

가공용 알루미늄 합금의 극저온 특성

정찬희 · 김순국 · 이준희[†] · 이해우 · 장창우*

동아대학교 신소재공학과

*(주) 일진 글로벌

An Extremely Low Temperature Properties of Wrought Aluminum Alloys

Chan-Hoi Jung, Soon-Kook Kim, Jun-Hee Lee[†], Hae-Woo Lee and Chang-Woo Jang*

Department of Advanced Materials Engineering, Donga University, 840, Hadan2-dong,
Saha-gu, Busan, 604-714, Korea

*Base Material Research Team, Iljin Global, 128-5, Samsung-dong,
Kangnam-Gu, Seoul, 135-875, Korea

(2007년 3월 13일 받음, 2007년 4월 6일 최종수정본 받음)

Abstract The effects of immersion time in the liquid nitrogen on the behavior of aluminum alloys used for the hydrogen storage tank of auto-mobile at cryogenic temperature were investigated. With increasing immersion time in the liquid nitrogen, the elongation of Al 5083 alloy at cryogenic temperature decreased because of non-uniform fracture of precipitates on the grain boundary, and the serration also occurred because of discontinuous slip due to rapid decreasing of the specific heat. The mechanical properties of Al 6061 alloy at cryogenic temperature were characterized by uniformed yield strength, tensile strength and elongation regardless of the immersion time in the liquid nitrogen. These mechanical properties of aluminum alloys at cryogenic temperature were interpreted by the strength of grain boundary and the slip deformation behavior.

Key words An extremely low temperature, Wrought aluminum alloy, Mechanical property, Serration.

1. 서 론

최근 환경오염 문제와 관련하여 청정연료로서 그 수요가 증가하고 있는 액화석유가스(LPG, Liquefied Petroleum Gas), 액화천연가스(LNG, Liquefied Natural Gas) 저장탱크 및 운반선, 그리고 극지방과 같은 극한조건에서의 각종 시설뿐만 아니라 초전도 자성체 및 로켓과 같은 고기술 영역에서 필요한 액체헬륨, 액체수소 등의 저장용기와 같은 극저온용 설비가 증가하고 있다. 특히 액체헬륨 및 액체수소 저장탱크와 같은 극저온용 탱크소재는 우수한 용접능과 미세 구조적 안정성을 지니며 저온취성이 없어야 하고 우수한 강도 및 경제성을 확보해야 한다.^{1,2)}

따라서 극저온에서의 재료의 연성, 피로저항성, 파괴인성 등 기계적 성질에 대한 특성평가와 함께 우수한 저온물성이 요구되는 구조용 재료에 대한 응용에 관심이 집중되고 있다. 특히 수소 저장기술은 기체, 액체 및 수소 저장합금에 의한 수소 저장기술이 개발되어 실용화 또는 상용화되고 있지만 현재까지는 고압 기체에 의한 수소 저

장기술이 가장 널리 상용화되어 있으므로 고압의 사용압력에 대한 안전성 확보가 무엇보다도 중요하다. 현재 주로 사용되는 극저온용 소재의 경우, 철강계는 AISI 304, 304 LN, 316, 317 LN 등의 오스테나이트계 스테인리스강과 36%Ni강(Invar), 비철계는 α -Ti 및 $\alpha+\beta$ Ti 합금, Al-Li계 및 Al-Mg계 합금 등이 사용되고 있으며, 철강계의 경우 그 결과를 본 연구자 등은 이미 고찰한 바가 있다³⁾.

극저온용 소재 중 Al 합금은 온도저하에 따른 강도변화가 크지 않고 우수한 연성, 경량특성을 가지며 경제적이어서 로켓용 액체수소 저장탱크 등에 사용되고 있다. 또한 용접 시 가열되는 동안 강도 저하와 저온 시 충격값 저하가 적은 면심입방격자구조이며 대형파괴시험 시 우수한 저온특성을 가지므로 주로 지상식 저장탱크에 적용되고 있다⁴⁾. 그리고 이러한 극저온용 Al 합금의 기계적 특성 변화에 대한 원인 규명 연구는 주로 입계편석 불순물의 유동성 감소^{5,6)}, 재료의 슬립거동 변화⁷⁻¹⁰⁾ 및 delamination toughening¹¹⁻¹³⁾ 등으로 크게 구분되어 진행되고 있지만 이러한 가설 중에서 어떤 것이 실제 저온 기계적 특성을 잘 설명할 수 있는가를 판단하는 것은 어려운 일이다.

