

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0019459

(43) 공개일자 2020년02월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C22C 30/00 (2006.01) C21D 1/78 (2006.01)

C22C 1/02 (2006.01) C22C 38/04 (2006.01)

C22C 38/08 (2006.01) C22C 38/10 (2006.01)

C22C 38/18 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C22C 30/00 (2013.01)

C21D 1/78 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0095007

(22) 출원일자 2018년08월14일

심사청구일자 2018년08월14일

(71) 출원인

충남대학교산학협력단

대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)

(72) 발명자

홍순익

대전 유성구 도룡동 현대아파트 103동 1006호

송재숙

대전시 중구 문화동 센트럴파크 303동 501호

이병주

대전광역시 대덕구 송촌동 선비마을 511동 1302호

(74) 대리인

특허법인씨엔에스

전체 청구항 수 : 총 7 항

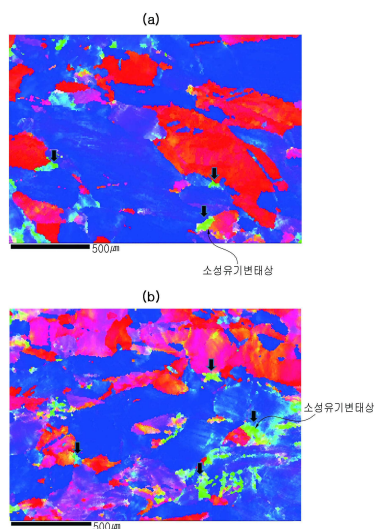
(54) 발명의 명칭 쌍정 및 상변태 변형유기 고엔트로피 강 및 그 제조방법

(57) 요약

쌍정 및 상변태 동시 작동 고엔트로피 강 및 그 제조방법이 제공된다.

본 발명의 고엔트로피 강은, 원자%로, Fe: 35% 초과 80% 이하와, 잔부 Ni: 5% 초과 35% 이하, Mn: 5% 초과 35% 이하, Co: 5% 초과 35% 이하 및 Cr: 5% 초과 35% 이하 중 선택된 3종 이상의 합금원소로 구성하되, 상기 각각의 합금 원소의 함량은 Fe의 함량을 초과하지 않는다.

대표도 - 도4



(52) CPC특허분류

C22C 1/02 (2013.01)
C22C 38/04 (2013.01)
C22C 38/08 (2013.01)
C22C 38/10 (2013.01)
C22C 38/18 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711064848
부처명	과학기술정보통신부
연구관리전문기관	한국연구재단
연구사업명	미래소재디스커버리지원(R&D)
연구과제명	고엔트로피합금의 나노구조 제어 및 복합강화에 의한 성능향상 연구
기 여 율	1/1
주관기관	충남대학교
연구기간	2018.02.01 ~ 2019.01.31

명세서

청구범위

청구항 1

원자%로, Fe: 35% 초과 80% 이하와, 잔부 Ni: 5% 초과 35% 이하, Mn: 5% 초과 35% 이하, Co: 5% 초과 35% 이하 및 Cr: 5% 초과 35% 이하 중 선택된 3종 이상의 합금원소로 구성하되, 상기 각각의 합금 원소의 함량은 Fe의 함량을 초과하지 않는 가공성 및 가공경화 성능이 우수한 고엔트로피 강.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 고엔트로피 강은, 원자%로, C: 0.01~5.0%, N: 0.01~5.0%, B: 0.01~5.0%, Si: 0.01~10%, Cu: 0.01~10%, V: 0.01~10% 및 Al: 0.01~10% 중 1종 이상을 추가로 포함하는 가공성 및 가공경화 성능이 우수한 고엔트로피 강.

청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 고엔트로피 강은 적층결합에너지가 40 mJ/m^2 이하, 원자 크기 차이 $\times$ 합금 조성 % 값이 0.05 이상인 것을 특징으로 하는 가공성 및 가공경화 성능이 우수한 고엔트로피 강.

청구항 4

원자%로, Fe: 35% 초과 80% 이하와, 잔부 Ni: 5% 초과 35% 이하, Mn: 5% 초과 35% 이하, Co: 5% 초과 35% 이하 및 Cr: 5% 초과 35% 이하 중 선택된 3종 이상의 합금원소로 구성하되, 상기 각각의 합금 원소의 함량은 Fe의 함량을 초과하지 않도록 조성된 금속 재료를 준비하는 공정;

상기 준비된 금속 재료를 용융 합금으로 제조하는 공정;

상기 제조된 합금을 850~1250℃의 온도범위에 균질화 열처리한 후, 상온으로 냉각하는 공정; 및

상기 냉각된 합금을 가공한 후, 350~850℃의 온도범위로 0.5~72 시간 동안 유지하는 2차 열처리하는 공정;을 포함하는 가공성 및 가공경화 성능이 우수한 고엔트로피 강 제조방법.

청구항 5

제 4항에 있어서, 상기 고엔트로피 강은, 원자%로, C: 0.01~5.0%, N: 0.01~5.0%, B: 0.01~5.0%, Si: 0.01~10%, Cu: 0.01~10%, V: 0.01~10% 및 Al: 0.01~10% 중 1종 이상을 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 가공성 및 가공경화 성능이 우수한 고엔트로피 강 제조방법.

청구항 6

제 4항에 있어서, 상기 금속 재료를 주조, 아크 용해, 분말 야금법, 용사주조법, 용사코팅법, 분사코팅법 및 3D-printing 법 중 선택된 하나의 방법을 이용하여 용융 합금으로 제조하는 것을 특징으로 하는 가공성 및 가공경화 성능이 우수한 고엔트로피 강 제조방법.

