(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년12월22일
(11) 등록번호 10-1811278
(24) 등록일자 2017년12월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C22C 38/58 (2006.01) *B22F 3/12* (2006.01)
C22C 32/00 (2006.01) *C22C 33/00* (2006.01)
C22C 38/00 (2006.01) *C22C 38/52* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C22C 38/58 (2013.01)
B22F 3/12 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0161139
(22) 출원일자 2016년11월30일
심사청구일자 2016년11월30일
(56) 선행기술조사문헌
JP06033166 A
(뒷면에 계속)
전체 청구항 수 : 총 4 항

(73) 특허권자
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
홍순익
대전광역시 유성구 대덕대로541번길 68, 103동 1006호(도룡동, 현대아파트)
송재숙
대전광역시 중구 서문로 96, 303동 501호(문화동, 센트럴파크)
(74) 대리인
특허법인씨엔에스

심사관 : 조현정

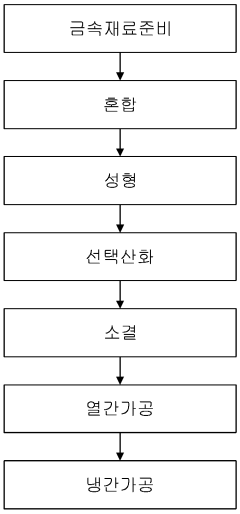
(54) 발명의 명칭 **고 엔트로피 분산강화형 내열 합금 및 그 제조방법**

(57) 요 약

고 엔트로피 분산강화형 내열 합금 및 그 제조방법이 제공된다.

본 발명은, 중량%로, Fe: 5% 초과 35% 이하, Cr: 5% 초과 35% 이하, Ni: 5% 초과 35% 이하, Mn: 5% 초과 35% 이하 및 Co: 5% 초과 35% 이하로 이루어진 그룹에서 선택된 4종 이상을 금속을 포함하며, 그 기지 내부에는 Y_2O_3, TiO_2, Mo_2O_3, Al_2O_3, SiO_2, ZrO_2로 이루어진 나노 크기의 제2상 산화물 중 1종 이상이 미세하게 분산되어 있는 고 엔트로피 분산강화형 내열합금에 관한 것이다.

대 표 도 - 도2



(52) CPC특허분류
C22C 32/001 (2013.01)
C22C 33/006 (2013.01)
C22C 38/005 (2013.01)
C22C 38/52 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌
JP11061303 A
JP09053141 A
KR1019920019958 A
JP58193335 A
KR1020100127594 A
KR1020130102682 A

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2016-1856-01
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 미래소재디스커버리사업
연구과제명 고 엔트로피합금에 나노구조제어 및 복합강화에 의한 성능향상 연구
기 여 율 1/1
주관기관 충남대학교
연구기간 2016.05.01 ~ 2017.01.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

중량%로, Fe: 5% 초과 35% 이하, Cr: 5% 초과 35% 이하, Ni: 5% 초과 35% 이하, Mn: 5% 초과 35% 이하 및 Co: 5% 초과 35% 이하로 이루어진 그룹에서 선택된 4종 이상을 금속을 포함하며,

그 기지 내부에는 Y_2O_3, TiO_2, Mo_2O_3, Al_2O_3, SiO_2, ZrO_2로 이루어진 나노 크기의 제2상 산화물 중 1종 이상이 미세하게 분산되어 있는 고 엔트로피 분산강화형 내열합금.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 나노 크기의 제2상 산화물이 내열 합금에 대한 중량%로 0.01~5.0% 범위로 함유되어 있는 것을 특징으로 하는 고 엔트로피 분산강화형 내열합금.

청구항 3

제 2항에 있어서, 상기 나노 크기의 제 2상 산화물이 0.01~2.0% 범위로 함유되어 있는 것을 특징으로 하는 고 엔트로피 분산강화형 내열합금.

