강도는 낮아지기 쉽다. 또한, 주괴의 버닝도 생기기 쉬워진다.
- [0079] 균열 처리 시간은, 용질 농도의 균일화를 진행시켜, 정출물을 미세화시키기 위해서는, 1시간 이상 행하는 것이 바람직하다. 열처리 시간이 1시간 미만이면, 용질 온도의 균일화는 불충분해지고, 또한 정출물의 미세화를 진행시킬 수 없다. 또한, 열처리 시간은, 생산성의 점에서 24시간 이하인 것이 바람직하다.
- [0080] 이 균열 처리 후에는, 팬 등에 의해서 빌렛(주괴)을 강제적으로 급냉하여, 냉각 속도를 빠르게 하는 편이 바람직하다. 빌렛(주괴)을 방냉하는 등, 냉각 속도가 느리면, 냉각 과정에서 정출물 주위에 Mg<sub>2</sub>Si가 형성되어, 그 후의 용체화 처리에서도 재고용되기 어려워질 위험성이 있다. 이와 같은 냉각 속도의 대충은, 실온을 포함하는 300℃ 이하의 온도까지, 80℃/hr 이상으로 하는 것이 바람직하다.
- [0081] (열간 가공 공정)
- [0082] 열간 가공 공정은, 열간 압연, 열간 압출, 열간 단조 등의 열간 가공을 행하는 공정이다. 열간 가공 공정으로서, 열간 압연, 열간 압출, 열간 단조 중 어느 하나 또는 조합하여 행할 수 있다. 즉, 상기 조성의 Al 합금 주괴를 용체하고, 당해 주괴를 균질화 열처리 후, 열간 압연하여, 원하는 판 두께의 판재로 할 수 있다. 또한 후술하는 바와 같이, 열간 압연 후에, 필요에 따라 냉간 압연을 행해도 되고, 또한 열간 압연 후, 냉간 압연 후에 풀림[燒鈍], 용체화 처리 및 담금질을 행해도 된다. 또는, 당해 주괴를 균질화 열처리 후, 열간 압출이나 열간 단조를 행하여, 원하는 두께와 형상의 압출재, 단조재를 얻을 수 있다. 또한 후술하는 바와 같이, 압출 후, 단조 후에 냉간 가공을 행해도 되고, 또한 압출 후, 단조 후에 풀림, 용체화 처리 및 담금질을 행해도 된다.
- [0083] 열간 가공 온도는, 상기 Al 합금의 성분 조성이나 주괴의 크기와의 관계로, 275~575℃의 범위에서 행한다. 열간 가공 온도가 275℃ 미만이면, 가공 시에 균열 등이 생길 우려가 있다. 한편, 열간 가공 온도가 575℃를 초과하면, 국부 용융이 생겨, 가공 시에 표층 팽창, 균열 발생이 생기고, 또한 제품에서의 파괴의 원인이 될 우려가 있다.
- [0084] 또한, 열간 가공 후에, 절삭 가공, 또한 약(弱)가공도로의 성형, 용체화 처리 및 담금질, 고온 시효 처리로 이루어지는 공정에서 제조되는 제품에 있어서는, 열간 가공 후의 마이크로조직이 제품의 마이크로조직으로 되기 때문에, 열간 가공 후의 마이크로조직은 최대한 미세한 것으로 할 필요가 있고, 이를 위해서는, 단조, 압출에 있어서는, 최대한 고온에서 열간 가공을 행하는 것이 바람직하다.