청구항 7

제 4항에 있어서, 상기 가공은 단조, 압출, 압연 및 인발 중 어느 하나의 방인 것을 특징으로 하는 가공성 및 가공경화 성능이 우수한 고엔트로피 강 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은 쌍정 및 상변태 변형유기 소성특성을 나타내는 고엔트로피 강에 관한 것으로, 더욱 자세하게는 쌍정 및 상변태에 의한 twin boundary 나 phase boundary가 전위의 이동을 방해하여 가공경화 속도를 증가시켜 강도와 연성을 동시에 증가시킴으로써 기계적 특성이 더욱 향상된 고엔트로피 강 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0003] 산업 기술수준의 비약적 발전에 따라, 각종 소재에 대한 요구 특성이 단일 금속으로는 해결할 수 없는 복합 기능성 요구에 부응하고자 최근에 새로운 합금 시스템으로 고엔트로피 합금(High Entropy Alloy)으로 지칭된 새로운 종류의 물질들이 제안, 개발되고 있다.

- [0005] 상기 고엔트로피 합금이란 금속간화합물 형성을 통해 자유에너지 감소에 의한 화합물의 형성보다는 여러 원소의 혼합에 의해 배열 엔트로피(Configuration Entropy)의 증가가 커서 전체 자유에너지를 감소시켜, 다성분 합금원소들 간의 금속간화합물이나 비정질 합금을 형성하는 것이 아니라, 여러 합금원소가 혼합된 고용체가 형성되는 합금을 의미한다.

- [0007] 상기 고엔트로피 합금은 비특허문헌 1을 통해 알려지게 되었다. 상기 비특허문헌 1에서, 비정질 합금 또는 복잡한 금속간화합물이 형성될 것으로 예상하고 제조한 다원소 합금 $\text{Fe}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Mn}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Co}_{20}$ 이 예상과 달리 결정질의 FCC(Face Centered Cubic) 고용체로 형성되어 흥미를 불러 일으킨 합금이다. 상기 고 엔트로피 합금은 기존의 합금이 60~90 중량%의 주 합금원소에 다른 합금원소가 첨가되는 것에 비해, 4 내지 5 원계 이상의 합금원소가 비슷한 비율로 혼합됨에도 단상을 이루는 특이한 특성을 가지며, 이는 혼합에 의한 배열 엔트로피가 큰 합금계에서 발견된다.

- [0009] 고엔트로피 합금과 관련된 선행기술로서 특허문헌 1과 특허문헌 2가 있다. 상기 특허문헌 1은 다종 금속성분으로 V, Nb, Ta, Mo, Ti 등의 각 원소를 ± 15 atomic% 이하의 편차로 포함되는 5종 이상의 금속 성분을 함유하며, 첨가된 모든 원소가 주 원소로서 작용하는 합금 시스템으로 면심입방 및/또는 체심입방 구조의 단상 고용체로 구성되는 고경도(hardness) 및 고탄성(modulus)을 구현하는 고 엔트로피 합금을 개시하고 있다. 그러나, 위와 같은 특허문헌 1은 고가의 무거운 합금원소들이 여러 종류 첨가되고, 첨가된 합금원소들 사이의 용융점 차이로 인한 제조공정의 어려움이 있다.

- [0011] 한편, 특허문헌 2는 세라믹 상(대표적으로 텅스텐 카바이드)과 다종 성분 고 엔트로피 합금 분말을 분말 야금공정을 통해 제조된 고경도를 구현하는 고 엔트로피 합금에 관한 것으로서, 면심입방 및/또는 체심입방 구조의 단상 고용체로 구성되어 우수한 기계적 특성을 구현하는 기술이다. 그러나 상기 특허문헌 2는 세라믹계 물질을 사용하여 합금을 제조하는 경우에는 고온의 공정이 필요하기 때문에 제조가 어렵다는 문제가 있다.

- [0013] 상기 특허문헌 1과 특허문헌 2와 같이, 금속이나 세라믹 합금원소들을 이용하는 고엔트로피 합금은 우수한 기계적 물성을 갖기 때문에 금속 분야 신소재로 주목을 받고 있다. 최근에는 고온 기계적 특성과 저온 기계적 특성 등 극한 환경 물성에서도 우수한 특성을 나타내는 것으로 알려지면서 다양한 연구가 계속되고 있다. 그런데 대부분의 연구가 고엔트로피 합금을 형성하기 쉬운 동일 분율(Equiatomic)로 구성된 고엔트로피 합금을 제조하여 기계적 특성 및 물리적 특성을 평가하는 수준에 머물고 있기 때문에, 고엔트로피 합금을 기반으로 보다 향상된

기계적 특성을 얻기 위한 합금 개발에 대한 연구가 미비한 실정이다.

