(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0060830
(43) 공개일자 2020년06월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C22C 30/00 (2006.01) *C21D 1/78* (2006.01)
C22C 1/02 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C22C 30/00 (2013.01)
C21D 1/78 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0145887
(22) 출원일자 2018년11월23일
심사청구일자 2018년11월23일

(71) 출원인
한국기계연구원
대전광역시 유성구 가정북로 156 (장동)
(72) 발명자
임가람
경상남도 창원시 성산구 원이대로878번길 9, 102동 1005호(가음동, 창원가음한화꿈에그린)
나영상
경상남도 창원시 성산구 대암로 253, 103동1303호(성주동,프리빌리지아파트)
원종우
경상남도 창원시 성산구 원이대로878번길 9, 106동 2605호(가음동, 창원가음한화꿈에그린)
(74) 대리인
특허법인(유한) 대아

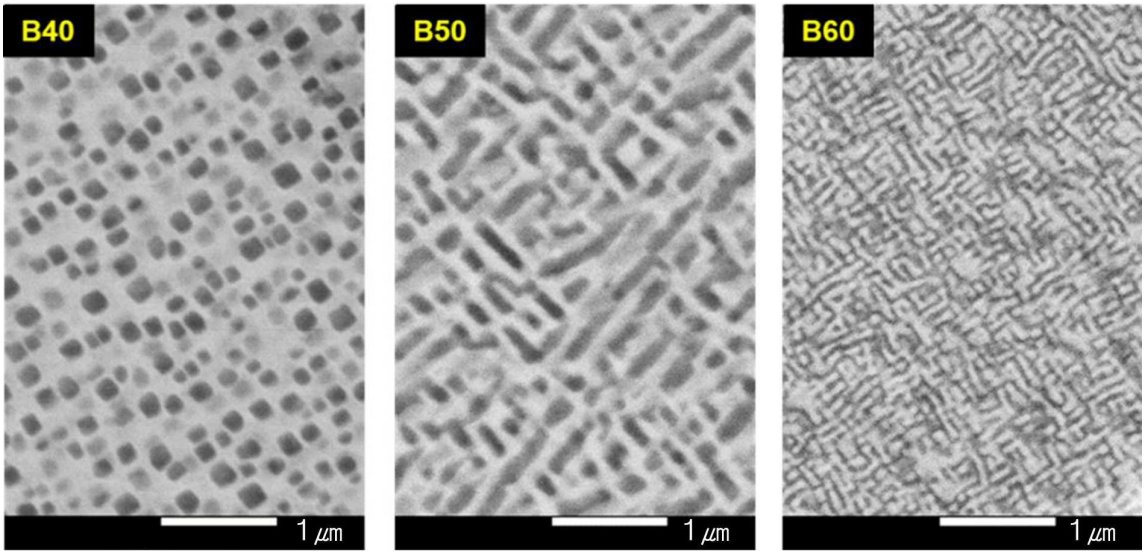
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 **하이엔트로피 합금 및 그 제조 방법**

(57) 요 약

본 발명은 고강도와 함께 고내식성을 갖는 하이엔트로피 합금에 관한 것으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 Al-Co-Cr-Fe-Ni 5 원계 하이엔트로피 합금은 기지로써 BCC 상과 제2 상으로써 규칙상(ordered phase)인 B2 상을 포함하고, 상기 B2 상의 부피 분율이 30 내지 50 %이고, 수지상 영역 및 수지상간 영역으로 이루어진 주조 조직을 포함하지 않는 미세조직을 가지는 것을 특징으로 한다.

대 표 도 - 도8



(52) CPC특허분류
C22C 1/02 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711065852
부처명 과학기술정보통신부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 미래소재디스커버리사업
연구과제명 극한 환경용 다기능 고엔트로피합금 대용량 제조 공정 및 산업화 관련 기술 개발
기 여 율 20/100
주관기관 한국기계연구원부설 재료연구소
연구기간 2018.02.01 ~ 2019.01.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 PNK5610
부처명 과학기술정보통신부
연구관리전문기관 국가과학기술연구회
연구사업명 재료연구소운영비지원사업
연구과제명 고온용 경량 고엔트로피합금 개발(1/3A)
기 여 율 80/100
주관기관 한국기계연구원부설 재료연구소
연구기간 2018.01.01 ~ 2018.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

기지로써 BCC 상과 제2 상으로써 규칙상(ordered phase)인 B2 상을 포함하고,

상기 B2 상의 부피 분율이 30 내지 50 %이고,

수지상 영역 및 수지상간 영역으로 이루어진 주조 조직을 포함하지 않는 미세조직을 가지는 것을 특징으로 하는,

Al-Co-Cr-Fe-Ni 5 원계 하이엔트로피 합금.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 합금은 Al: 9~16 at.%, Co: 20.8~21.1 at.%, Cr: 23~32 at.%, Fe: 22~26 at.%, Ni: 11~18 at.%의 조성범위를 가지는,

Al-Co-Cr-Fe-Ni 5 원계 하이엔트로피 합금.

청구항 3

Al-Co-Cr-Fe-Ni 5 원계 하이엔트로피 합금을 용해하는 단계,

상기 용해된 상기 합금을 균질화 열처리하는 단계,

를 포함하는 Al-Co-Cr-Fe-Ni 5 원계 하이엔트로피 합금의 제조 방법.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 합금은 Al: 9~16 at.%, Co: 20.8~21.1 at.%, Cr: 23~32 at.%, Fe: 22~26 at.%, Ni: 11~18 at.%의 조성범위를 가지는,

Al-Co-Cr-Fe-Ni 5 원계 하이엔트로피 합금의 제조 방법.

청구항 5

제3항에 있어서,

상기 균질화 열처리는 1100~1350℃에서 4~10시간 동안 유지된 후 수냉되는,

Al-Co-Cr-Fe-Ni 5 원계 하이엔트로피 합금의 제조 방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 균질화 열처리 후 상기 합금은,

기지로써 BCC 상과 제2 상으로써 규칙상(ordered phase)인 B2 상을 포함하고,

상기 B2 상의 부피 분율이 30 내지 50 %이고,

수지상 영역 및 수지상간 영역으로 이루어진 주조 조직을 포함하지 않는 미세조직을 가지는 것을 특징으로 하는,

Al-Co-Cr-Fe-Ni 5 원계 하이엔트로피 합금의 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 고강도와 함께 고내식성을 갖는 하이엔트로피 합금과 상기 하이엔트로피 합금의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 하이엔트로피 합금(High Entropy Alloy, HEA)은 4종 이상의 원소를 주원소로 하는 합금으로, 중간 조성에서도 취성을 가지지 않는 합금이다. 하이엔트로피 합금은 통상 정육면체의 각 면의 중심에 입자가 오도록 입자들이 배열하는 결정 구조인 면심입방격자(Face Centered Cubic, FCC)를 기지로 가지거나 또는 정육면체의 꼭짓점과 가운데에 입자가 배위되어 있는 공간 구조인 체심입방격자(Body Centered Cubic, BCC)를 기지로 포함한다.

[0003] 하이엔트로피 합금은 혼합 엔탈피 보다 엔트로피 효과가 극대화된 특징을 가지는데, 구체적으로 면심입방격자 또는 체심입방격자의 단상을 안정화시키고, 미세조직의 자유도를 상승시키며, 격자 변형이 커서 고용강화 효과가 크다. 또한, 확산이 어려워 성장이 억제된 석출상을 형성할 수 있으며, 미세조직의 다양성 및 안정성을 증가시키는 특징이 있다.

[0004] 관련된 배경기술로는 Ultra-microscopy, 132 (2015) 212-215 문헌이 있으며, 상기 문헌에는 Al-Co-Cr-Fe-Ni 5 원계 하이엔트로피 합금이 개시되어 있다. 하지만 상기 문헌에 개시된 5 원계 하이엔트로피 합금은 높은 기계적 강도를 가짐에도 불구하고 미세조직의 불균일성으로 인해 내부식성이 우수하지 못하다는 단점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명의 목적은 Al-Co-Cr-Fe-Ni 5 원계 하이엔트로피 합금의 성분 및 조성범위와 미세조직을 제어함으로써 불균일한 주조 조직을 파괴하여 균일한 미세조직을 가지는 하이엔트로피 합금을 제공하는 것이다.