- [0085] 열간 가공의 가공물은, 상기 AI 합금의 성분 조성이나, 주피의 크기와 AI 합금재(제품)의 원하는 두께와의 관계로, 50% 이상의 가공물의 범위로부터 선택한다. 이 가공물이 지나치게 적으면, 정출물이 작게 분쇄되지 않고, 조대한 정출물이 잔존하여, 정출물을 미세화할 수 없다.
- [0086] (열간 압연)
- [0087] 열간 압연의 경우, 균질화 열처리 후의 주피를, 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 후에 조질 처리한다. 열간 압연 온도는, 275~575℃의 범위에서 적절히 선택한다.
- [0088] 한편, 열간 압연과 냉간 압연 사이 또는 냉간 압연의 패스 사이에, 필요에 따라 풀림을 행해도 된다. 압연 후 또는 압연 후에 필요에 따라 풀림한 후, 예컨대 용기 등의 제품 형상으로 가공하고, 그 후에 조질 처리를 행한다. 또한, 절삭 가공 등은, 제품 형상으로 가공 후, 또 조질 처리 후에 행해도 된다. 용기의 경우는, 조질 처리 중 고온 시효 처리의 일부를 와인딩 후의 수지 경화 시의 가열 처리로 해도 된다.
- [0089] (열간 압출)
- [0090] 열간 압출의 경우, 균질화 열처리 후의 주피를 재가열하여, 275~575℃의 범위에서 원하는 두께와 형상으로 열간 압출하고, 추가로 필요에 따라 원하는 형상·두께로 냉간 압출(추심(抽芯) 가공)하고, 그 후에 조질 처리한다. 고강도(조질 후의 내력)화에는, 압출 온도의 고온화에 의한 섬유 조직화가 유효하고, 이를 위해서는 압출 온도는 400℃ 이상이 바람직하다.
- [0091] 한편, 열간 압출과 냉간 압출 사이 또는 냉간 압출(추심 가공)의 패스 사이에, 필요에 따라 풀림을 행해도 된다. 압출 후 또는 압출 후에 필요에 따라 풀림한 후, 조질 처리하고, 그 후에 절삭 가공 등에 의해 최종 제품으로 형상에 마무리한다. 또한, 조질 처리는, 절삭 가공하여 최종 제품의 형상으로 해도 된다. 또한, 압출 후 또는 압출 후에 필요에 따라 풀림한 후, 예컨대 용기 등의 제품 형상으로 가공하고, 그 후에 조질 처리를 행한다. 또한, 절삭 가공 등은, 제품 형상으로 가공 후, 또 조질 처리 후에 행해도 된다. 용기의 경우는, 조질 처리 중 고온 시효 처리의 일부를 와인딩 후의 수지 경화 시의 가열 처리로 해도 된다.
- [0092] (열간 단조)
- [0093] 열간 단조의 경우, 균질화 열처리 후의 주피를 재가열하여, 275~575℃의 범위에서 원하는 두께와 형상으로 열간 단조하여, 원하는 두께의 열간 단조재를 얻거나, 추가로 필요에 따라 열간 단조, 온간 단조, 냉간 단조하여, 원하는 두께의 단조재로 하고, 그 후에 조질 처리한다. 고강도(조질 후의 내력)화에는, 단조 온도의 고온화에 의한 섬유 조직화가 유효하고, 이를 위해서는 단조 온도는 400℃ 이상이 바람직하다.
- [0094] 상기의 판재, 단조재, 압출재로부터 제품을, 냉간, 온간, 열간에서의 프레스, 드로잉, 스피닝, 절삭, 굽힘, 확장 등으로 성형 가공할 수도 있다.
- [0095] 열간 단조, 온간 단조, 냉간 단조 사이의 패스 사이에, 필요에 따라 풀림을 행해도 된다. 단조 후 또는 단조 후에 필요에 따라 풀림한 후, 조질 처리하고, 그 후에 절삭 가공 등에 의해 최종 제품으로 형상에 마무리한다. 또한, 조질 처리는, 절삭 가공하여 최종 제품의 형상으로 해도 된다.
- [0096] (조질 처리 공정)
- [0097] 조질 처리 공정은, 상기의 열간 가공 공정 후에, AI 합금재에 대한 조질 처리로서, 용체화 처리 및 담금질 처리(급냉 처리)를 행하는 공정이다. 용체화 처리는, 상기 AI 합금의 성분 조성과의 관계나, 계속되는 고온에서의 인공 시효 경화 처리에 의해 강도 향상에 기여하는 시효 석출물을 충분히 입내에 석출시키기 위해서, 바람직하게는, 510℃~570℃에서 소정 시간 유지하는 조건에서 행한다. 이 용체화 처리 후, 즉시 1℃/초 이상(육후(肉厚) 중심 부위)의 평균 냉각 속도(400℃로부터 290℃)로 담금질 처리(급냉 처리)를 행한다. 이 용체화 처리 후의 담금질 처리의 냉각 속도가 느리면, 입내, 입계 상에 Si, MgSi 화합물 등이 석출되기 쉬워져, 제품의 강도, 성형성, 내식성을 저하시킨다.
- [0098] 용체화 처리 및 담금질 처리에 사용하는 열처리로는, 배치로, 연속로, 용융염욕로 중 어느 것을 이용해도 된다. 또한, 용체화 처리 후의 담금질 처리는, 물 침지, 물 분사, 미스트 분사, 공기 분사, 공기 중 방냉 중 어느 것을 이용해도 된다.