따라서 대용량, 저가 및 장수명의 극저온용 합금개발

[†]Corresponding author

E-Mail : jhlee@dau.ac.kr (J. - H. Lee)

요구에 따른 액체수소 저장용기용으로서 Al 합금 소재의 극저온 특성을 파악하고자 Al-Mg계의 Al 5083, Al-Mg-Si계의 Al 6061과 6063 합금을 선택하여 각각의 합금이 극저온 환경에서 갖는 조직 및 기계적 특성을 분석하였다. 또한 서로 상이한 연구결과⁵⁻¹³⁾로 보고되는 Al 합금의 기계적 특성 변화원인에 대해 조사하였다.

2. 실험 방법

Al 5083, 6061 및 6063 합금 빌렛을 각각 KS B 0801 14B호 시험편으로 가공하였으며, 극저온 환경을 유지하고자 인장시험편을 액체질소 챔버에 최대 29주까지 침적유지시켰다. 그리고 인장시험(Shimadzu AG-1 10KN, speed : 10 mm/min)은 유지환경과 동일하게 액체질소 침적 하에서 실시하였다.

미세조직은 Dix-Keller 부식액(H₂O 190 ml, HNO₃ 10 ml, HCl 6 ml, HF 4 ml)을 이용하여 부식 후 관찰하였으며, 극저온에서의 Al 합금의 기계적 특성에 영향을 미치는 요인을 파악하고자 광학현미경과 FESEM-EDX(Field Emission Scanning Electron Microscope with Energy Dispersive X-ray Spectrometer, LEO 1530FE)를 이용하여 미세조직 및 파단면에서의 개재물 존재유무 등을 조사하고 이에 대해 고찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 성분 및 미세조직

Table 1에 본 연구에 사용된 시편의 Al 합금별 화학 조성을 나타내었다. Fig. 1은 인장시험 전 Al 합금별 액체질소 침적 전 및 16주 침적유지 후의 미세조직을 관

Table 1. The chemical composition of Al alloys.

Alloy	Chemical Composition (wt%)				
	Si	Fe	Cu	Mn	Mg
5083	0.40	0.40	0.10	0.40	4.00
	max.	max.	max.	-1.00	-4.90
6061	0.40	0.70	0.15	0.15	0.80
	-0.80	max.	-0.40	max.	-1.20
6063	0.20	0.35	0.10	0.10	0.45
	-0.60	max.	max.	max.	-0.90

Alloy	Chemical Composition (wt%)				Al
	Cr	Zn	Ti	etc.	
5083	0.05	0.25	0.15	0.05	bal.
	-0.25	max.	max.	max.	
6061	0.04	0.25	0.15	0.15	bal.
	-0.35	max.	max.	max.	
6063	0.10	0.10	0.10	0.15	bal.
	max.	max.	max.	max.	

찰한 결과로, 액체질소에 장시간 유지하여도 합금 종류에 관계없이 조직적 변화가 없음을 나타내고 있다.

Fig. 2는 액체질소 침적유지시간에 따른 Al 5083 합금의 인장시험 시 가해진 인장력에 의해 연신 변형된 부분의 미세조직이다. 조직관찰 결과 내부 기공 및 개재물 등이 미세하게 존재하고 있으며 이 미세조직은 가해지는 인장력의 영향에 의해 일부 연신되어 변형된 형태를 나타내고 있지만 액체질소 침적시간 증가에 따른 조직적 차이는 거의 나타나지 않는다.