[0006] 본 발명의 다른 목적은 Al-Co-Cr-Fe-Ni 5 원계 하이엔트로피 합금의 성분 및 조성범위와 미세조직을 제어함으로써 기지 및 제2상의 부피 분율을 제어한 하이엔트로피 합금을 제공하는 것이다.

[0007] 본 발명의 또 다른 목적은 Al-Co-Cr-Fe-Ni 5 원계 하이엔트로피 합금의 제어된 미세조직을 통해 내부식성 특성 및/또는 기계적 특성을 향상시킨 하이엔트로피 합금을 제공하는 것이다.

[0008] 더 나아가 본 발명의 또 다른 목적은 Al-Co-Cr-Fe-Ni 5 원계 하이엔트로피 합금의 미세조직을 제어할 수 있는 제조 방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기의 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 실시예에 따른 Al-Co-Cr-Fe-Ni 5 원계 하이엔트로피 합금은 기지로써 BCC 상과 제2 상으로써 규칙상(ordered phase)인 B2 상을 포함하고, 상기 B2 상의 부피 분율이 30 내지 50 %이고, 수지상 영역 및 수지상간 영역으로 이루어진 주조 조직을 포함하지 않는 미세조직을 가지는 것을 특징으로 한다.

[0010] 바람직하게는, 상기 합금은 Al: 9~16 at.%, Co: 20.8~21.1 at.%, Cr: 23~32 at.%, Fe: 22~26 at.%, Ni: 11~18 at.%의 조성범위를 가지는, Al-Co-Cr-Fe-Ni 5 원계 하이엔트로피 합금이다.

[0011] 상기의 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 실시예에 따른 Al-Co-Cr-Fe-Ni 5 원계 하이엔트로피 합금의 제조 방법은 Al-Co-Cr-Fe-Ni 5 원계 하이엔트로피 합금을 용해하는 단계, 상기 용해된 상기 합금을 균질화 열처리하는

단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0012] 바람직하게는, 상기 합금은 Al: 9~16 at.%, Co: 20.8~21.1 at.%, Cr: 23~32 at.%, Fe: 22~26 at.%, Ni: 11~18 at.%의 조성범위를 가지는, Al-Co-Cr-Fe-Ni 5 원계 하이엔트로피 합금의 제조 방법이다.

[0013] 바람직하게는, 상기 균질화 열처리는 1100~1350℃에서 4~10시간 동안 유지된 후 수냉되는, Al-Co-Cr-Fe-Ni 5 원계 하이엔트로피 합금의 제조 방법이다.

[0014] 이 때, 상기 균질화 열처리 후 상기 합금은, 기지로써 BCC 상과 제2 상으로써 규칙상(ordered phase)인 B2 상을 포함하고, 상기 B2 상의 부피 분율이 30 내지 50 %이고, 수지상 영역 및 수지상간 영역으로 이루어진 주조 조직을 포함하지 않는 미세조직을 가지는 것을 특징으로 하는, Al-Co-Cr-Fe-Ni 5 원계 하이엔트로피 합금의 제조 방법이다.

발명의 효과

[0015] 본 발명에 의하면 Al-Co-Cr-Fe-Ni 5 원계 하이엔트로피 합금의 미세조직을 제어함으로써 거시 편석이 없고, 불균일한 주조 조직을 파괴하여 그로 인해 균일한 미세조직을 가지는 하이엔트로피 합금을 제공할 수 있는 장점이 있다.

[0016] 또한, 본 발명에 의하면 Al-Co-Cr-Fe-Ni 5 원계 하이엔트로피 합금의 성분 및 조성범위와 미세조직을 제어함으로써 기지 및 제2상의 부피 분율을 제어한 하이엔트로피 합금을 제공할 수 있는 장점이 있다.

[0017] 또한, 본 발명에 의하면 상기 미세조직의 제어를 통해 Al-Co-Cr-Fe-Ni 5 원계 하이엔트로피 합금의 내부식성 특성 및/또는 기계적 특성을 향상시킬 수 있는 장점이 있다.

[0018] 한편, 본 발명에 의하면 내부식성 특성 및/또는 기계적 특성이 향상된 Al-Co-Cr-Fe-Ni 5 원계 하이엔트로피 합금의 제조 방법을 제공할 수 있다.

[0019] 상술한 효과와 더불어 본 발명의 구체적인 효과는 이하 발명을 실시하기 위한 구체적인 사항을 설명하면서 함께 기술한다.

도면의 간단한 설명

[0020] 도 1은 종래의 Al-Co-Cr-Fe-Ni 5 원계 하이엔트로피 합금의 주조 조직(as-cast) 미세조직 사진이다.

도 2는 상기 도 1의 주조 조직을 보다 자세히 전자 현미경으로 관찰한 사진이다.

도 3은 상기 도 2의 주조 조직의 결정학적 정보를 나타내는 투과 전자 현미경의 회절 패턴 (Selected Area Diffraction Pattern, SADP)이다.

도 4는 도2의 주조 조직을 미세조직으로 가지는 Al-Co-Cr-Fe-Ni 5 원계 하이엔트로피 합금에서 갈바닉 부식이 일어나는 메커니즘을 도시한다.

도 5는 각각 주조 조직을 갖는 Al-Co-Cr-Fe-Ni 5 원계 하이엔트로피 합금(a)과 코팅된 Al-Co-Cr-Fe-Ni 5 원계 하이엔트로피 합금(b)의 부식실험 후 미세조직을 관찰한 전자 현미경 사진이다.

도 6은 주조된 Al-Co-Cr-Fe-Ni 5 원계 하이엔트로피 합금과 코팅된 Al-Co-Cr-Fe-Ni 5 원계 하이엔트로피 합금의 부식 특성을 나타낸 도면이다.

도 7은 본 발명의 실시예에 따른 주조 후 주조 조직을 가지는 합금의 미세조직의 전자현미경 사진이다.

도 8은 균질화 처리 후 B2 상의 분율이 40~60 부피 %를 가지는 본 발명의 실시예에 따른 Al-Co-Cr-Fe-Ni 5 원계 하이엔트로피 합금의 미세조직을 나타내는 전자현미경 사진이다.

도 9는 본 발명의 실시예의 as-cast Al-Co-Cr-Fe-Ni 5 원계 하이엔트로피 합금에서 B2 상의 부피 분율에 따른 비커스 경도 변화를 나타낸다.

도 10은 본 발명의 실시예의 as-cast Al-Co-Cr-Fe-Ni 5 원계 하이엔트로피 합금에서 B2 상의 부피 분율에 따른 압축 시험의 결과를 나타낸다.

도 11은 본 발명의 실시예의 B2 상을 40% 포함하고 균질화된 Al-Co-Cr-Fe-Ni 5 원계 하이엔트로피 합금의 압축 시험의 결과를 나타낸다.

도 12는 본 발명의 실시예의 B2 상을 40% 포함하고 균질화된 Al-Co-Cr-Fe-Ni 5 원계 하이엔트로피 합금의 동전위 분극 시험의 결과를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 이하, 도면을 참조하여 본 발명의 실시예에 대하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

[0022] 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 동일 또는 유사한 구성요소에 대해서는 동일한 참조 부호를 붙이도록 한다. 또한, 본 발명의 일부 실시예들을 예시적인 도면을 참조하여 상세하게 설명한다. 각 도면의 구성요소들에 참조부호를 부가함에 있어서, 동일한 구성요소들에 대해서는 비록 다른 도면상에 표시되더라도 가능한 한 동일한 부호를 가질 수 있다. 또한, 본 발명을 설명함에 있어, 관련된 공지 구성 또는 기능에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명은 생략할 수 있다.

[0023] 본 발명의 구성 요소를 설명하는 데 있어서, 제 1, 제 2, A, B, (a), (b) 등의 용어를 사용할 수 있다. 이러한 용어는 그 구성 요소를 다른 구성요소와 구별하기 위한 것일 뿐, 그 용어에 의해 해당 구성 요소의 본질, 차례, 순서 또는 개수 등이 한정되지 않는다. 어떤 구성 요소가 다른 구성요소에 "연결", "결합" 또는 "접속"된다고 기재된 경우, 그 구성 요소는 그 다른 구성요소에 직접적으로 연결되거나 또는 접속될 수 있지만, 각 구성 요소 사이에 다른 구성 요소가 "개재"되거나, 각 구성 요소가 다른 구성 요소를 통해 "연결", "결합" 또는 "접속"될 수도 있다고 이해되어야 할 것이다.