- [0015] 또한 이러한 엔트로피의 증가에 의한 구조 및 기계적 특성의 변화를 기존 비철 재료 및 철강 재료에 적용하는 경우 새로운 특성이 유도되거나 기존 특성이 더욱 향상될 가능성이 큼에도 불구하고, 기존 합금계에 고엔트로피 개념을 적용하여 특성을 개선하는 연구 및 발명이 이루어지지 않고 있는 상황이다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0017] (특허문헌 0001) 미국 공개특허 US 2013/0108502 A1
(특허문헌 0002) 미국 공개특허 US 2009/0074604 A1

비특허문헌

- [0018] (비특허문헌 0001) Matreial Science and Engineering A, Volumes 375-377, July 2004, page 213-218.
(비특허문헌 0002) Matreial Science and Engineering A, Volumes 711, January 2018, page 492-497.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0019] 본 발명의 일측면은 고엔트로피 합금의 configurational entropy에 의한 고용체 기지 형성 개념을 철강재료에 도입하여, 다양한 합금원소의 종류와 함량을 엔트로피가 증가하는 방향으로 설계함으로써 엔트로피의 증가에 의한 취성 금속간화합물의 형성을 억제하여 가공성 및 가공경화 성능이 우수한 고엔트로피 강 및 그 제조방법을 제공함을 목적으로 한다.
- [0020] 구체적으로, 쌍정 및 상변태에 의한 twin boundary 나 phase boundary가 전위의 이동을 방해하여 가공경화 속도를 증가시켜 강도와 연성을 동시에 증가시킴으로써 기계적 특성이 더욱 향상된 고엔트로피 강 및 그 제조방법을 제공함을 목적으로 한다.
- [0022] 한편, 본 발명의 과제는 상술한 내용에 한정하지 않는다. 본 발명의 과제는 본 명세서의 내용 전반으로부터 이해될 수 있을 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가지는 자라면 본 발명의 부가적인 과제를 이해하는데 아무런 어려움이 없을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0024] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명은,
- [0025] 원자%로, Fe: 35% 초과 80% 이하와, 잔부 Ni: 5% 초과 35% 이하, Mn: 5% 초과 35% 이하, Co: 5% 초과 35% 이하 및 Cr: 5% 초과 35% 이하 중 선택된 3종 이상의 합금원소로 구성하되, 상기 각각의 합금 원소의 함량은 Fe의 함량을 초과하지 않는 가공성 및 가공경화 성능이 우수한 고엔트로피 강(steel)에 관한 것이다.
- [0027] 상기 고엔트로피 강은, 원자%로, C: 0.01~5.0%, N: 0.01~5.0%, B: 0.01~5.0%, Si: 0.01~10%, Cu: 0.01~10%, V: 0.01~10% 및 Al: 0.01~10% 중 1종 이상을 추가로 포함할 수 있다.

- [0029] 상기 고엔트로피 강은 적층결합에너지가 40 mJ/m^2 이하, 원자 크기 차이 $\times$ 합금 조성 % 값이 0.05 이상인 것이 바람직하다.
- [0031] 또한 본 발명은,
- [0032] 상기와 같은 조성 성분을 갖는 금속 재료를 준비하는 공정;
- [0033] 상기 준비된 금속 재료를 용융 합금으로 제조하는 공정;
- [0034] 상기 제조된 합금을 $850\sim 1250^\circ\text{C}$ 의 온도범위에 균질화 열처리한 후, 상온으로 냉각하는 공정; 및
- [0035] 상기 냉각된 합금을 가공한 후, $350\sim 850^\circ\text{C}$ 의 온도범위로 0.5~72시간 동안 유지하는 2차 열처리하는 공정;을 포함하는 가공성 및 가공경화 성능이 우수한 고엔트로피 강(steel) 제조방법에 관한 것이다.
- [0037] 상기 금속 재료를 주조, 아크 용해, 분말 야금법, 용사주조법, 용사코팅법, 분사코팅법 및 3D-printing 법 중 선택된 하나의 방법을 이용하여 용융 합금으로 제조할 수 있다.
- [0039] 상기 가공은 단조, 압출, 압연 및 인발 중 어느 하나의 방법일 수 있다.

발명의 효과

- [0041] 상술한 바와 같은 구성의 본 발명에 의하면, 기존 기술과는 달리 적층결합에너지가 낮은 소재는 물론 적층결합에너지가 높은 경우에도 쌍정 유기 소성변형과 가공경화, 그리고 상변태 유기 가공 경화 거동을 유도하여, 동일 분율의 고엔트로피 합금에 비하여 기계적 특성 및 경제성이 우수한 고엔트로피 강을 제공할 수 있다.
- [0042] 또한, 본 발명의 고엔트로피 강은 기계적 특성이 크게 향상되어, 저온에서 우수한 인성과 고강도가 요구되는 해양플랜트, 극한환경 구조 소재로 응용될 수 있다. 그리고 원자 크기 차이 $\times$ 합금 조성% 값을 증가시키면 합금 원소들이 전위와 반응하여 전위 이동 억제 또는 부분 쌍정 전위의 확장을 유도하여 변형 쌍정을 유발시키므로 적층결합에너지가 낮은 소재는 물론 적층결합에너지가 높은 경우에도 쌍정 유기 소성변형 및 가공경화 거동을 나타낼 수 있다. 이에 따라, 상변태 유기 가공 경화를 통한 높은 기계적 특성 때문에 원자력 압력 용기, 피복관, 화력 발전용 터빈 블레이드 등의 고온 소재 등으로 응용될 수 있어 고 엔트로피 합금의 보다 다양한 활용이 가능하다는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0044] 도 1은 본 발명의 고엔트로피 강의 적층결합에너지와 합금조성의 영향에 의한 쌍정 유기 합금설계 개념도를 나타낸 그림이다.
- 도 2는 본 발명의 제조방법의 개략적인 순서를 나타내는 공정순서도이다.
- 도 3은 본 발명의 실시예 중 발명에 1의 미세조직을 관찰한 사진이다.
- 도 4은 본 발명의 실시예 중 발명에 6의 미세조직을 관찰한 사진으로, (a)는 인장시험 시 변형율이 20%일때, (b)는 변형율이 40%일때의 미세조직을 나타낸다.
- 도 5는 본 발명의 실시예 중 발명에 1의 시편에 대한 XRD 분석 그래프로써, (a)는 연신 가공 전, (b)는 연신 가공 후 XRD 분석 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0045] 본 발명의 발명자들은 최근 자원 한계에 따른 원자재의 가격 상승, 온실가스 관련 등 엄격해지는 환경문제 등의 문제점들을 해결하기 위하여 고강도와 고연성의 기계적 특성을 나타내는 새로운 소재개발에 대한 연구를 행하였