Fig. 3과 Fig. 4는 각각 액체질소 침적유지시간에 따른 Al 6061과 6063 합금의 인장시험 시 변형된 부분의

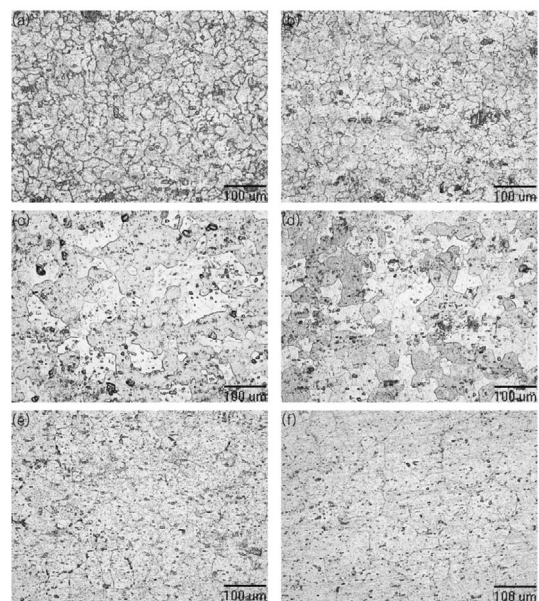


Fig. 1. The microstructures of Al alloys versus the immersion time in liquid nitrogen($\times 200$); (a) 5083-original (b) 5083-16 week (c) 6061-original (d) 6061-16 week (e) 6063-original (f) 6063-16 week.

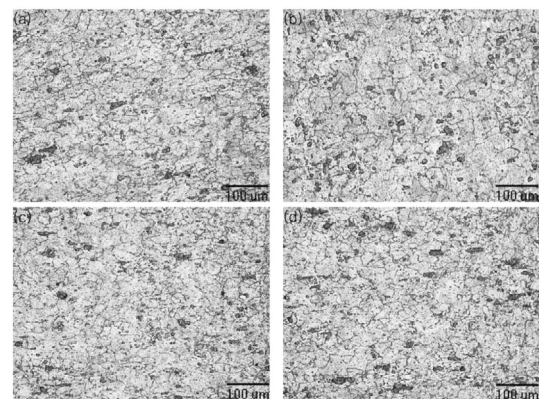


Fig. 2. The microstructures of Al 5083 alloys on the deformed area after tensile test versus the immersion time in liquid nitrogen($\times 200$); (a) original (b) 2 week (c) 8 week (d) 16 week.

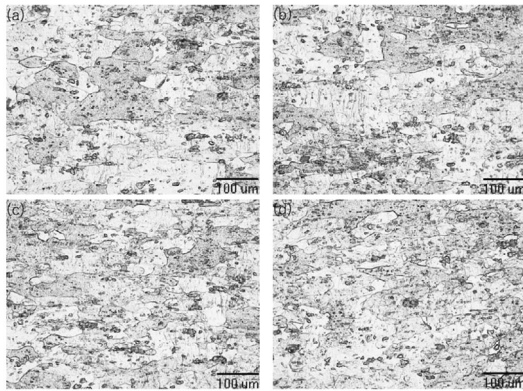


Fig. 3. The microstructures of Al 6061 alloy on the deformed area after tensile test versus the immersion time in liquid nitrogen($\times 200$); (a) original (b) 2 week (c) 8 week (d) 16 week.

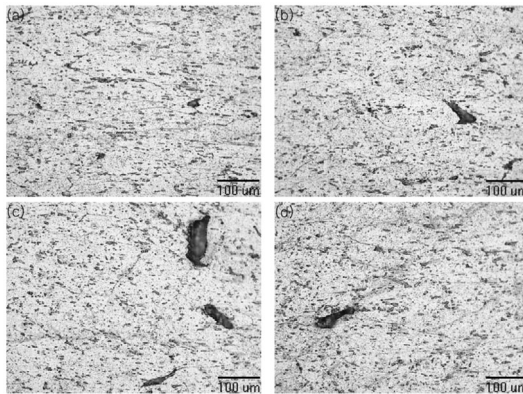


Fig. 4. The microstructures of Al 6063 alloy on the deformed area after tensile test versus the immersion time in liquid nitrogen($\times 200$); (a) original (b) 2 week (c) 8 week (d) 16 week.

미세조직이다. Al 5083 합금과 마찬가지로 인장시험 시 가해진 인장력에 의해 일부 연신 변형 및 파괴된 미세 조직을 나타내고 있으나 액체질소 침적시간에 따른 조직 적 차이는 나타나지 않았다.