청구항 4

중량%로, Fe: 5% 초과 35% 이하, Cr: 5% 초과 35% 이하를 포함하고, Ni: 5% 초과 35% 이하, Mn: 5% 초과 35% 이하 및 Co: 5% 초과 35% 이하로 이루어진 그룹에서 선택된 4종 이상을 포함하는 기지 금속 분말과,

Y: 0.01% 초과 5% 이하, Ti: 0.01% 초과 5% 이하, Mo: 0.01% 초과 5% 이하, Al: 0.01% 초과 5% 이하, Si: 0.01% 초과 5% 이하 및 Zr: 0.01% 초과 5% 이하 중 선택된 1종 이상의 금속을 포함하는 제2상 형성을 위한 합금원소 분말을 마련하는 공정;

상기와 같이 마련된 기지 금속 분말과 합금원소 분말을 혼합한 후, 성형하는 공정;

상기 성형된 성형체를 700 ~ 1200℃의 온도범위에서 상기 합금원소를 선택 산화시킴으로써 기지 조직 내에 Y_2O_3, TiO_2, Mo_2O_3, Al_2O_3, SiO_2 및 ZrO_2로 이루어진 산화물 그룹 중 선택된 1종 이상의 나노 크기의 제2상 산화물을 형성하여 균일하게 분산시키는 공정;

상기 선택 산화된 성형체를 900 ~ 1300℃의 온도범위에서 소결한 후 합금으로 제조하는 공정; 및

상기 제조된 합금을 열간 가공한 후, 냉각하는 공정;을 포함하는 분산강화형 고 엔트로피 합금의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 우주 항공, 비행체 엔진, 화학, 조선, 기계 등의 부품 소재 내지 극한 환경에서 사용되는 부품 소재 등에 사용될 수 있는 금속 합금에 관한 것으로서, 선택 산화를 통해 기지(Matrix) 내에 나노 크기의 제2상(산화물)을 형성시키고 균일하게 분포시켜 고온 비강도를 획기적으로 향상시킬 수 있는 고 엔트로피 분산강화형 내열합금에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 현재 개발 사용되고 있는 합금들은 하나의 주요 원소에 소량의 원소를 첨가하는 방식으로 기계적 특성은 둘째상의 존재에 의존한다. 이들 합금들은 산업 기술수준의 비약적 발전에 따라, 각종 소재에 대한 요구 특성이 기존 합금으로는 해결할 수 없는 복합 기능성 요구에 부응하고자, 최근에 새로운 합금 시스템으로 고 엔트로피 합금(High Entropy Alloy)으로 지칭된 새로운 종류의 물질들이 제안, 개발되고 있다.

[0003] 상기 고 엔트로피 합금이란 금속간 화합물 형성을 통해 자유에너지 감소에 의한 화합물의 형성보다는 여러 원소의 혼합에 의해 배열 엔트로피(Configuration Etropy)의 증가가 커서 전체 자유에너지를 감소시켜, 다성분 합금원소들 간의 금속간 화합물이나 비정질 합금을 형성하는 것이 아니라, 여러 합금원소가 혼합된 고용체가 형성되는 합금을 의미한다.

[0004] 상기 고 엔트로피 합금은 비특허문헌 1을 통해 알려지게 되었다. 상기 비특허문헌 1에서, 비정질 합금 또는 복잡한 금속간 화합물이 형성될 것으로 예상하고 제조한 다원소 합금 $Fe_{20}Cr_{20}Mn_{20}Ni_{20}Co_{20}$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.

[0005] 상기 고 엔트로피 합금은 5 내지 35 at.% 사이의 원자 농도를 갖는 4종 이상의 금속 성분을 함유하며, 첨가된 모든 합금원소가 주 원소로서 작용하는 합금 시스템으로, 합금 내에 유사한 원자 분율로 인하여 높은 혼합 엔트로피가 유발되고 이에 금속간 화합물 또는 중간체 화합물 대신에 고온에서 안정한 간단한 구조의 고용체를 형성한다.

[0006] 고 엔트로피 합금과 관련된 선행기술로서 특허문헌 1과 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.

[0007] 한편, 특허문헌 2는 세라믹 상(대표적으로 텅스텐 카바이드)과 다중 성분 고 엔트로 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 기술입니다. 그러나, 상기 특허문헌 2와 같이, 세라믹계 물질을 사용하여 합금을 제조하는 경우에는 고온의 공정이 필요하기 때문에 제조가 어렵다는 문제가 있다.