- [0099] (고온 시효 처리 공정)
- [0100] 고온 시효 처리 공정은, 상기의 용체화 처리 및 담금질 처리 후에, 강도 등 기계적 제 특성 및 내식성을 향상시키기 위해서, 고온 시효 처리를 행하는 공정이다. 고온 시효 처리는, 용체화 처리 및 담금질 처리 후에, 160~240℃에서 1~48hr 열처리를 실시하는 것이 필요하다.
- [0101] 고온 시효 처리 온도가 160℃ 미만이면, 처리에 장시간을 요하여 실용적이지 않다. 또한, Cu를 포함하는 고온 시효 석출물이 형성되기 어려워, 내식성의 향상은 어렵다. 한편, 240℃를 초과하면, 처리 시간이 짧아져 제조상, 동일 특성을 갖는 제품을 안정되게 제조하는 것이 어렵다. 고온 시효 처리 온도는, 제조상, 우수한 특성을 가진 제품을 얻는 관점에서, 160~240℃가 바람직하고, 170~220℃가 더 바람직하다.
- [0102] 또한, 고온 시효 처리 시간이 1hr 미만이면, 고온 시효 석출물의 형성되는 양이 적어, 높은 내력, 높은 내식성을 얻는 것이 어렵다. 또한 48hr를 초과하면, 제조상 실용적이지 않다. 고온 시효 처리 시간은, 제조상, 우수한 특성을 가진 제품을 얻는 관점에서, 1hr 이상이 바람직하고, 3hr 이상이 더 바람직하다.
- [0103] 고온 시효 처리는, 용체화 처리 및 담금질 처리 후에 즉시 행하는 것이 바람직하다. 고온 시효 처리는, 예컨대 JIS-H-0001에 기재된 열처리 조건 내에서 행하는, 조질 기호로 T6, T7의 조질 처리이다. 고온 시효 처리는, 배치로, 연속로, 오일 베쓰, 온탕 욕조 등의 어느 장치를 이용해도 된다.
- [0104] 열간 가공 공정으로서, 열간 압출을 행하는 경우에는, 열간 압출의 출구측의 압출재 온도가 용체화 온도역이 되도록, 상기 주조 빌렛을 재가열하여 열간 압출하고, 계속해서, 압출 직후에서 압출재를 실온 근방의 온도까지 물 분사, 미스트 분사, 공기 분사 등으로, 온라인으로 강제 냉각하여 담금질 처리를 행해도 된다. 그 후, 필요에 따라 실온 시효 처리, 변형 교정한 후, 고온 시효 처리를 행해도 된다. 또한, 필요에 따라 추심 가공을 행한 후, 예컨대 JIS-H-0001에 기재된 열처리 조건 내에서, 용체화 처리, 담금질 처리하고, 필요에 따라 실온 시효 처리, 변형 교정한 후, 고온 시효 처리(T6, T7)를 행해도 된다.