다. 그 결과 고엔트로피 합금의 개념을 철강재료에 도입하여, 다양한 합금원소의 종류와 함량을 엔트로피가 증가하는 방향으로 설계함으로써 엔트로피의 증가에 의한 취성 금속간화합물의 형성을 억제하여 가공성 및 가공경화 성능이 우수한 고엔트로피 Steel을 제공할 수 있음을 확인하고 본 발명을 제시하는 것이다. 즉, 본 발명은 쌍정 및 상변태에 의한 twin boundary 나 phase boundary가 전위의 이동을 방해하여 가공경화 속도를 증가시켜 일반 고엔트로피 합금에 비하여 우수한 강도와 연성을 구현할 수 있는 고엔트로피 강을 제공함을 특징으로 한다.

- [0046] 따라서 본 발명은 원자%로, Fe: 35% 초과 80% 이하와, 잔부 Ni: 5% 초과 35% 이하, Mn: 5% 초과 35% 이하, Co: 5% 초과 35% 이하 및 Cr: 5% 초과 35% 이하 중 선택된 3종 이상의 합금원소로 구성되되, 상기 각각의 합금 원소의 함량은 Fe의 함량을 초과하지 않는 가공성 및 가공경화 성능이 우수한 고엔트로피 강에 관한 것이다.
- [0048] 이하, 본 발명의 고엔트로피 강(steel)을 상세히 설명한다. 먼저, 본 발명의 고엔트로피 강의 조성 및 그 함량 제한사유를 상세히 설명한다.
- [0049] 본 발명의 고엔트로피 강은, 원자%로, Fe: 35% 초과 80% 이하와, 잔부 Ni: 5% 초과 35% 이하, Mn: 5% 초과 35% 이하, Co: 5% 초과 35% 이하 및 Cr: 5% 초과 35% 이하 중 선택된 3종 이상의 합금원소를 포함하여 이루어지되, 상기 각각의 합금 원소는 Fe의 함량을 초과하지 않는다.
- [0050] 상기 Fe, Ni, Mn, Co 및 Cr은 고엔트로피 합금을 구성하는 원소로서, 4주기 전이원소 그룹이며, 원자반경의 차이 등이 작아 고용체 등을 이루기 적합한 원소이다. 상기 Mn와 Ni는 면심입방(FCC) 고용체를 촉진하는 원소이며, Co는 조직의 미세화, Cr은 내식성을 향상시킨다.
- [0051] 상기 원소 중 Fe 함량이 35% 초과 80% 이하인 이유는 가능한 한 엔트로피를 극대화시키되, 기지가 강(Steel)의 특성을 갖도록 Fe의 성분이 다른 각각의 구성원소보다 높게 하기 위함이다.
- [0052] Ni 함량이 5% 초과 35% 이하인 이유는 엔트로피를 극대화시키되, 기지가 FCC의 특성을 갖도록 하기 위함이며, Mn 함량이 5% 초과 35% 이하인 이유는 엔트로피를 극대화시키되, 기지의 적층결합에너지를 낮추고 FCC의 특성을 갖도록 하기 위함이며, Co 함량이 5% 초과 35% 이하인 이유는 엔트로피를 극대화시키되, 조직의 미세화 및 상변태 유기를 최적화하기 위함이며, Cr 함량이 5% 초과 35% 이하인 이유는 엔트로피를 극대화시키되, 내식성을 최적화하기 위함이다.
- [0053] 상술한 바와 같이, 본 발명의 고엔트로피 강은 Co, Cr, Fe, Mn, Ni의 5종 합금 원소를 선택하여 포함하는 기존 고엔트로피 합금과는 달리, Fe를 필수적으로 함유하고 잔여 4종의 원소들 중 3종 이상을 포함하되, Fe의 함량이 첨가된 다른 구성원소 함량보다 크도록 이루어져 있다. 따라서 원자 크기 차이×합금 조성% 값을 증가시키면 합금 원소들이 전위와 반응하여 전위이동 억제 또는 부분 쌍정전위의 확장을 유도하여 변형쌍정을 유발시키므로, 적층결합에너지가 낮은 소재는 물론 적층결합에너지가 높은 경우에도 쌍정 유기 소성변형 및 가공경화 거동을 나타낼 수 있다.
- [0055] 또한 본 발명의 고엔트로피 강은, 원자%로, C: 0.01~5.0%, N: 0.01~5.0%, B: 0.01~5.0%, Si: 0.01~10%, Cu: 0.01~10%, V: 0.01~10% 및 Al: 0.01~10% 중 1종 이상을 추가로 포함할 수 있다.
- [0056] 상기 C, N 및 B는 침입형 원소로서, 그리고 Si, Cu, V, Al은 치환형원소로서 전위 또는 쌍정부분전위와 반응하여 쌍정 및 상변태를 유도하여 twin boundary 나 phase boundary가 전위의 이동을 방해하여 소재의 가공경화 속도를 증가시킨다.
- [0057] 본 발명에서 상기 C, N 과 B의 함량을 각각 0.01~5%로 제한하는 것은, 이들 원소들의 함량이 0.01% 미만으로 너무 적은 경우에는 전위와의 반응능력이 너무 작고, 5%를 초과하는 경우에는 격자뒤틀림이 심하고 고용한도를 벗어나 기지를 취화시키며, 전위와의 반응 효율성이 감소하기 때문이다.
- [0058] 상기 Si, Cu, V 및 Al은 고엔트로피 강의 기지를 이루는 주원소인 Fe, Cr, Ni, Mn 및 Co와 원자 반경의 차이가 크고, 원자가 등의 차이가 커서, 전위에 segregation 된다. 따라서 전위의 이동 및 부분전위의 결합을 방해하여 쌍정 및 상변태를 유도하며, 이에 따라 twin boundary 나 phase boundary가 전위의 이동을 방해하여 가공경화 속도를 증가시킨다.
- [0059] 본 발명에서 상기 Si, Cu, V 및 Al 의 함량을 각각 0.01~10%로 하는 것은 0.01% 미만에서는 전위와의