[0008] 또한 , 특허문헌 3은 $W_{20}Ta_{16}Nb_{24}Mo_{20}V_{18}C_2$ 다종 금속성분으로 이루어지는 고 엔트로피 합금에 주기지 조직을 강화시키는 제 2상(금속간화합물, 라베스상, 탄화물, 질화물 등의 세라믹 원소)을 1 내지 20 vol.% 이하가 포함되도록 하여 우수한 기계적 특성을 구현하는 기술로 다종 금속성분들이 산화물, 탄화물 또는 질화물 같은 세락믹 원소들을 쉽게 생성하는 성분들로 구성되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 미국 공개특허 US 2013/0108502 A1

(특허문헌 0002) 미국 공개특허 US 2009/0074604 A1

(특허문헌 0003) 미국 공개특허 US 2016/0201169 A1

비특허문헌

[0010] (비특허문헌 0001) Matreial Science and Engineering A, Volumes 375-377, July 2004, page 213-218.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 따라서 본 발명은 상술한 종래기술의 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로서, 선택 산화방법을 적용하여 합금기지 내에 나노 크기의 제2상(산화물)을 형성시키고 균일하게 분산시켜줌으로써 고온에서 우수한 강도와 연성을 확보할 수 있는 고 엔트로피 분산강화형 내열 합금 및 이의 제조하는 방법을 제공함을 그 목적으로 한다.

[0012] 또한 본 발명에서 이루고자 하는 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제들에 한정되지 않으며, 언급하지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0013] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명은,

[0014] 중량%로, Fe: 5% 초과 35% 이하, Cr: 5% 초과 35% 이하, Ni: 5% 초과 35% 이하, Mn: 5% 초과 35% 이하 및 Co: 5% 초과 35% 이하로 이루어진 그룹에서 선택된 4종 이상을 금속을 포함하며,

[0015] 그 기지 내부에는 Y_2O_3, TiO_2, Mo_2O_3, Al_2O_3, SiO_2, ZrO_2로 이루어진 나노 크기의 제2상 산화물 중 1종 이상이 미세하게 분산되어 있는 고 엔트로피 분산강화형 내열합금에 관한 것이다.

[0016] 또한 본 발명에서는 상기 나노 크기의 제2상 산화물은 내열 합금에 대한 중량%로 0.01~5.0% 범위로 함유되어 있음이 바람직하다.

[0017] 보다 바람직하게는, 상기 나노 크기의 제2상 산화물은 0.01~2.0% 범위로 함유되어 있는 것이다.

[0018] 또한 본 발명은,

[0019] 중량%로, Fe: 5% 초과 35% 이하, Cr: 5% 초과 35% 이하를 포함하고, Ni: 5% 초과 35% 이하, Mn: 5% 초과 35% 이하 및 Co: 5% 초과 35% 이하로 이루어진 그룹에서 선택된 4종 이상을 포함하는 기지 금속 분말과,

[0020] Y: 0.01% 초과 5% 이하, Ti: 0.01% 초과 5% 이하, Mo: 0.01% 초과 5% 이하, Al: 0.01% 초과 5% 이하, Si: 0.01% 초과 5% 이하 및 Zr: 0.01% 초과 5% 이하 중 선택된 1종 이상의 금속을 포함하는 제2상 형성을 위한 합금원소 분말을 마련하는 공정;

[0021] 상기와 같이 마련된 기지 금속 분말과 합금원소 분말을 혼합한 후, 성형하는 공정;

[0022] 상기 성형된 성형체를 700 ~ 1200℃의 온도범위에서 상기 합금원소를 선택 산화시킴으로써 기지 조직 내에 Y_2O_3, TiO_2, Mo_2O_3, Al_2O_3, SiO_2 및 ZrO_2로 이루어진 산화물 그룹 중 선택된 1종 이상의 나노 크기의 제2상 산화물을 형성하여 균일하게 분산시키는 공정;

[0023] 상기 선택 산화된 성형체를 900 ~ 1,300℃의 온도범위에서 소결한 후 합금으로 제조하는 공정; 및

[0024] 상기 제조된 합금을 열간 가공한 후, 냉각하는 공정;을 포함하는 분산강화형 고 엔트로피 합금의 제조방법에 관한 것이다.