[0025] 도 1은 종래의 Al-Co-Cr-Fe-Ni 5 원계 하이엔트로피 합금의 주조 조직(as-cast) 미세조직을 나타내고 있다.

[0026] 도 1에서 도시한 바와 같이 종래의 Al-Co-Cr-Fe-Ni 5 원계 하이엔트로피 합금의 주조 조직은 수지상(dendrite) 영역과 수지상간(interdendritic) 영역이 거시적으로도 구분되는 불균일한 미세조직을 가짐을 알 수 있다.

[0027] 도 2는 상기 도 1의 주조 조직을 보다 자세히 전자 현미경으로 관찰한 도면이다. 도 2에서 상부 그림들은 수지상(dendrite) 영역의 전자 현미경 사진이고, 하부 그림들은 수지상간(inter-dendrite) 영역의 전자 현미경 사진이다. 또한 도 3은 상기 도 2의 주조 조직의 결정학적 정보를 나타내는 투과 전자 현미경의 회절 패턴(Selected Area Diffraction Pattern, SADP)이다.

[0028] 먼저 도 3에서 나타내고 있는 바와 같이, 상기 주조조직은 수지상 영역 및 수지상간 영역에서 모두 CsCl 구조를 가지는 ordered BCC의 B2 상과 BCC 상(A2라 표시)을 모두 포함하고 있음을 알 수 있다.

[0029] 또한 도 2의 상부 사진들에서 도시하고 있는 바와 같이, 먼저 수지상(dendrite) 영역은 Al이 많이 포함된(Al rich) CsCl 구조를 가지는 ordered BCC의 B2 상과 Cr이 많이 포함되는(Cr rich) BCC 상이 포함된 2개의 상이 존재한다. 다만 수지상 영역에서는 상기 B2 상이 BCC 상보다 더 많은 분율을 차지하므로, 상기 B2 상이 기지(matrix)로써 존재한다.

[0030] 이에 반해, 도 2의 하부 사진에서 도시하고 있는 바와 같이, 수지상간(inter-dendrite) 영역의 경우 Al이 많이 포함된(Al rich) B2 상과 Cr이 많이 포함되는(Cr rich) BCC 상이 포함된 2개의 상이 존재하지만, 수지상 영역과는 달리 BCC 상이 B2 상보다 많은 분율을 차지하는 기지(matrix)로써 존재함을 알 수 있다.

[0031] 도 2와 같은 주조 조직을 미세조직으로 가지는 Al-Co-Cr-Fe-Ni 5 원계 하이엔트로피 합금은 상기 2 상이 불균일하게 존재함으로 인해 수지상 영역과 수지상간 영역 사이와 수지상 영역 내부에서 기지인 B2 상과 제2 상인 BCC 상 사이에서 모두 갈바닉 셀(galvanic cell)을 형성하게 된다.

[0032] 도 4는 도2의 주조 조직을 미세조직으로 가지는 Al-Co-Cr-Fe-Ni 5 원계 하이엔트로피 합금에서 갈바닉 부식이 일어나는 메커니즘을 도시한다.

[0033] 도 4에서와 같이 종래의 Al-Co-Cr-Fe-Ni 5 원계 하이엔트로피 합금은 불균일한 주조 조직의 미세조직으로 인해, 수지상 영역과 수지상간 영역 사이에서의 부식 전위 차로 인해 갈바닉 부식이 발생한다.

[0034] 보다 구체적으로, 수지상 영역에서의 기지인 Al rich B2 상은 수지상간 영역에서의 기지인 Cr rich BCC 상보다 더 anodic 하므로 그 결과 수지상의 B2 상에서 수지상간 BCC 상으로 전자가 이동한다. 또한 수지상 영역 내에서

도 기지인 B2 상으로부터 제2 상인 BCC 상으로 전자가 이동한다. 그 결과 Al rich B2 상은 양극을 형성하고 Cr rich BCC 상은 음극을 형성하여 국부적으로 갈바닉 커플링이 발생한다. 이와 같은 불균일한 미세조직에서 기인한 국부적인 갈바닉 커플링이 종래의 Al-Co-Cr-Fe-Ni 5 원계 하이엔트로피 합금의 내부식성을 저하시키는 주요 원인인 것으로 판단된다.

[0035] 한편 코팅된 Al-Co-Cr-Fe-Ni 5 원계 하이엔트로피 합금은 주조 조직의 불균일한 미세조직과는 달리 균일한 단상의 미세조직을 가지는 것으로 나타났다.

[0036] 도 5는 각각 주조 조직을 갖는 Al-Co-Cr-Fe-Ni 5 원계 하이엔트로피 합금(상부)과 코팅된 Al-Co-Cr-Fe-Ni 5 원계 하이엔트로피 합금(하부)의 부식실험 후 미세조직을 관찰한 전자 현미경 사진이다. 도 5에서의 상기 코팅된 Al-Co-Cr-Fe-Ni 5 원계 하이엔트로피 합금의 미세조직은 주조된 5원계 하이엔트로피 합금과 동일한 조성을 가지는 타겟을 제작한 후 물리 증착 방법(PVD)을 통해 기판 상에 코팅함으로써 제조되었다.

[0037] 도 5에서 도시한 바와 같이, 주조된 Al-Co-Cr-Fe-Ni 5 원계 하이엔트로피 합금은 수지상 형상을 가지는 불균일한 미세조직을 가지는 반면 코팅된 Al-Co-Cr-Fe-Ni 5 원계 하이엔트로피 합금은 단상의 균일한 미세조직을 가진다.

[0038] 도 5와 같은 Al-Co-Cr-Fe-Ni 5 원계 하이엔트로피 합금의 미세조직의 차이는 부식 특성의 차이를 유발한다.

[0039] 도 6은 주조된 Al-Co-Cr-Fe-Ni 5 원계 하이엔트로피 합금과 코팅된 Al-Co-Cr-Fe-Ni 5 원계 하이엔트로피 합금의 부식 특성을 나타낸 도면이다.

[0040] 도 6에서 도시한 바와 같이 코팅된 Al-Co-Cr-Fe-Ni 5 원계 하이엔트로피 합금은 코팅 회수와는 무관하게 주조된 Al-Co-Cr-Fe-Ni 5 원계 하이엔트로피 합금보다 부식 전류 밀도가 1 order(10배) 정도 낮은 것으로 측정되었다. 구체적으로 주조된 Al-Co-Cr-Fe-Ni 5 원계 하이엔트로피 합금의 부식 밀도는 10^{-6} order 수준인데 반해 코팅된 Al-Co-Cr-Fe-Ni 5 원계 하이엔트로피 합금의 부식 밀도는 10^{-7} order 정도인 것으로 측정되었다.

[0041] 도 6의 결과는 코팅된 Al-Co-Cr-Fe-Ni 5 원계 하이엔트로피 합금의 내부식성이 주조된 Al-Co-Cr-Fe-Ni 5 원계 하이엔트로피 합금보다 거의 10배 정도 우수함을 의미한다.

[0042] 따라서 본 발명에서는 주조(또는 용해)를 통해 합금을 제조하면서도 불균일한 주조 조직을 가지지 않아 내부식성이 우수한 Al-Co-Cr-Fe-Ni 5 원계 하이엔트로피 합금을 개발하고자 하였다.

[0043] 그런데 위에서 살펴본 바와 같이 내부식성의 향상은 Al rich B2 상의 부피 분율을 낮춤으로써 어느 정도는 달성될 수 있을 것으로 예상된다.

[0044] 한편 Al rich B2 상은 ordered phase이므로 Cr rich BCC 상보다 더 hard한 상으로 알려져 있다. 따라서 Al rich B2 상의 부피 분율을 감소시키게 되면 Al-Co-Cr-Fe-Ni 5 원계 하이엔트로피 합금의 강도는 오히려 감소하게 된다. 특히 단상(single phase) 미세조직 보다는 이상(dual phase) 미세조직이 각 상들 간의 계면(interface)에 의한 강화로 인해 기계적 특성이 더 높은 것으로 알려져 있다.

[0045] 결국 Al rich B2 상으로 인한 내부식성의 저하와 기계적 특성(특히 강도)의 향상은 상호 트레이드 오프(trade off) 관계를 가지는 것으로 알려져 있다.

[0046] 그럼에도 불구하고 본 발명에서는 Al-Co-Cr-Fe-Ni 5 원계 하이엔트로피 합금의 성분, 조성범위 및 미세조직을 제어함으로써 다음과 같은 내부식성이 우수하면서도 동시에 기계적 특성이 우수한 하이엔트로피 합금을 발명하였다.