segregation 및 반응 효과가 너무 작은 반면, 10%를 초과하게 되면, 5%를 초과하는 경우에는 격자뒤틀림이 심하고 고용한도를 벗어나 기지를 취화시키며, 전위와의 반응 효율성이 감소하기 때문이다.

[0060] 상술한 바와 같이, 본 발명의 고엔트로피 강은 Fe 35% 초과 80% 이하, 그리고 Ni, Mn, Co, Cr 중 1종 이상을 포함하는 성분을 기본 성분계로 하고, 여기에, 강도 또는 가공성 증진을 위하여 C, N, B, Si, Cu, V 및 Al 중 선택된 1종 이상의 첨가원소를 포함할 수 있다. 이들 첨가 원소들은 전위에 segregation 되어 완전 전위 또는 쌍정 부분전위의 이동을 방해/억제하여 변형쌍정을 유도하며, 적층결함에너지(Stacking fault energy, SFE)가 낮은 경우 뿐만 아니라 첨가원소의 atomic size misfit가 큰 경우에도 변형쌍정이 활성화 되어 가공경화 및 쌍정유기 소성변형 거동이 효과적으로 일어날 수 있다.

[0062] 이하, 본 발명 고엔트로피 강의 가공경화 및 이에 따른 강도 및 연성증가 기구를 설명한다.

[0063] 도 1은 본 발명인 고엔트로피 강의 적층결함에너지와 합금조성의 영향에 의한 쌍정유기 합금설계 개념도를 나타낸 것이다.

[0064] 도 1에서 보는 바와 같이 높은 적층결함에너지 영역에서는 Wavy 슬립을 나타내며, 원자크기 차이×합금 조성% 값이 증가함에 따라 합금 원소들이 전위와 반응하여 전위 이동 억제 또는 부분 쌍정전위의 확장을 유도하여 변형 쌍정을 유발시키므로 적층결함에너지가 낮은 소재는 물론 적층결함에너지가 높은 경우에도 Wavy 슬립 영역에서 Planar 슬립 영역 및 TWIP 영역으로 변화하게 된다. 이와 같이 적층결함에너지가 낮아진 고엔트로피 합금은 쌍정 및 상변태에 의한 twin boundary 나 phase boundary가 전위의 이동을 방해하여 가공경화 속도를 증가시켜, 고엔트로피 합금에 비하여 우수한 강도와 연성을 나타낼 수 있다.

[0065] 본 발명에서 바람직하게는, 적층결함에너지가 40 mJ/m^2 이하, 원자 크기 차이× 합금 조성 % 값이 0.05 이상일때 전술한 바와 같은 가공경화 기구를 통하여 우수한 강도와 연성을 나타내는 고엔트로피강을 제공할 수 있다.

[0067] 다음으로, 본 발명의 고엔트로피 강의 제조방법에 대해 상세히 설명한다.

[0068] 본 발명의 고엔트로피 강 제조방법은, 상기와 같은 조성 성분을 갖는 금속 재료를 준비하는 공정; 상기 준비된 금속 재료를 용융 합금으로 제조하는 공정; 상기 제조된 합금을 850~1250℃의 온도범위에 균질화 열처리한 후, 상온으로 냉각하는 공정; 및 상기 냉각된 합금을 가공한 후, 350~850℃의 온도범위로 0.5~72시간 동안 유지하는 2차 열처리하는 공정;을 포함한다.

[0070] 도 2는 본 발명의 제조방법의 개략적인 순서를 나타내는 공정순서도이다.

[0071] 도 2에 나타난 바와 같이, 본 발명에서는 먼저, 원자%로, Fe: 35% 초과 80% 이하와, 잔부 Ni: 5% 초과 35% 이하, Mn: 5% 초과 35% 이하, Co: 5% 초과 35% 이하 및 Cr: 5% 초과 35% 이하 중 선택된 3종 이상의 합금원소로 구성하되, 상기 각각의 합금 원소의 함량은 Fe의 함량을 초과하지 않는 금속 재료를 준비한다.

[0072] 본 발명에서는 상기 금속 재료는 원자%로, C: 0.01~5.0%, N: 0.01~5.0%, B: 0.01~5.0%, Si: 0.01~10%, Cu: 0.01~10%, V: 0.01~10% 및 Al: 0.01~10% 중 1종 이상을 추가로 포함할 수 있다.