3.2. 기계적 특성

Fig. 5는 액체질소에 침적한 시험편의 침적유지시간에 따른 인장시험결과이다. Fig. 5(a)의 Al 5083 합금은 액체질소 침적유지시간 2주까지는 항복 및 인장강도가 다소 불안정한 양상을 나타내고 있으나 4주 이후부터 일정해지고 있으며 연신율은 감소하고 있다. Fig. 5(b)의 Al 6061 합금은 액체질소 침적시간 2주까지는 항복 및 인장강도가 일정량 증가하였고 그 후 액체질소 침적시간이 증가됨에 따라 일정한 값을 유지하고 있음을 보여주고 있으며 더욱이 연신율도 동일한 특성을 나타내고 있다. 특히 Al 6061의 경우는 동일한 인장강도에서 타 합금에 비

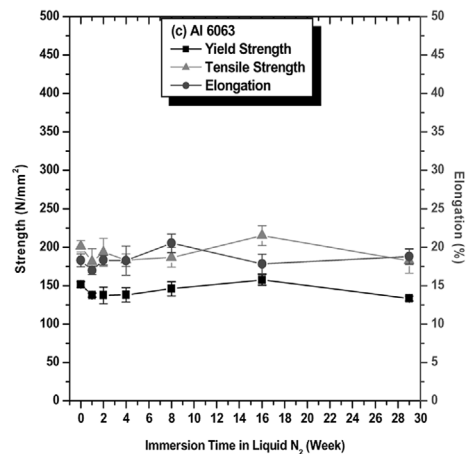
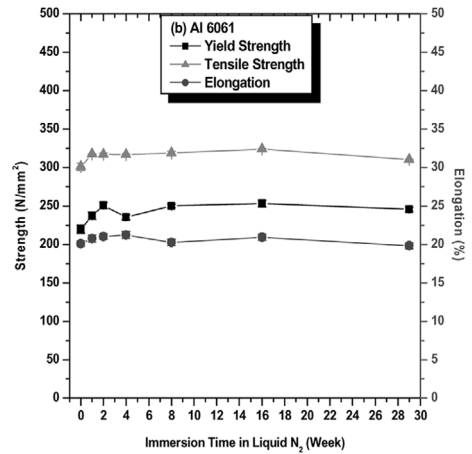
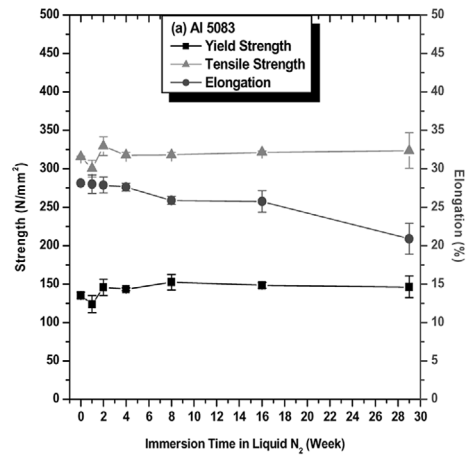


Fig. 5. The tensile test of Al alloys versus the immersion time in liquid nitrogen; (a) 5083 (b) 6061 (c) 6063.

해 우수하고 안정된 항복강도 및 연신율 특성을 나타내고 있음을 알 수 있다. Fig. 5(c)의 Al 6063 합금은 액체질소 침적에 따라 불균일한 항복 및 인장강도와 연신율

특성을 나타내고 있으며 Al 6061 및 Al 5083에 비해 다소 떨어지는 기계적 특성을 나타내고 있음을 알 수 있다.

보통 Al-Mg 합금은 비열처리 합금으로 분류하고 있지만 Mg를 약 4% 이상 함유하면 어닐링 온도에서 고용할 수 있는 Mg의 양이 상온에서 고용체로 잔류할 수 있는 양보다 많다. 따라서 이 합금을 심하게 변형 경화시킨 다음 상온에서 오랜 시간 두면 Mg_2Al_3 의 석출이 슬립띠(slip band)를 따라서 일어나고 이 석출물에 의하여 부식이 일어날 수 있는 분위기에서 입계가 침식당하며 응력부식을 일으키게 된다. Al 5083 합금은 Mg 함량이 약 4.5%이므로 제조 후 장시간 상온에서 유지하면 석출물이 결정립계를 따라 발생하게 된다. 따라서 Al 5083 합금 판재를 액체질소에 침적시킴에 따라 결정립계의 석출물이 인장강도를 증가시킬 수 있는 전위 이동의 방해물로 작용하여 인장강도가 증가되었을 것으로 판단된다. 그러나 이와는 반대로, 석출물의 입계에서의 존재는 불균일한 파괴의 원인이 되기도 함으로 연신율이 감소되는 현상을 발생시켰을 것으로 판단된다.