- [0105] 상기한 대로, 열간 압연 판재, 열간 압출재, 열간 단조재에 대하여, 미리, 고압 가스 용기용의 부재를 제작하기 전에, 상기한 조질 처리를 각각 선택하여 행해도 물론 된다. 또한, 열간 압연 판재, 열간 압출재, 열간 단조재에 대하여, 상기 조질 처리를 행하지 않고서, 이들 고압 가스 용기재나 주변 부재를 제작 후에, 상기 조질 처리를, 각 부재의 요구 특성에 따라, 각각 선택하여 행해도 된다. 또는, 용체화 처리 및 담금질 처리를, 고압 가스 용기재나 주변 부재를 제작 전에 행하고, 제작 후에 고온 시효 처리를 행하는 등, 조질 처리를 나눠 행해도 된다.
- [0106] 이상의 각 공정을 갖는 제조 공정을 거쳐 얻어진 본 발명의 Al 합금재는, 고압 수소 가스 용기용 Al 합금재로서, 우수한 내수소취화성을 가지면서, 고강도이며, 내식성을 가진 것으로 할 수 있다.
- [0107] **실시에**
- [0108] 이하, 실시예를 들어 본 발명을 보다 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 물론 하기 실시예에 의해 제한을 받는 것은 아니며, 전·후기의 취지에 적합할 수 있는 범위에서 적당히 변경을 가하여 실시하는 것도 가능하고, 그들은 모두 본 발명의 기술적 범위에 포함된다.
- [0109] 우선, 표 1에 나타내는 각 성분 조성의 각 Al 합금 용탕으로부터, 구리 주형 북 몰드로 각각 주괴를 주조했다. 이 주괴로부터 절단, 면삭으로 직경 65mm×높이 100mm 사이즈의 시료를 제작하여, 560℃에서 4hr의 균질화 열처리 후, 일단, 실온까지 냉각했다. 다음으로, 500℃에서 열간 단조를 개시하여, 크로스헤드 속도 60mm/분으로 높이 100mm를 높이 20mm까지 열간 단조했다. 이 때의 가공률은 80%였다. 그 후, 공기로서, 555℃×3hr의 용체화 처리를 행하고, 즉시 40℃의 물로, 약 15℃/초의 냉각 속도로 냉각하여 담금질 처리를 행했다. 그 후, 표 1 중의 조건에서 고온 시효 처리를 행했다.
- [0110] [공시재]
- [0111] 제작한 조질 후의 단조재의 치수는, 직경 180mm, 두께 20mm로 했다. 이 단조재로부터, 인장 시험편, 내수소취화 평가용 인장 시험편, 입계 부식 감수성용 시험편, SCC 평가용 시험편(C 링)을 채취하여, 특성을 측정하고, 평가했다. 이들의 평가 결과를 표 2에 나타낸다. 각 특성의 평가 조건은 이하와 같다.
- [0112] [합금 조성]
- [0113] 합금 조성은, 시마즈제작소재 발광 분석 장치 OES-1014를 이용하여 측정했다. Al의 용탕으로부터 성분 분석용으로 샘플을 채취하고, 응고시키고, 시료의 단면을 절삭 가공으로 평면으로 하여 측정했다. 표 1의 합금 조성