[0074] 상기 용융과정은 제조된 금속 재료를 합금화하기 위한 것으로서, 본 발명에서는 그 방법에 대해 특별히 한정하지 않으며, 본 발명이 속하는 기술분야에 통상 행해지는 방법에 의한다. 예를 들어, 주조, 아크 용해, 분말 야금법, 용사주조법, 용사코팅법, 분사코팅법, 3D-printing 법 등을 통해서 상기 합금으로 제조한다.

[0076] 다음으로, 상기 제조된 합금을 균질화 열처리한다. 고엔트로피 강은 다양한 원소가 혼합되어 있으므로, 충분한 확산을 유도하기 위해서 균질화 열처리를 행한다. 상기 균질화 열처리는 850~1250℃의 온도범위에서 1~48시간 유지하는 것이 바람직하다.

[0077] 이어, 상기 균질화 열처리된 합금을 상온으로 냉각된다. 본 발명에서는 상기 냉각 방식에 특별히 한정하기 않으므로, 수냉, 유냉, 공냉 등의 다양한 방식을 이용할 수 있다. 상기 냉각 과정을 통해 미세조직에서 기지조직에

고용되지 않는 일부 금속성분들이 균일하게 분포될 수 있다.

[0079] 그리고 본 발명에서는 상기 냉각된 합금을 가공한다, 본 발명에서는 이러한 가공방법으로 단조, 압출, 압연, 인발 등의 방법을 이용할 수 있다. 이러한 가공으로 냉각된 합금 소재 내부에 다양한 변형 결함들이 도입될 수 있다.

[0080] 후속하여, 본 발명은 상기 냉각된 합금을 350~850℃의 온도범위로 0.5~72 시간 동안 유지하는 2차 열처리를 행한다. 이러한 2차 열처리 공정은 쌍정, 상변태에 의한 다양한 형상의 상변태 석출물들을 기지에 골고루 석출시키기 위한 공정으로서, 단상의 고용체 기지조직에 쌍정, 상변태에 의한 다양한 형상의 상변태 석출물이 동시에 존재하는 미세조직을 제조할 수 있다.

[0081] 이어, 본 발명에서 상기 2차 열처리된 강 합금을 상온으로 냉각하며, 이때 수냉, 유냉, 공냉, 노냉 등의 다양한 냉각방식을 이용할 수 있다.

[0083] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 상세히 설명한다.

[0084] (실시예)

[0085] 먼저, 하기 표 1과 같이 비교예 1 내지 2, 발명예 1 내지 14의 고엔트로피 강을 제조하였다.

[0086] 구체적으로, 하기 표 1의 조성(원자%)을 갖는 금속 재료를 준비하고, 이를 진공 분위기에서 아크 용해(Arc Melting)하여 합금을 제조하였다. 이후, 1050℃에서 24시간 균질화 열처리를 수행한 후 상온으로 냉각하였다. 이어, 냉각된 합금을 압연 가공 후 850℃에서 10분간 2차 열처리를 행하여 결정립미세화를 촉진한후, 상온으로 냉각하여 최종 고엔트로피 강을 제조하였다.

[0088] 한편, 상기와 같이 제조된 고엔트로피 강에 대해서는 1mm 두께의 판재 만들어, 인장시험을 수행하여 그 기계적 물성을 평가하여 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다. 그리고 원자 크기 차이×합금 조성 %값, 적층결함에너지를 측정하여 이를 표 1에 또한 나타내었다.