Fig. 6은 Al 합금의 응력-변형곡선으로써 Al 5083 합금의 경우 응력-변형곡선 상에 불연속 항복이 반복해서 생긴 세레이션(serration 또는 포터빈-러사터리 효과; Portevin-Le Chatelier effect, PL effect)이 나타나고 있다.¹⁴⁻²⁵⁾

일반적으로 Al-Mg계 합금은 고용 Mg과 가공을 통하여 고강도 합금을 얻지만 Mg 양이 높아지면 악어입 결합, 귀결합 또는 입간부식과 응력부식 균열에 대한 감수성이 높아지기 때문에 Mg 양을 억제하고 Mn을 첨가하여 강도를 높인다. 그러나 Mn양이 증가하면 Mn은 (Fe, Mn)Al₆으로 존재하여 이 입자와 계면에서 보이드(void)가 발생하여 전단에 의해 이들 보이드가 연결되어 연성

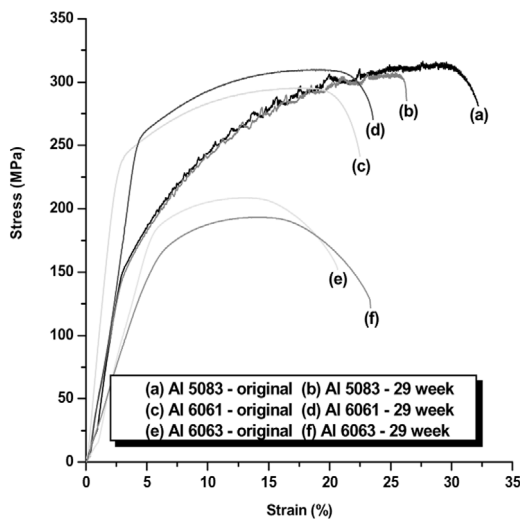


Fig. 6. The stress-strain curve of Al alloys versus the immersion time in liquid nitrogen.

과 성형성을 저하시킨다. 따라서 Al 6061 및 6063 합금과 달리 액체질소 침적유지시간 증가에 따른 Al 5083 합금의 연성저하 이유는 고용 강화에 의한 높은 변형응력, 변형 시 입계 과산화, 입계슬립에 의한 응력집중으로 캐비티(cavity)가 형성되고 이것이 입계슬립에 의해 확대, 연결되어 발생하는 입계파단을 발생시킨다. 즉 극저온 인장시험 시 온도 저하에 따른 비열의 급격한 저하에 기인한 전위의 불연속적인 슬립으로 인해 세레이션이 발생하여 연신율이 감소되었다고 사료된다.

이상의 결과 Al 5083은 6061 합금과 더불어 비철계 합금 중 극저온에서 인장강도가 양호한 특성을 보여주고 있으나 이에 반해 연신율이 저하되는 단점이 있다. 그러나 Al 6061 합금은 상온뿐만 아니라 액체질소 침적유지시간에 관계없이 일정하고 양호한 항복 및 인장강도와 연신율 특성을 유지하고 있다. 따라서 이러한 극저온 조건 하에서 안정적이고 높은 기계적 특성을 나타낼 수 있는 것은 Al 5083 합금보다 Al 6061 합금이며 이 결과 등을 토대로 볼 때 극저온 용기의 적용가능성을 높여주고 있다.

3.3. 파단면 관찰

Fig. 7은 액체질소 침적유지시간에 따른 Al 합금의 파단면 관찰 결과이며 Fig. 8은 파단면에 존재하는 개재물의 FESEM-EDX 결과이다.