에 있어서 「0.00」으로 나타낸 조성은, 0.01% 미만인 것을 나타내고 있다.

- [0114] [인장 시험]
- [0115] 상기 공시재의 육후 중심부에서, 단류선(鍛流線) 방향에 대하여 시험편의 긴 방향이 직각이 되도록 시험편(시험편: 전장 100mm, 두께 3mm, 평행부: 폭 6.25mm×길이 32mm, GL 25mm)을 채취하고, 규격 JIS-Z-2201에 준거하여, 실온 대기 중에서, 크로스헤드 속도 5mm/분으로 파단까지 인장 시험을 행했다. 측정 N수는 3으로 하고, 인장 강도, 내력, 신도의 각 수치는 이들의 평균치로 했다. 인장 강도는 300MPa 이상일 때, 내력은 275MPa 이상일 때, 신도는 5% 이상일 때, 각각 우수한 것으로 판정했다.
- [0116] [도전율]
- [0117] 공시재의 판의 양면에 대하여, 시판의 와(渦)전류식 도전율 측정 장치에 의해, 육후 중심부를 5점 측정하고, 그들의 평균치를 구하여, 도전율(IACS%)로 했다. IACS%의 수치가 36% 이상일 때에 우수하다고 판정했다. 도전율의 측정은 JIS C2525에 준하여, 알박리코주식회사제 전기 저항 측정 장치 TER-2000RH를 이용하여, 직류 4단자법으로 전기 저항을 측정하는 것에 의해 행했다. 일본 특허공개 2012-21205호 공보 등에 기재된 방법에 따라 측정했다.
- [0118] [내수소취화성 시험]
- [0119] 상기 공시재의 육후 중심부에서, 단류선 방향에 대하여 시험편의 긴 방향이 직각이 되도록 시험편(시험편: 전장 100mm, 두께 1mm, 평행부: 폭 5mm×길이 12mm, GL 12mm)을 채취하고, 2종류의 분위기 중에서, 변형 속도  $6.7 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ 로 파단까지 인장 시험을 행했다. 측정 N수는 2 이상으로 했다. 5% RH 이하의 건조 분위기 중에서의 신도치를  $\delta 1$ , 90% RH 이상의 고습윤 분위기 중에서의 신도치를  $\delta 2$ 로 하여, 5% RH 이하의 건조 분위기 중의 신도치  $\delta 1$ 에 대한, 90% RH 이상의 고습윤 분위기 중의 신도치  $\delta 2$ 의 저하율 $[(\delta 1 - \delta 2) / \delta 1]$ 을 산출했다. 이 신도치의 저하율은 내수소취화성의 지표가 되는 것이다. 신도치의 저하율이 0.2 이하일 때, 내수소취화성이 우수하다고 판정하여, ○로 했다. 한편, 신도치의 저하율이 0.2를 초과할 때, 내수소취화성이 뒤떨어지고 있다고 판정하여, ×로 했다.
- [0120] [입계 부식 시험]
- [0121] 상기 공시재의 육후 중심부에서, 단류선 방향에 대하여 시험편의 긴 방향이 평행이 되도록 시험편(시험편 두께 5mm×폭 20mm×길이 30mm, 폭 20mm×길이 30mm의 한 쪽의 면이 두께 중심면)을 채취하여, 「압축 천연 가스 자동차 연료 장치용 용기의 기술 기준의 해석: 별첨 9」에 기재된 방법」에 따라서, 입계 부식 시험(침지 시간 6hr)을 행하고, 시험 종료 후에 시료 단면(두께 5mm×폭 20mm의 면)을 연마하고, 시료 표면(육후 중심부)으로부터 두께 방향으로의 입계 깊이를 측정하여, 최대 깊이( $\mu\text{m}$ )를 입계 부식 깊이로 했다. 입계 부식 깊이가 200  $\mu\text{m}$  이하일 때, 내입계부식성이 우수하다고 판정하여, ○로 했다. 한편, 입계 부식 깊이가 200  $\mu\text{m}$ 를 초과할 때, 내입계부식성이 뒤떨어지고 있다고 판정하여, ×로 했다.
- [0122] [SCC 시험]
- [0123] 상기 공시재료로부터 C 링 형상(외경 19mm, 두께 1.52mm, 폭 19mm, 지그 구멍 직경 6mm)의 시험편을, 링의 중심부가 육후 중심이 되고, C 링의 폭 방향이, 단류선 방향에 대하여 직각이 되도록 채취하여, 「압축 천연 가스 자동차 연료 장치용 용기의 기술 기준의 해석: 별첨 9」에 기재된 방법으로 교대 침지법(3.5% 염화나트륨 용액 중에 10분간 침지, 50분간 건조를 1사이클로 하여 교대로 실시)에 의한 SCC 시험을 행했다. 내력(LT 방향)의 90%의 인장 응력을 C 링 외주측에 부하했다. 균열 수명이 30일간 이상(720사이클 이상)일 때, 내SCC성이 우수하다고 판정하여, ○로 했다. 한편, 균열 수명이 30일간 미만(720사이클 미만)일 때, 내SCC성이 뒤떨어지고 있다고 판정하여, ×로 했다.