[0047] 도 7은 본 발명의 실시예에 따른 주조 후 주조 조직을 가지는 합금의 미세조직을 도시한다. 도 7의 합금명에서의 B 다음의 숫자는 B2 상 + BCC 상의 이상(dual phase) 미세조직에서 B2 상의 부피 분율을 나타낸다.

[0048] 아래의 표 1은 상기 도 7의 다양한 B2 상 부피 분율을 가지는 Al-Co-Cr-Fe-Ni 5 원계 하이엔트로피 합금의 성분 및 조성범위를 기재한 것이다.

[0050] <표 1> B2상의 부피 분율과 조성 범위

[0051]

Alloy name	V_{B2} (%)	Composition (at.%)
B10	10	$Al_{4.3}Co_{21.3}Cr_{38.4}Fe_{28.9}Ni_{7.2}$
B20	20	$Al_{7.2}Co_{21.2}Cr_{34.7}Fe_{27.2}Ni_{9.8}$
B30	30	$Al_{10}Co_{21.1}Cr_{31}Fe_{25.6}Ni_{12.4}$
B40	40	$Al_{12.9}Co_{20.9}Cr_{27.3}Fe_{23.9}Ni_{14.9}$
B50	50	$Al_{15.8}Co_{20.8}Cr_{23.6}Fe_{22.2}Ni_{17.5}$
B60	60	$Al_{18.7}Co_{20.7}Cr_{19.9}Fe_{20.6}Ni_{20.1}$
B70	70	$Al_{21.6}Co_{20.6}Cr_{16.3}Fe_{18.9}Ni_{22.6}$
B80	80	$Al_{24.5}Co_{20.4}Cr_{12.6}Fe_{17.3}Ni_{25.2}$
B90	90	$Al_{27.4}Co_{20.3}Cr_{8.9}Fe_{15.6}Ni_{27.8}$

[0053] 표 1에서 기재하는 바와 같이, 본 발명의 실시예의 Al-Co-Cr-Fe-Ni 5 원계 하이엔트로피 합금의 조성범위가 변화함에 따라 상기 합금 내의 B2 상의 부피 분율(이하 상분율은 모두 부피 분율을 의미한다)도 변화함을 알 수 있다. 이는 본 발명의 실시예의 Al-Co-Cr-Fe-Ni 5 원계 하이엔트로피 합금은 조성범위를 조절함으로써 상기 합금 내의 B2 상의 부피 분율을 원하는 대로 제어할 수 있음을 의미한다.

[0054] 앞에서의 도 7이 도시하는 바와 같이, Al-Co-Cr-Fe-Ni 5 원계 하이엔트로피 합금은 B2 상의 분율이 증가할수록 거시 편석(macro segregation)이 증가함을 알 수 있다. 특히 B2 상이 70% 이상 포함되게 되면 상기 거시 편석이 눈에 띄게 증가하게 된다. 이러한 거시 편석은 앞에서 설명한 바와 같이 미세조직 내에서 Al rich B2 상과 Cr rich BCC 상 사이에서 국부적인 갈비닉 부식의 원인이 되어, 그 결과 B2 상이 70% 이상 포함된 Al-Co-Cr-Fe-Ni 5 원계 하이엔트로피 합금의 내부식성을 크게 떨어뜨리게 된다.

[0055] 상기 도 7에서의 Al-Co-Cr-Fe-Ni 5 원계 하이엔트로피 합금의 주조 조직을 제거하기 위해 본 발명의 실시예에서는 균질화 열처리(homogenization heat treatment)를 수행하였다. 본 발명에서의 균질화 열처리는 1100~1350℃에서 4~10시간 동안 유지된 후 수냉되는 단계를 포함한다.

[0056] 상기 균질화 열처리 조건은 다음과 같은 기술적 이유에 의해 뒷받침될 수 있었다.

[0057] 본 발명의 실시예의 Al-Co-Cr-Fe-Ni 5 원계 하이엔트로피 합금은 대체로 1350~1450℃ 사이의 융점(melting point)을 갖는다. 다만 본 발명의 실시예의 Al-Co-Cr-Fe-Ni 5 원계 하이 엔트로피 합금의 경우 열역학적 계산이 매우 어렵다. 따라서 본 발명자들이 실험적으로 측정한 결과 만일 균질화 열처리 온도가 1350℃를 초과하게 되면, Al-Co-Cr-Fe-Ni 5 원계 하이엔트로피 합금은 융점과 매우 근접함을 발견하였다. 따라서 일부 Al-Co-Cr-Fe-Ni 5 원계 하이엔트로피 합금은 상기 균질화 열처리 동안 용융(melting)될 가능성이 높아지게 되는 문제가 있다. 반면 균질화 열처리 온도가 1100℃보다 낮아지게 되면, 지나치게 낮은 열처리 온도로 인해 확산이 지나치게 느리게 진행되어 실질적으로 균질화가 진행되지 못하게 된다. 또한, Al-Co-Cr-Fe-Ni 5 원계 하이엔트로피 합금에서는 1100~1200℃ 이하에서 BCC상의 일부가 FCC상으로 변태(phase transformation)될 가능성이 높은 문제가 있다.

[0058] 한편 본 발명의 실시예에서의 상기 균질화 열처리 시간이 4시간 보다 짧으면, 균질화 반응을 위한 확산이 충분히 일어나지 못하여 완전한 균질화가 진행되지 못하여 미세조직의 일부 영역은 주조 조직을 그대로 포함하는 문제가 있다. 반면 균질화 열처리 시간이 10시간 보다 길게 되면, 균질화는 충분히 진행되나 고온의 균질화 열처리 조건에서 지나치게 장시간 합금이 노출되어 결정립 성장(grain growth)이 진행되게 된다. 상기 결정립 성장으로 조대해진 결정립을 가지는 미세조직은 강도 감소 및 연신율 감소와 같은 기계적 특성의 저하되는 문제를 가지게 된다.

[0059] 도 8은 균질화 처리 후 B2 상의 분율이 40~60 부피 %를 가지는 본 발명의 실시예에 따른 Al-Co-Cr-Fe-Ni 5 원계 하이엔트로피 합금의 미세조직을 나타낸다.

[0060] 도 8에서 도시하고 있는 바와 같이, 균질화 처리된 본 발명의 실시예의 Al-Co-Cr-Fe-Ni 5 원계 하이엔트로피 합금은 주조 조직과 거시 편석을 가지지 않음을 알 수 있다.

[0061] 다만, 균질화 처리된 본 발명의 실시예의 Al-Co-Cr-Fe-Ni 5 원계 하이엔트로피 합금은 B2 상의 부피 분율이 증가할 수록 미세조직에서 나타나는 B2 상이 점점 더 많이 관찰된다.

[0062] 구체적으로 B2 상의 부피 분율이 40%인 합금은 기지인 BCC 상과 기지 내에 존재하는 미세한 큐브 형상의 B2 상이 혼재된 미세조직을 가진다. B2 상의 부피 분율이 50%로 증가하게 되면 상기 B2 상들의 부피 분율은 증가될 뿐만 아니라 B2 상들은 서로 합쳐지거나 조대화된 미세조직이 관찰된다. 반면 B2 상의 부피 분율이 60%인 합금은 미세조직 중 대부분을 차지하는 기지가 B2 상으로 바뀌고 상기 B2 상들 사이에 BCC 상이 존재하는 미세조직을 가지게 된다.

[0063] 도 9는 본 발명의 실시예의 as-cast Al-Co-Cr-Fe-Ni 5 원계 하이엔트로피 합금에서 B2 상의 부피 분율에 따른 비커스 경도 변화를 도시한 것이다.

[0064] 도 9에서 도시하고 있는 바와 같이, B2 상의 부피 분율이 50%까지는 hard phase인 B2의 부피 분율이 증가함에 따라 합금의 경도도 증가하는 경향을 보인다. 반면 B2 상의 부피 분율이 50%를 초과하게 되면 hard phase인 B2의 부피 분율이 증가하더라도 오히려 합금의 경도는 감소하는 경향을 보인다.

[0065] 본 발명의 실시예의 as-cast Al-Co-Cr-Fe-Ni 5 원계 하이엔트로피 합금의 상기 도 9와 같은 경도의 변화는, 본 발명의 실시예의 상기 합금의 기계적 특성은 hard phase인 B2 상의 부피 분율 뿐만 아니라 B2 상과 BCC 상 사이의 계면이 중요한 역할을 하는 것에서 유래한 것으로 추정된다.