표 1

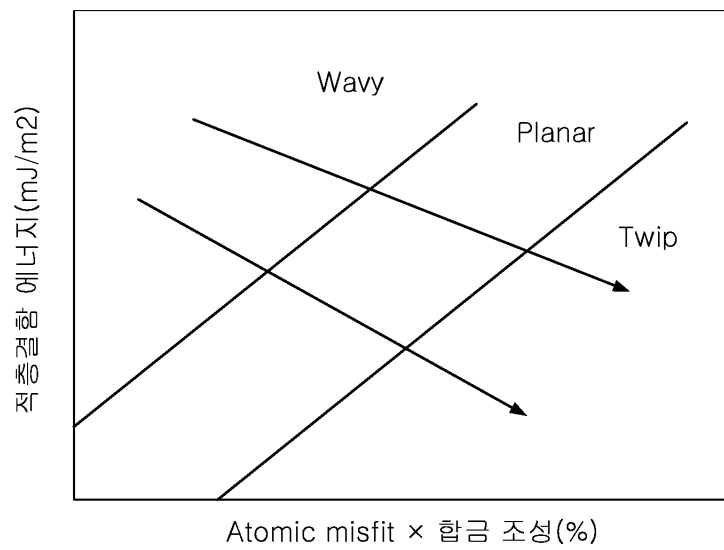
구분	합금	적층결함에너지 (mJ/m^2)	원자크기차이x 합금%	인장강도 (MPa)	항복강도 (MPa)	연신율 (%)
비교예 1	$\text{Co}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Mn}_{20}\text{Ni}_{20}$	35	N.A.	496	336	68
비교예 2	$\text{Co}_{25}\text{Ni}_{25}\text{Fe}_{25}\text{Mn}_{25}$	33	N.A.	784	532	60
발명예 1	$\text{Fe}_{60}\text{Cr}_{18.8}\text{Ni}_{10}\text{Co}_{10}\text{C}_{1.2}$	38	0.1908	1000	570	59
발명예 2	$\text{Fe}_{60}\text{Cr}_{18.8}\text{Ni}_{10}\text{Mn}_{10}\text{N}_{1.2}$	36	0.1932	1040	630	63
발명예 3	$\text{Fe}_{60}\text{Cr}_{10}\text{Co}_{18.8}\text{Mn}_{10}\text{B}_{1.2}$	35	0.1352	896	492	48
발명예 4	$\text{Fe}_{60}\text{Co}_{15}\text{Ni}_{10}\text{Mn}_{10}\text{Cu}_5$	34	0.5280	1152	672	69
발명예 5	$\text{Fe}_{60}\text{Cr}_{15}\text{Ni}_{10}\text{Co}_{10}\text{Si}_5$	33	0.3515	1032	612	60
발명예 6	$\text{Fe}_{60}\text{Cr}_{15}\text{Ni}_{10}\text{Mn}_{10}\text{Al}_5$	36	0.3235	1096	636	62
발명예 7	$\text{Fe}_{60}\text{Cr}_{15}\text{Ni}_{10}\text{Co}_{10}\text{Al}_{4.5}\text{N}_{0.5}$	35	0.3190	1080	696	68
발명예 8	$\text{Fe}_{60}\text{Cr}_{15}\text{Co}_{10}\text{Mn}_{10}\text{Cu}_{4.5}\text{C}_{0.5}$	34	0.4880	1128	738	70
발명예 9	$\text{Fe}_{60}\text{Co}_{15}\text{Ni}_{10}\text{Mn}_{10}\text{Si}_{4.5}\text{B}_{0.5}$	33	0.3195	1072	609	65
발명예 10	$\text{Fe}_{60}\text{Cr}_{15}\text{Ni}_{10}\text{Mn}_{10}\text{N}_{0.5}\text{C}_{0.5}$	34	0.4110	1100	642	67
발명예 11	$\text{Fe}_{60}\text{Cr}_{15}\text{Mn}_{10}\text{Co}_{10}\text{V}_5$	38	0.3215	1128	657	69
발명예 12	$\text{Fe}_{60}\text{Cr}_{20}\text{Ni}_{10}\text{Co}_{10}$	36	0.0694	1032	627	65

발명예 13	$\text{Fe}_{60}\text{Cr}_{20}\text{Mn}_{10}\text{Co}_{10}$	37	0.0842	1000	597	63
발명예 14	$\text{Fe}_{60}\text{Mn}_{20}\text{Ni}_{10}\text{Co}_{10}$	35	0.0687	1016	588	59

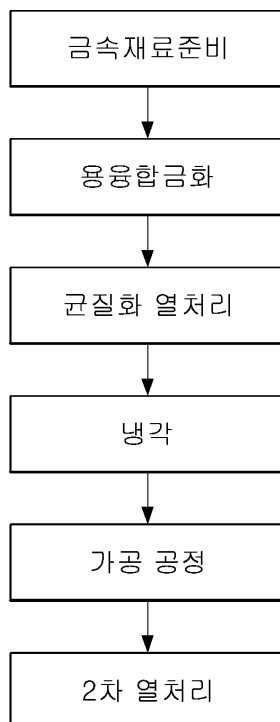
- [0091] 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 본 발명의 조성을 만족하고, 단상의 고용체 기지조직에 쌍정, 상변태에 의한 다양한 형상의 상변태 석출물이 동시에 존재하는 발명예 1 내지 14의 경우에는 비교예에 비해 우수한 강도와 연성을 균형있게 확보할 수 있는 것을 확인할 수 있다. 구체적으로, 비교예 1 내지 2과 비교하여, 본 발명예의 고엔트로피 강은 단상의 고용체 기지조직에 변형시 기지 내에 쌍정 및 상변태에 의한 twin boundary 나 phase boundary가 전위의 이동을 방해하여 가공경화 속도를 증가시켜, 기존 고엔트로피 합금에 비하여 우수한 강도와 연성을 확보할 수 있음을 확인할 수 있다.
- [0093] 한편 도 3은 본 발명의 실시예 중 발명예 1의 미세조직을 관찰한 사진이다. 도 3에 나타난 바와 같이, 기지 내에 변형쌍정이 형성되어 있음을 확인할 수 있다.
- [0094] 또한 도 4은 본 발명의 실시예 중 발명예 6의 미세조직을 관찰한 사진으로, (a)는 인장시험시 변형율이 20%일때, (b)는 변형율이 40%일때의 미세조직을 나타낸다. 도 4로 알 수 있는 바와 같이, 변형 유기 상변태에 의한 제2상을 확인할 수 있으며, 변형량이 증가할수록 제2상도 증가하고 있음을 알 수 있다.
- [0095] 도 5는 본 발명의 실시예 중 발명예 1의 시편에 대한 XRD 분석 그래프로서, (a)는 연신 가공 전, (b)는 연신 가공 후 XRD 분석 그래프이다. 상기 도 5에 나타난 바와 같이, 발명예 1은 연신 가공 전에는 단상의 면심입방구조의 기지조직을 가지나, 연신 가공 후에는 XRD 데이터 상에서 BCC와 HCP 피크가 관찰됨으로서, 상변태에 의한 제2상이 존재하는 것을 확인할 수 있다.
- [0097] 이상에서 설명한 바와 같이, 본 발명의 상세한 설명에서는 본 발명의 바람직한 실시 예에 관하여 설명하였으나 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 본 발명의 범주에서 벗어나지 않는 한도 내에서 여러 가지 변형이 가능함은 물론이다. 따라서 본 발명의 권리 범위는 설명된 실시 예에 국한되어 정해져서는 안 되며, 후술하는 청구범위뿐만 아니라, 이와 균등한 것들에 의해 정해져야 한다.