파단면 관찰 결과 소재 내부에 Mg, Mn, Si, Cr, Fe화

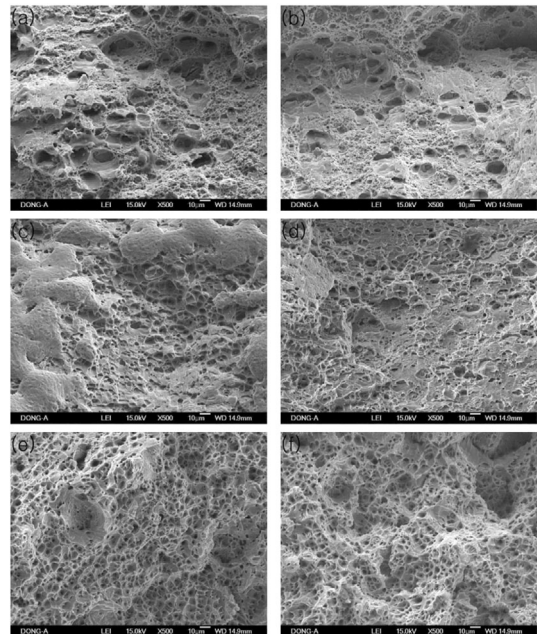


Fig. 7. The FESEM fractography of Al alloys versus the immersion time in liquid nitrogen($\times 500$); (a) 5083-original (b) 5083-16 week (c) 6061-original (d) 6061-16 week (e) 6063-original (f) 6063-16 week.

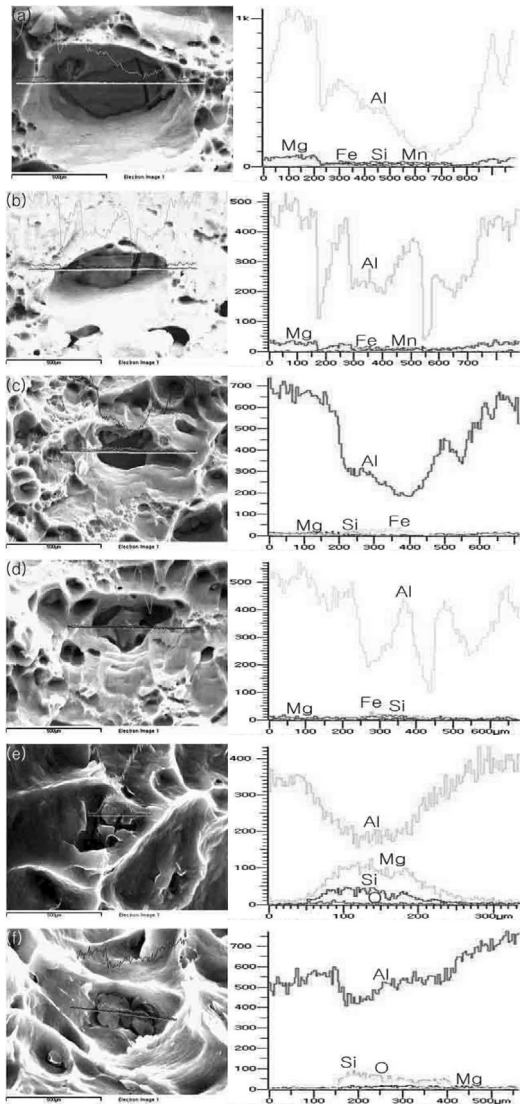


Fig. 8. The FESEM-EDX of Al alloys versus the immersion time in liquid nitrogen($\times 3K$); (a) 5083-original (b) 5083-16 week (c) 6061-original (d) 6061-16 week (e) 6063-original (f) 6063-16 week.

합물 및 Ca 첨가제가 존재하고 있었으며 이러한 개재물은 극저온에서의 기계적 특성에 큰 영향을 주지 못하는 것으로 사료된다. 따라서 Al 합금의 극저온 기계적 특성 변화 원인은 입계를 따라 찢어지는 입계분리현상으로서 극저온에서 이러한 현상이 증가된다는 것은 균열선단부의 응력상태를 마치 평면응력상태로 만들어 응력확대계수를 증가시키기 때문으로 판단된다. 그러나 또 다른 극저온 인장성질의 증가원인은 저온일 때 가공경화지수가 상온보다 크게 나타나므로 저온으로 갈수록 균일한 변형을 나타내기 때문일 가능성도 있다.

비철계 합금 대부분의 경우 입내로 파괴가 진행되므로 입내의 슬립거동이 균일하여지는 저온에서 기계적 성질,

특히 연성과 파괴인성이 향상될 수 있다. 그러나 저온에서 형성되는 슬립밴드의 빈도 및 형성되는 영역의 크기는 상온에서보다 훨씬 작기 때문에 상온에 비해 균일해진 변형거동만으로 연성이나 파괴인성이 증가된다고 설명하기에는 아직 어려움이 많다. 그러나 본 연구의 결과 극저온에서 Al 합금의 기계적 특성을 결정하는 중요한 인자는 결정립계의 강도와 슬립변형거동으로 사료된다.