[0066] 보다 구체적으로 살펴보면, B2 상의 부피 분율이 50%까지는 hard phase인 B2의 부피 분율이 증가함에 따른 B2 상에 의한 경도 증가의 기여와 함께 B2 상과 BCC 상 사이의 계면도 같이 증가하게 되어 상기 계면에 의한 경도 증가의 기여로 인해 합금의 경도가 증가한 것으로 판단된다.

[0067] 반면 B2 상의 부피 분율이 50%를 초과하게 되면 hard phase인 B2의 부피 분율 증가에 따른 경도 증가의 기여보다는 B2 상과 BCC 상 사이의 계면의 감소로 인한 경도 감소의 기여가 더 우세하게 되어, 그 결과 합금의 경도가 오히려 감소한 것으로 판단된다.

[0068] 상기 도 9의 경도 실험 결과로부터 본 발명의 실시예의 as-cast Al-Co-Cr-Fe-Ni 5 원계 하이엔트로피 합금은 B2 상의 부피 분율에 따른 경도가 단순히 선형적으로 변화하지 않고, 더 나아가 B2 상의 부피 분율이 30 내지 60% 일때가 경도가 최대치 구간을 가지는 것으로 나타났다.

[0069] 도 10은 본 발명의 실시예의 as-cast Al-Co-Cr-Fe-Ni 5 원계 하이엔트로피 합금에서 B2 상의 부피 분율에 따른 압축 시험의 결과를 도시한 것이다.

[0070] 도 10에서의 압축 시험의 결과도 도 9에서의 경도 시험 결과와 매우 유사하다. 아래의 표 2는 상기 도 10의 압축 시험 결과를 정리한 것이다.

[0071] 도 10과 표 2에서 나타난 바와 같이, 본 발명의 실시예의 as-cast Al-Co-Cr-Fe-Ni 5 원계 하이엔트로피 합금의 강도는 B2 상의 부피 분율이 증가함에 따라 단순히 선형적으로 증가하는 거동을 가지지 않음을 알 수 있다. 본 발명의 실시예에 따른 상기 합금의 압축 강도(특히 항복 강도)는 B2 상의 부피 분율이 증가함에 따라 증가하다가, B2 상의 부피 분율이 30 내지 50%일 때 최대 값을 가진 후, 다시 B2 상의 부피 분율이 60% 이상에서는 감소하면서 포화되는 경향을 명확하게 보인다.

[0073] <표 2> B2상의 부피 분율에 따른 기계적 특성 변화

Alloy	YS	UTS	EL.
B0	730	1081	18.04
B10	1088	1820	37.22
B20	1353	1735	29.14
B30	1476	2080	27.89
B40	1436	1990	29.98
B50	1417	2165	34.28
B60	1283	1937	24.57
B70	1361	1965	20.91
B80	1248	1634	15.71
B90	1013	1207	11.16
B100	1091	1718	20.34

[0074]

[0076] 도 11은 본 발명의 실시예의 B2 상을 40% 포함하고 균질화 처리된 Al-Co-Cr-Fe-Ni 5 원계 하이엔트로피 합금의 압축 시험의 결과를 도시한 것이다. 도 11에서는 비교예로써 종래의 as-cast equi-atomic(모든 성분의 atomic % 함량이 동일한) Al-Co-Cr-Fe-Ni 5 원계 하이엔트로피 합금을 이용하였다.

[0077] 도 11에서 도시한 바와 같이, 본 발명의 실시예의 균질화 처리된 Al-Co-Cr-Fe-Ni 5 원계 하이엔트로피 합금은 종래의 Al-Co-Cr-Fe-Ni 5 원계 하이엔트로피 합금 대비 항복강도와 연신율이 적어도 15% 이상 향상된 것으로 측정되었다.

[0078] 도 11의 결과를 이전의 도 9 및 10의 결과와 비교할 때, 균질화 처리된 본 발명의 실시예의 Al-Co-Cr-Fe-Ni 5 원계 하이엔트로피 합금도 본 발명의 실시예의 as-cast Al-Co-Cr-Fe-Ni 5 원계 하이엔트로피 합금과 동일 수준의 기계적 특성을 가짐을 알 수 있다. 이는 본 발명의 실시예의 Al-Co-Cr-Fe-Ni 5 원계 하이엔트로피 합금의 기계적 특성은 주로 B2상의 부피 분율과 함께 성분 및 조성범위에 의해 영향을 받음을 의미한다.

[0079] 도 12는 본 발명의 실시예의 B2 상을 40% 포함하고 균질화 처리된 Al-Co-Cr-Fe-Ni 5 원계 하이엔트로피 합금의 동전위 분극 시험의 결과를 도시한 것이다. 도 12에서는 비교예 또는 레퍼런스로써 본 발명의 실시예의 B2 상을 40% 포함한 as-cast 상태의 Al-Co-Cr-Fe-Ni 5 원계 하이엔트로피 합금, 대표적인 하이엔트로피 합금인 Cantor 합금(Co-Cr-Fe-Mn-Ni) 및 SUS 304 합금을 이용하였다.

[0080] 먼저 도 12에서 도시하는 바와 같이, 본 발명의 실시예의 균질화 처리된 Al-Co-Cr-Fe-Ni 5 원계 하이엔트로피 합금은 동일 성분, 조성범위 및 B2 상 부피 분율을 가지는 as-cast Al-Co-Cr-Fe-Ni 5 원계 하이엔트로피 합금 대비 부식 전류 밀도가 최소 5배 이상 낮은(우수한) 것으로 측정되었다. 상기 결과는 본 발명의 실시예에서의 균질화 열처리를 통한 미세조직의 제어가 앞에서의 기계적 특성과는 달리 내부식 특성을 매우 효과적으로 향상시킴을 의미한다.

[0081] 내부식 특성은 B2 상의 부피 분율과 함께 불균일한 주조 조직에 의해 영향을 받는데, 본 발명의 실시예의 균질화 처리가 거시 편석이나 미세 편석과 같은 불균일한 주조 조직을 매우 효과적으로 제거한다. 그 결과 균질화 처리된 본 발명의 실시예의 Al-Co-Cr-Fe-Ni 5 원계 하이엔트로피 합금이 as-cast Al-Co-Cr-Fe-Ni 5 원계 하이엔트로피 합금보다 우수한 내부식 특성을 가지는 것으로 판단된다.

[0082] 한편 균질화 처리된 본 발명의 실시예의 Al-Co-Cr-Fe-Ni 5 원계 하이엔트로피 합금은 대표적인 하이엔트로피 합금인 Cantor 합금보다 최소 2 order(100배) 낮은 부식 전류 밀도를 가지며, 대표적인 내부식재인 SUS 304 보다도 최소 2배의 낮은 부식 전류 밀도를 가지는 것으로 측정되었다. 상기 결과는 균질화 처리된 본 발명의 실시예에서의 Al-Co-Cr-Fe-Ni 5 원계 하이엔트로피 합금이 기존 하이엔트로피 합금뿐만 아니라 상용재인 SUS 304 합금을 훨씬 뛰어 넘는 매우 우수한 내부식성을 가짐을 의미한다.

[0083] B2 상을 40% 포함하고 균질화 처리된 본 발명 실시예의 Al-Co-Cr-Fe-Ni 5 원계 하이엔트로피 합금의 우수한 내부식성은 상기 합금의 미세조직에서 유래하는 것으로 판단된다. 상기의 도 7 및 8의 미세조직에서 살펴본 바와 같이, 도 12에서의 B2 상을 40% 포함하고 균질화 처리된 Al-Co-Cr-Fe-Ni 5 원계 하이엔트로피 합금은 기지로써 거시 편석이나 미시 편석 없이 Cr rich BCC 상을 포함하고 40% 부피 분율을 가지는 제2 상 석출물로는 Al rich

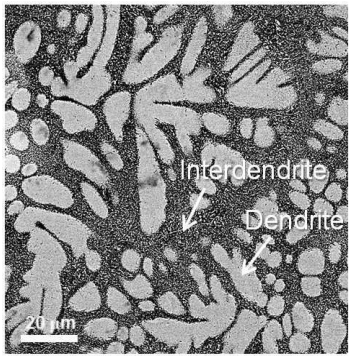
B2 상을 포함한다. 따라서 모재인 BCC 상 기지는 높은 Cr 함량으로 인해 음극으로써 작용하고 석출물인 B2 상은 Al 함량이 높아서 양극으로 작용하는 갈바닉 커플링이 발생하게 된다. 그에 따라 부식 저항성이 높은 BCC 상 기지로 인해, 본 발명의 상기 실시예의 하이엔트로피 합금은 우수한 갈바닉 부식 저항성을 보이는 것으로 판단된다.