표 1

시험체 No	합금 조성 (전부: Al, 불가피적 불순물) (질량%)													고온 시 온도 (°C)	고온 시 용 시간 (hr)	비고
	Si	Mg	Cu	Fe	Mn	Cr	Zr	V	Zn	Ti						
시험체 1	1.10	0.89	0.69	0.19	0.60	0.02	0.00	0.00	0.00	0.03				190	9	실시예 1
시험체 2	1.10	1.40	0.50	0.20	0.40	0.02	0.07	0.00	0.00	0.02				190	9	실시예 2
시험체 3	0.61	0.96	0.26	0.21	0.00	0.15	0.00	0.00	0.00	0.03				180	9	실시예 3
시험체 4	0.61	0.96	0.26	0.21	0.00	0.15	0.00	0.00	0.00	0.03				190	9	실시예 4
시험체 5	0.91	1.50	0.52	0.19	0.00	0.20	0.00	0.10	0.00	0.02				180	9	실시예 5
시험체 6	1.08	1.52	0.51	0.24	0.00	0.18	0.00	0.10	0.00	0.03				180	9	실시예 6
시험체 7	1.25	1.49	0.52	0.23	0.00	0.18	0.00	0.10	0.00	0.03				180	9	실시예 7
시험체 8	1.05	1.52	0.51	0.26	0.03	0.19	0.00	0.09	0.00	0.02				180	9	실시예 8
시험체 9	0.61	1.10	0.25	0.20	0.00	0.19	0.00	0.00	0.00	0.02				180	9	실시예 9
시험체 10	1.10	0.89	0.69	0.19	0.60	0.02	0.00	0.00	0.00	0.03				180	9	비교예 1
시험체 11	0.91	1.50	0.75	0.19	0.00	0.20	0.00	0.10	0.00	0.02				180	9	비교예 2
시험체 12	0.67	1.40	0.51	0.21	0.00	0.20	0.00	0.10	0.00	0.02				180	9	비교예 3
시험체 13	0.66	1.30	0.51	0.21	0.00	0.20	0.00	0.10	0.00	0.02				180	9	비교예 4
시험체 14	0.87	1.48	0.52	0.24	0.00	0.18	0.00	0.10	0.00	0.03				180	9	비교예 5
시험체 15	1.05	1.50	0.51	0.27	0.03	0.28	0.00	0.10	0.00	0.02				180	9	비교예 6
시험체 16	1.07	1.50	0.70	0.25	0.00	0.18	0.00	0.10	0.00	0.02				190	5	비교예 7
시험체 17	1.10	1.51	0.63	0.26	0.00	0.18	0.00	0.09	0.00	0.02				190	5	비교예 8
시험체 18	1.40	1.20	0.89	0.20	0.77	0.02	0.00	0.00	0.00	0.02				190	9	비교예 9
시험체 19	1.40	1.20	0.89	0.20	0.77	0.02	0.00	0.00	0.00	0.02				180	9	비교예 10

표 2

시험제 No	도전율 (IACS%)	도전율과 내력 의 관계식 식(1)	식(2)	인장 강도 (MPa)	내력 (MPa)	신도 (%)	내수소 취화성	내입계 부식성	내SCC 성	비고
시험제 1	43.6	○	○	359	332	8.8	○	○	○	실시에 1
시험제 2	40.0	○	○	401	365	17.0	○	○	○	실시에 2
시험제 3	43.7	○	○	346	314	17.5	○	○	○	실시에 3
시험제 4	44.0	○	○	319	300	8.5	○	○	○	실시에 4
시험제 5	38.7	○	○	402	358	18.2	○	○	○	실시에 5
시험제 6	38.7	○	○	406	369	18.2	○	○	○	실시에 6
시험제 7	39.3	○	○	412	380	17.8	○	○	○	실시에 7
시험제 8	37.9	○	○	408	368	18.3	○	○	○	실시에 8
시험제 9	42.6	○	○	339	306	19.1	○	○	○	실시에 9
시험제 10	42.8	×	○	397	355	16.2	○	○	×	비교예 1
시험제 11	37.3	○	×	427	355	14.6	○	○	×	비교예 2
시험제 12	38.0	○	×	386	330	29.6	○	○	×	비교예 3
시험제 13	38.4	○	×	387	335	20.2	○	○	×	비교예 4
시험제 14	36.7	○	×	395	347	19.5	○	○	×	비교예 5
시험제 15	37.3	○	×	406	363	19.0	○	○	×	비교예 6
시험제 16	40.2	×	○	419	385	18.2	○	○	×	비교예 7
시험제 17	39.4	×	○	433	391	19.8	○	○	×	비교예 8
시험제 18	41.5	×	○	400	368	9.9	○	○	○	비교예 9
시험제 19	40.7	×	○	428	380	15.0	○	×	×	비교예 10

[0125]

[0126]

표 2의 도전율과 내력의 관계식의 난에서, 식(1), 식(2)의 수치 범위에 들어가는 경우는 각각 ○, 수치 범위에 들어가지 않는 경우는 각각 ×로 기재했다.