발명의 효과

[0025] 상술한 바와 같은 구성의 본 발명에 의하면, 고 엔트로피 합금에 선택 산화를 통하여 나노 크기의 제2상(산화물)인 Y_2O_3, TiO_2, Mo_2O_3, Al_2O_3, SiO_2, ZrO_2을 생성하여 균일하게 분산시킴으로써 나노 크기의 제2상이 균일하게 분산된 고용체를 형성할 수 있다.

[0026] 이에 따라, 분산된 나노 크기의 Y_2O_3, TiO_2, Mo_2O_3, Al_2O_3, SiO_2, ZrO_2 산화물이 기지 조직(matrix)에 균일하게 분포하여 기지를 강화시켜, 고온에서도 우수한 강도와 연성을 구현할 수 있으며, 이를 통해 고 엔트로피 합금의 보다 다양한 활용이 가능한 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0027] 도 1은 본 발명의 고 엔트로피 분산강화형 내열 합금의 미세조직을 나타내는 모식도로서, (a)는 선택 산화 전이며, (b)는 선택 산화 후의 미세조직을 나타낸 것이다.

도 2는 본 발명의 제조방법 일예를 나타낸 공정 순서도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 이하, 본 발명을 설명한다.

[0029] 본 발명의 발명자들은 고 엔트로피 합금의 강도와 연성 등의 기계적/물리적 특성을 향상시키기 위한 방법에 대한 연구와 실험을 거듭하였다. 그 결과, 다종성분들 중 기지 조직에서 금속원소를 선택 산화시켜 Y_2O_3, TiO_2, Mo_2O_3, Al_2O_3, SiO_2 및 ZrO_2와 같은 2상 산화물 입자를 나노크기로 생성하여 기지 조직 내에 균일하게 분산시키는 방법으로 혼합 엔트로피(mixing entropy)를 증가시켜, 고온에서 고강도와 고연성을 구현할 수 있음을 인지하고 본 발명에 이르게 되었다.

[0030] 이하, 본 발명의 고 엔트로피 분산강화형 내열 합금에 대해 상세히 설명한다.

[0031] 먼저, 본 발명의 고 엔트로피 분산강화형 내열 합금의 조성에 대해 상세히 설명한다.

[0032] 본 발명의 고 엔트로피 분산강화형 내열합금은, 중량%로, Fe: 5% 초과 35% 이하, Cr: 5% 초과 35% 이하, Ni: 5% 초과 35% 이하, Mn: 5% 초과 35% 이하 및 Co: 5% 초과 35% 이하로 이루어진 그룹에서 선택된 4종 이상을 포함하고, 그 기지 내부에는 Y_2O_3, TiO_2, Mo_2O_3, Al_2O_3, SiO_2, ZrO_2로 이루어진 나노크기의 제2상 산화물 중 1종 이상이 미세하게 분산되어 있다.

[0033] 먼저 본 발명에서 상기 Fe, Cr, Ni, Mn 및 Co는 고 엔트로피 분산강화형 내열 합금을 구성하는 원소로서, 4주기 천이원소 그룹이며, 원자반경의 차이 등이 작아 고용체 등을 이루기 적합한 원소들이다. 상기 Mn와 Ni는 면심입방(FCC) 고용체를 촉진시키는 원소이며, Co는 조직의 미세화, Cr은 내식성을 향상시킨다.

[0034] 상기 원소들의 함량이 5% 초과 35% 이하인 이유는 가능한 한 엔트로피를 극대화시킬 수 있는 균등 조성에서 일부 엔트로피의 변화를 유도하되 고용체 형성을 위한 엔트로피 범위를 벗어나지 않게 하기 위함이다.

[0035] 그리고 본 발명의 내열 합금 기지 내부에는 Y_2O_3, TiO_2, Mo_2O_3, Al_2O_3, SiO_2, ZrO_2로 이루어진 나노크기의 제2상 산화물 중 1종 이상이 미세하게 분산되어 있다. 즉, 본 발명의 고 엔트로피 분산강화형 내열 합금에는 단상의 FCC(면심입방) 내지 BCC(체심입방) 구조를 강화하거나 안정화할 수 있는 나노 크기의 제2상(산화물 분산상)을

선택 산화를 통해 기지(Matrix) 조직에 균일하게 분산되어 있다.