[0085] 상기 도 7 내지 12의 미세조직, 기계적 특성 평가 및 내부식 특성 평가의 결과로부터, 본 발명의 실시예에서의 Al-Co-Cr-Fe-Ni 5 원계 하이엔트로피 합금은 B2 상의 부피 분율이 30 내지 50%일 때 기계적 특성과 내부식 특성이 극대치 구간을 가짐을 알 수 있다. 그리고 앞에서의 표 1의 조성으로부터, 본 발명의 실시예에서의 Al-Co-Cr-Fe-Ni 5 원계 하이엔트로피 합금은 Al: 9~16 at.%, Co: 20.8~21.1 at.%, Cr: 23~32 at.%, Fe: 22~26 at.%, Ni: 11~18 at.%의 성분 및 조성범위를 가질 때 B2 상의 부피 분율이 30 내지 50%인 것으로 나타났다.

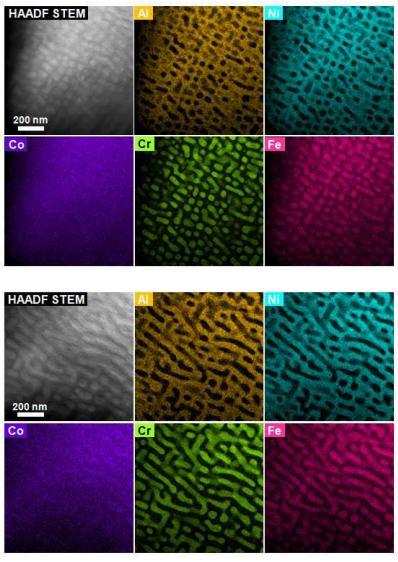
[0087] 이상과 같이 본 발명에 대해서 예시한 도면을 참조로 하여 설명하였으나, 본 명세서에 개시된 실시예와 도면에 의해 본 발명이 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 기술사상의 범위 내에서 통상의 기술자에 의해 다양한 변형이 이루어질 수 있음은 자명하다. 아울러 앞서 본 발명의 실시예를 설명하면서 본 발명의 구성에 따른 작용 효과를 명시적으로 기재하여 설명하지 않았을지라도, 해당 구성에 의해 예측 가능한 효과 또한 인정되어야 함은 당연하다.

도면

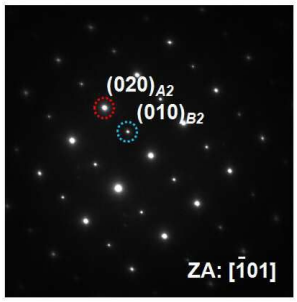
도면1



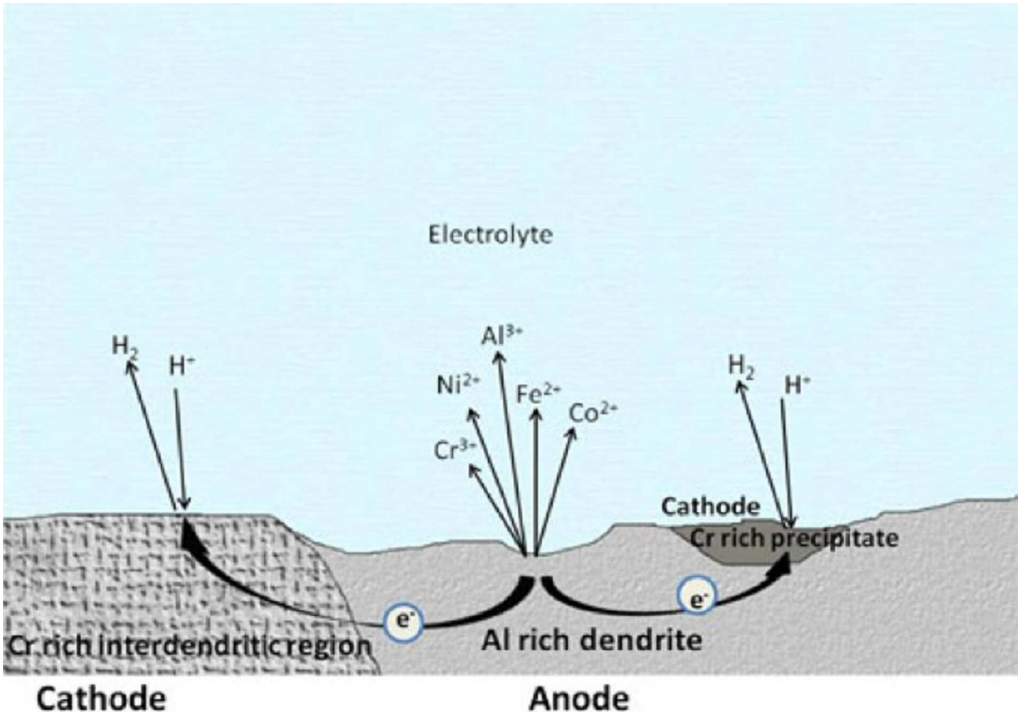
도면2



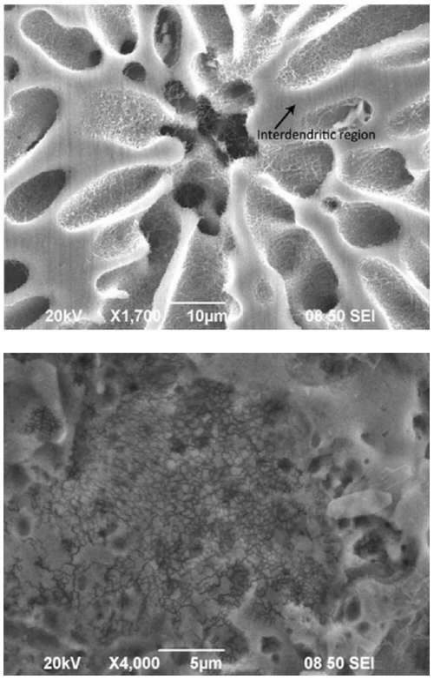
도면3


(020)A2
(010)B2
ZA: [$\bar{1}$01]

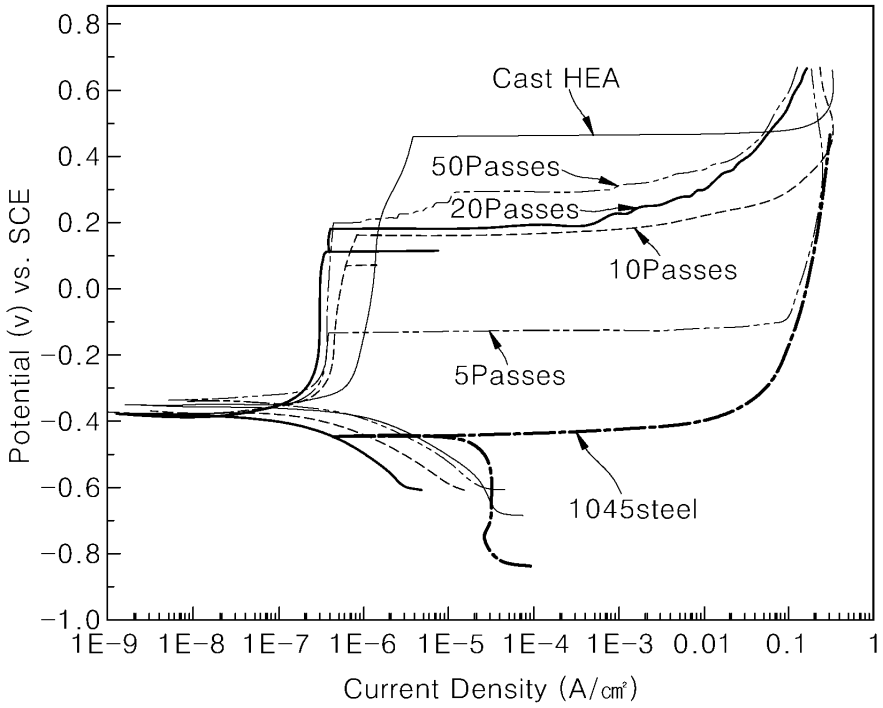
도면4


Electrolyte
H2
H+
Al3+
Ni2+
Fe2+
Co2+
Cr3+
H2
H+
Cathode
Cr rich precipitate
e-
e-
Cr rich interdendritic region
Al rich dendrite
Cathode
Anode