[0127]

도 1은, 표 1 및 표 2에 나타난 시험제 1~19에 대하여, 각각의 내력 S(MPa)와 도전율 E(IACS%)에 기초하여 플로팅한 것이다.

[0128]

도 1에 있어서, ●의 각 점은, 시험제 1~9의 AI 합금에 상당하고, 내입계부식성과 내SCC성이 어느 것이나 우수하다. 다른 ◆, ▲, ■의 점에 상당하는 AI 합금은, 내입계부식성, 내SCC성 중 어느 한쪽 또는 그 양쪽 모두 뒤떨어지고 있다.

[0129]

표 2와 도 1로부터 알 수 있듯이, 시험제 1~9는, 본 발명의 AI 합금 조성을 만족하고, 식(1) 및 식(2)를 만족하는 것으로, 강도 등의 기계적 성질, 내수소취화성, 내입계부식성, 내SCC성에 있어서, 우수한 성능을 갖는 것이었다.

[0130]

이에 대하여, 시험제 10 내지 19는, 본 발명의 AI 합금 조성을 만족하지만, 식(1) 또는 식(2) 중 어느 것인가를 만족하지 않아, 내입계부식성, 내SCC성 중 어느 한쪽 또는 그 양쪽 모두 뒤떨어지는 것이었다.

[0131]

시험제 10은, 조성은 시험제 1과 마찬가지로이지만, 고온 시효 처리 온도가 저온이며, 이 조성에 있어서는 본 발명에 적합한 열처리 조건이 아니었기 때문에, 도전율이 낮아져, 식(1)을 만족하지 않아, 내SCC성이 뒤떨어지는 것이었다.

- [0132] 시험재 11은, 시험재 5와 일부 유사한 조성이지만, 이 조성에 있어서는 적절한 열처리 조건으로는 되지 않아, 관계식(2)를 만족하지 않고, 그 결과, 내SCC성이 뒤떨어지는 것이었다. 고온 시효 처리 온도를 고온화하는 것에 의해 내식성은 향상된다고 추정되지만, 그 경우는, 내력은 낮아져, 역시 관계식(2)를 만족하지 않게 된다고 생각된다.
- [0133] 시험재 12와 시험재 13은, 시험재 3에 비하여 Si, Mg, Cu 및 Cr이 어느 것이나 높기 때문에, 동일한 열처리를 행하더라도, 이 조성에 있어서는 본 발명에 적합한 열처리 조건이 아니었기 때문에, 관계식(2)를 만족하지 않고, 그 결과, 내SCC성이 뒤떨어지는 것이었다.
- [0134] 시험재 14는, 시험재 5와 일부 유사한 조성이지만, Si량에 대하여 Fe량이 비교적 높고, 내력에 대하여 도전율이 높아져, 적합한 열처리 조건이 아니었기 때문에, 관계식(2)를 만족하지 않아, 내SCC성이 뒤떨어지는 것이었다.
- [0135] 시험재 15는, Cr이 약간 많은 조성이며, 다른 시험재와 동일한 열처리 조건에서는 적절하지 않았기 때문에, 관계식(2)를 만족하지 않고, 그 결과, 내SCC성이 뒤떨어지는 것이었다.
- [0136] 시험재 16과 시험재 17은, Si, Mg 및 Cu가 약간 많은 조성이며, 고온 시효 처리 온도를 고온에서 단시간으로 한 예이지만, 적합한 열처리 조건이 아니었기 때문에, 관계식(1)을 만족하지 않고, 그 결과, 내SCC성이 뒤떨어지는 것이었다.
- [0137] 시험재 18과 시험재 19는, Mn이 많은 조성이며, 다른 시험재와 동일한 열처리 조건에서는 적절하지 않았기 때문에, 관계식(1)을 만족하지 않고, 그 결과, 내식성이 뒤떨어지는 것이었다.

도면

도면1