도면

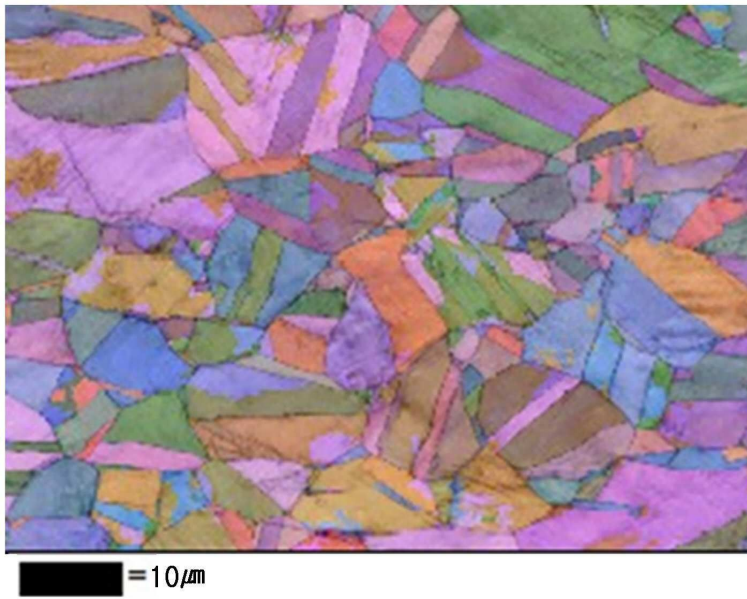
도면1



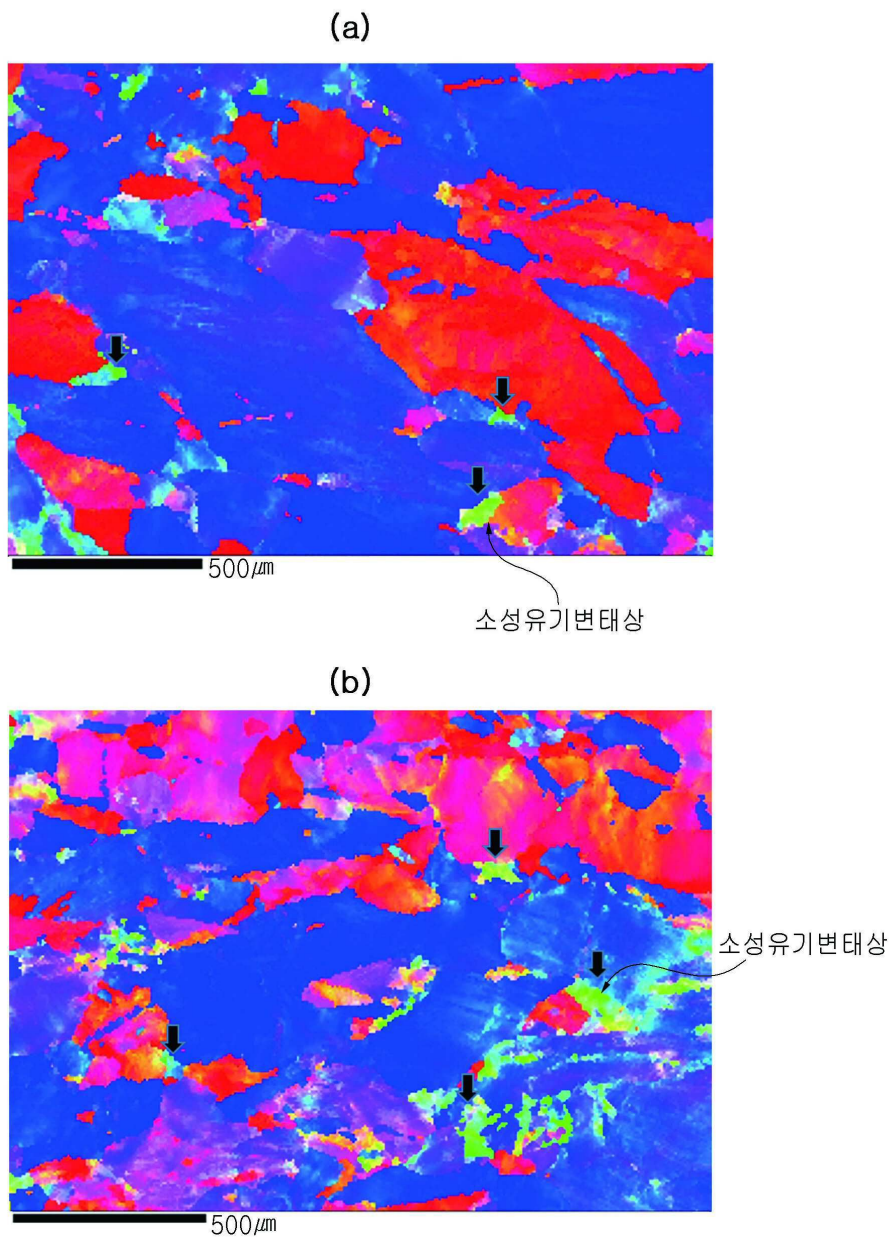
도면2



도면3



도면4



도면5