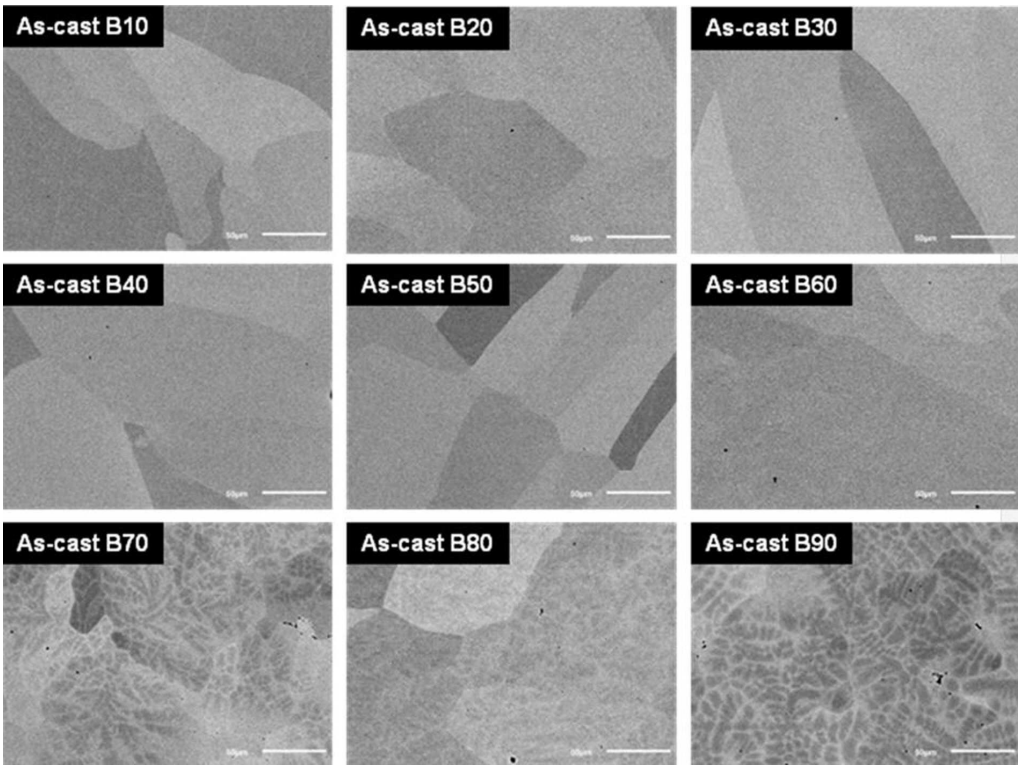
도면5


Interdendritic region
20kV X1,700 10μm 08 50 SEI
20kV X4,000 5μm 08 50 SEI

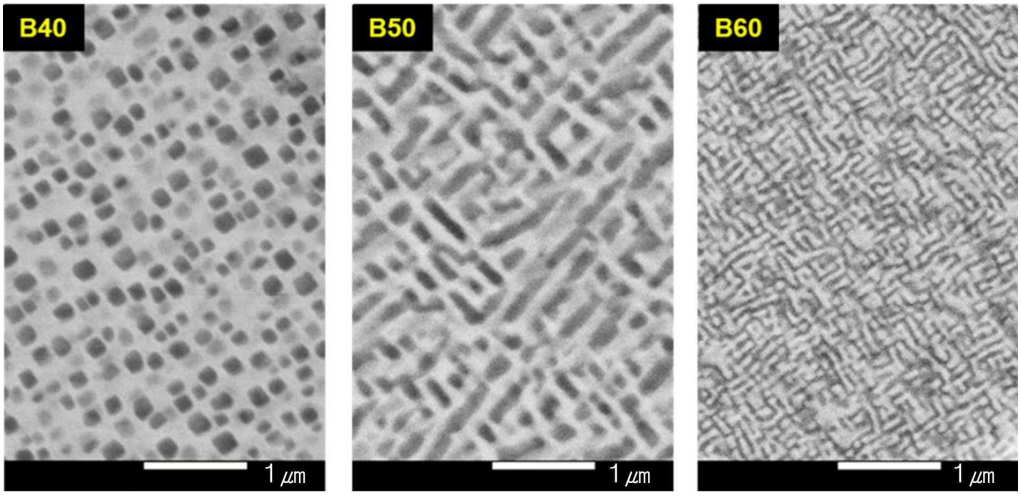
도면6


Cast HEA
50Passes
20Passes
10Passes
5Passes
1045steel
Potential (v) vs. SCE
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
−0.2
−0.4
−0.6
−0.8
−1.0
1E−9 1E−8 1E−7 1E−6 1E−5 1E−4 1E−3 0.01 0.1 1
Current Density (A/㎠)

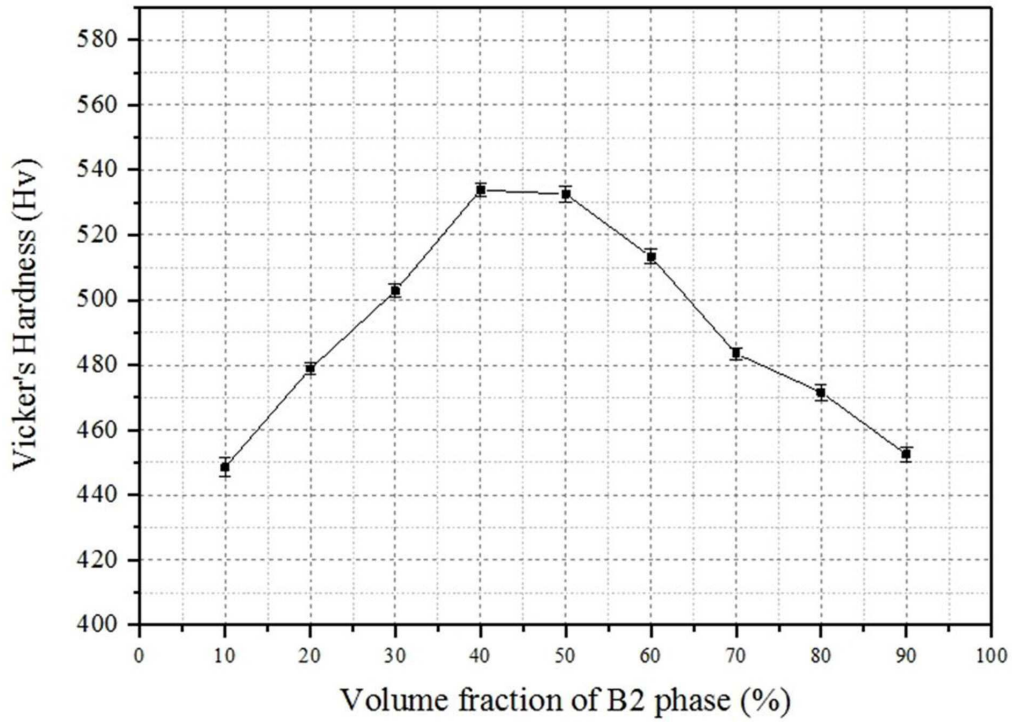
도면7


As-cast B10
As-cast B20
As-cast B30
As-cast B40
As-cast B50
As-cast B60
As-cast B70
As-cast B80
As-cast B90