4. 결 론

극저온에서 Al 합금의 기계적 특성 변화거동에 대하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 모든 합금의 경우 극저온에서의 인장강도 거동은 액체질소 침적유지시간 29주까지 확인한 결과 큰 변화거동이 나타나지 않았다.
2. Al 5083 합금의 경우 결정립계의 석출물이 인장강도를 일부 증가시켰으나 불균일한 파괴를 발생시켜 연신율을 감소시키는 것으로 판단된다.
3. Al 5083 합금에서 극저온 인장시험 시 온도 저하에 따른 비열의 급격한 저하에 기인한 전위의 불연속적인 슬립으로 인해 세레이션이 발생하였다.
4. Al 6061 합금은 액체질소 침적유지시간에 관계없이 일정하고 양호한 항복 및 인장강도와 연신율 특성을 유지한다.
5. 극저온에서 Al 합금의 기계적 특성을 결정하는 중요한 인자는 결정립계의 강도와 슬립변형거동으로 사료된다.

참 고 문 헌

1. Y. P. Kim and W. S. Lim, *Bulletin Kor. Inst. Met. & Mat.*, **9**, 248 (1996).
2. Y. Saiga, *Nippon Steel Technical Report*, **28**, 1 (1986).
3. C. H. Jung, S. K. Kim and J. H. Lee, S. J. Jeong and I. S. Kim, *Kor. J. Mater. Res.*, **17**, 37 (2007).
4. T. Sakamoto, *Nippon Steel Technical Report*, **28**, 29 (1986).
5. D. Webster, *Metals Progress*, **125**, 31 (1984).
6. D. Webster, *Metall. Trans. A*, **18**, 2181 (1987).
7. F. A. Johnso and J. C. Radon, *Int. J. Fracture*, **8**, 21 (1972).
8. D. Dew-Hughes, E. Creed and W. S. Miller, *Mater. Sci. Tech.*, **4**, 106 (1988).
9. K. Welpmann, Y. T. Lee and M. Peters, *Mater. Sci. Eng.*, **A129**, 21 (1990).
10. J. Glazer, S. L. Versaconi, R. R. Satwell and J. W. Morris, *Metall. Trans. A*, **18**, 1695 (1987).
11. K. T. Rao, W. Yu and R. O. Ritchie, *Metall. Trans. A*, **20**, 485 (1989).
12. J. J. Ruschau and K. V. Jata, *Scripta Metall.*, **24**, 1471 (1990).

13. K. T. Rao and R. O. Ritchie, *Acta Metall.*, **38**, 2309 (1990).
14. S. C. Park and K. S. Shin, *J. Kor. Inst. Met. & Mater.*, **33**, 743 (1995).
15. J. A. Wert and P. A. Wycliffe, *Scripta Metall.*, **19**, 463 (1985).
16. L. P. Kubin, A. Styczynski and Y. Estrin, *Scripta Metall. et Mater.*, **26**, 1423 (1992).
17. J. C. Huang and G. T. Gray III, *Scripta Metall. et Mater.*, **24**, 85 (1990).
18. P. J. Gregson, D. S. McDermid and E. Hunt, *Mat. Sci. and Tech.*, **4**, 713 (1988).
19. M. Tamura, T. Mori and T. Nakamura, *Trans. Jpn Inst. Met.*, **14**, 355 (1973).
20. N. Behnood and J. T. Evans, *Acta Metall.*, **37**, 687 (1989).
21. S. Kumar and H. B. McShane, *Scripta Metall. et Mater.*, **28**, 1149 (1993).
22. J. C. Huang and A. J. Ardell, *Acta Metall.*, **36**, 2995 (1988).
23. H. Okuda, M. Tanaka, K. Osamura and Y. Amemiya, *Acta Metall. et Mater.*, **41**, 1733 (1993).
24. N. J. Kim and E. W. Lee, *Acta Metall. et Mater.*, **41**, 941 (1993).
25. M. H. Tosten, A. K. Vasudevan and P. R. Howell, *Metall. Trans.*, **19A**, 51 (1988).