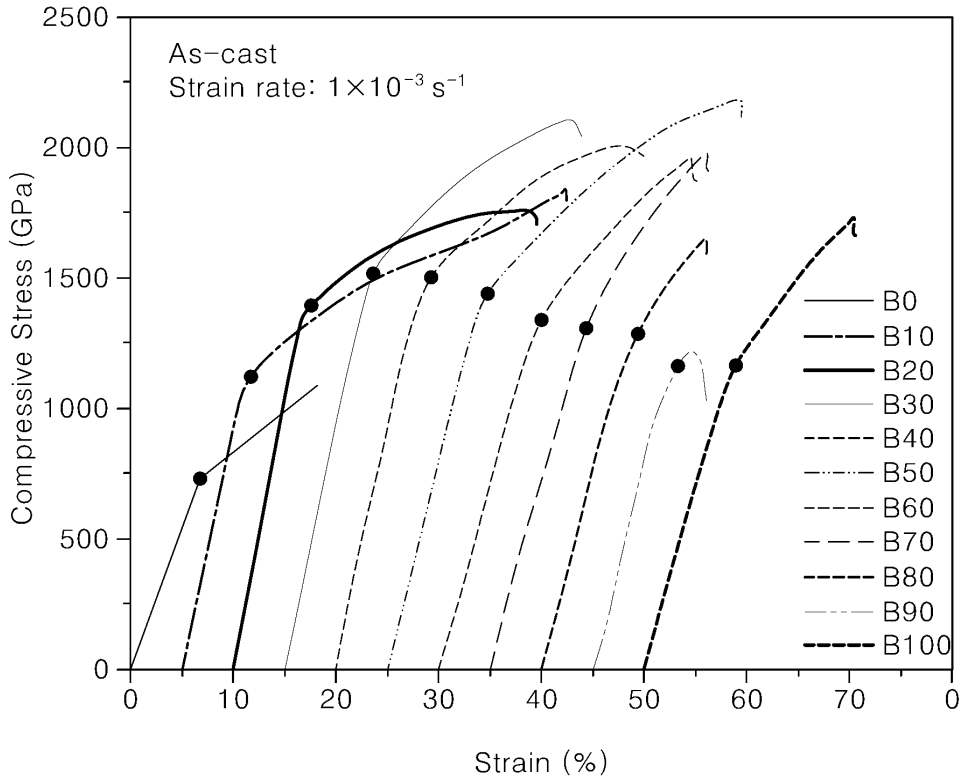
도면8


B40
B50
B60
1 μm
1 μm
1 μm

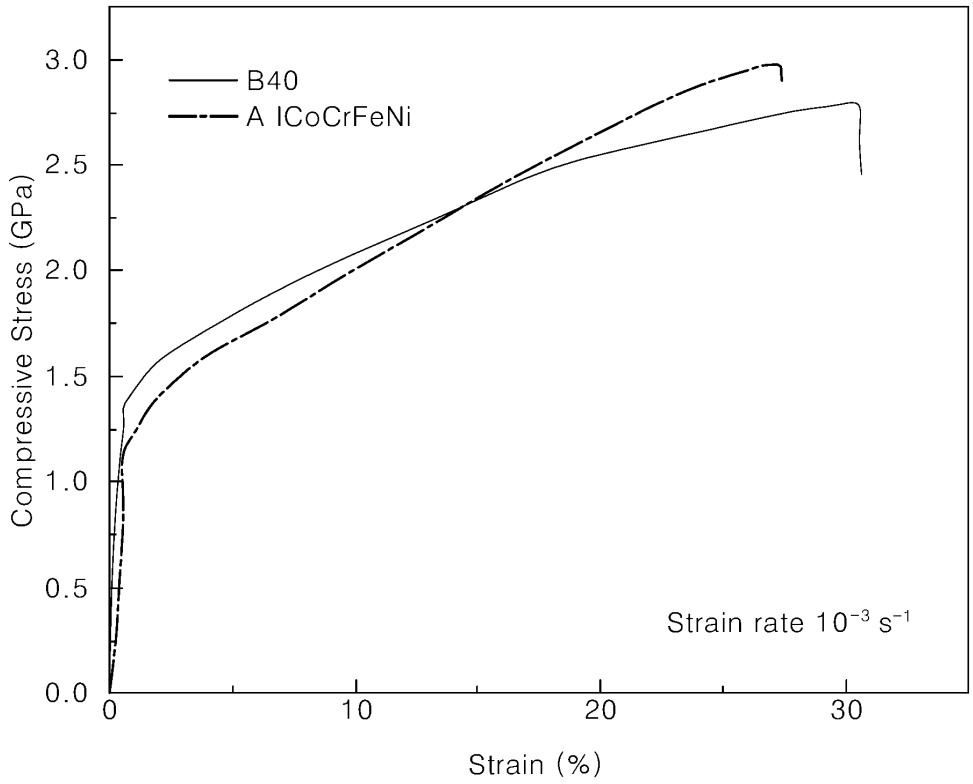
도면9


Vicker's Hardness (Hv)
580
560
540
520
500
480
460
440
420
400
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
Volume fraction of B2 phase (%)

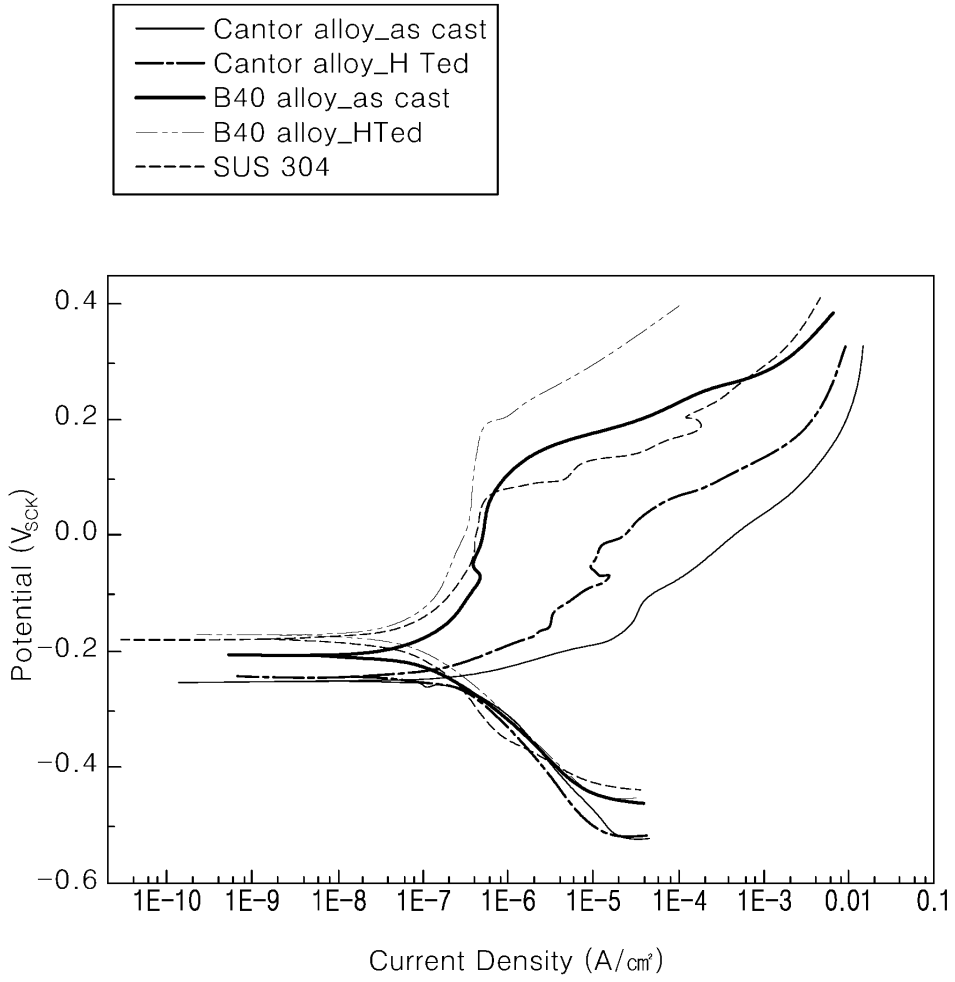
도면10


As-cast
Strain rate: 1×10⁻³ s⁻¹
Compressive Stress (GPa)
2500
2000
1500
1000
500
0
0
10
20
30
40
50
60
70
0
Strain (%)
B0
B10
B20
B30
B40
B50
B60
B70
B80
B90
B100

도면11


B40
A ICoCrFeNi
Compressive Stress (GPa)
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
0
10
20
30
Strain (%)
Strain rate 10^{-3} s^{-1}

도면12


Cantor alloy_as cast
Cantor alloy_H Ted
B40 alloy_as cast
B40 alloy_HTed
SUS 304
0.4
0.2
0.0
−0.2
−0.4
−0.6
Potential (V_SCK)
1E-10
1E-9
1E-8
1E-7
1E-6
1E-5
1E-4
1E-3
0.01
0.1
Current Density (A/㎠)