[0036] 본 발명에서 상기 제2상 산화물은 상술한 주요 합금원소인 Fe, Cu, Ni, Mn, Co 중 일부 또는 전부에 의해 형성된 치환형 고용체 기지에, 제2상 형성 합금원소 인 Y, Ti, Mo, Al, Si 및 Zr 중 1종 이상을 첨가한 후 이들을 선택 산화함으로써 효과적으로 형성될 수 있다.

[0037] 이렇게 선택 산화된 나노 크기의 제2상(산화물)인 Y_2O_3, TiO_2, Mo_2O_3, Al_2O_3, SiO_2, ZrO_2 입자들을 기지 조직 내에 균일하게 분산되어 (Co, Cu, Fe, Ni, Mn)등에 의해 형성된 고 엔트로피 합금 기지의 configurational entropy 증가에 기여하여 고용체를 안정화시킨다.

[0038] 본 발명에서는 상기 나노 크기의 제2상(산화물)인 Y_2O_3, TiO_2, Mo_2O_3, Al_2O_3, SiO_2, ZrO_2 입자들은, 내열 합금에 대한 중량%로 0.01~5.0% 범위로 함유되어 있음이 바람직하다. 만일 상기 나노 크기의 분산상이 기지 내에 적게 분포하면 분산강화 효과가 크기 않으며, 너무 많이 분포하면 가공성과 연성이 감소하는 문제점이 야기될 수 있기 때문이다.

[0039] 보다 바람직하게는, 상기 나노 크기의 분산상이 0.01~2.0% 범위로 함유되어 있는 것으로서 이때 분산강화 효과가 극대화될 수 있다.

[0040] 도 1은 본 발명의 고 엔트로피 분산 강화형 내열 합금의 미세조직을 개략적으로 나타낸 모식도이다. 구체적으로, 도 1 (a)는 본 발명의 고 엔트로피 분산강화형 내열 합금을 제조하는 과정에서 선택 산화 전에 단상의 고용체인 기지 조직(Matrix)에 분산상이 존재하지 않는 형태를 나타낸 것이며, 도 1 (b)는 도 1 (a)에 비교하여 선택 산화를 통해서 형성된 나노 크기의 제2상(산화물)이 기지 조직 전반에 걸쳐서 고르게 분포되어 있는 고 엔트로피 분산강화형 내열 합금을 잘 나타내고 있다.

[0041] 다음으로, 본 발명의 고 엔트로피 분산강화형 내열 합금의 제조방법에 대해 설명한다.

[0042] 먼저, 본 발명에서는 중량%로, Fe: 5% 초과 35% 이하, Cr: 5% 초과 35% 이하를 포함하고, Ni: 5% 초과 35% 이하, Mn: 5% 초과 35% 이하 및 Co: 5% 초과 35% 이하로 이루어진 그룹에서 선택된 4종 이상을 포함하는 기지 금속 분말을 마련한다.

[0043] 그리고 Y: 0.01% 초과 5% 이하, Ti: 0.01% 초과 5% 이하, Mo: 0.01% 초과 5% 이하, Al: 0.01% 초과 5% 이하, Si: 0.01% 초과 5% 이하 및 Zr: 0.01% 초과 5% 이하 중 선택된 1종 이상의 금속을 포함하는 제2상 산화물 형성을 위한 합금 원소 분말을 또한 마련한다.

[0044] 상기 제2상 산화물 형성을 위한 합금원소인 Y, Ti, Mo, Al, Si 및 Zr 함량이 각각 0.01~5.0%인 것이 바람직하다. 상기 합금원소 Y, Ti, Mo, Al, Si 및 Zr 함량이 각각 0.01% 미만인 경우에는 분산강화 효과에 기여하지 못하며, 그 함량이 5%를 초과하는 경우에는 기지(Matrix) 조직에 분산물이 과다하게 분포하여 기계적/물리적 특성이 저하될 우려가 있기 때문이다.

[0045] 이어, 본 발명에서는 상기와 같이 마련된 기지 금속 분말과 합금원소 분말을 혼합한 후, 성형한다.

[0046] 본 발명에서 상기 혼합과정은 합금분말을 균일하게 혼합하기 위한 것으로서 V-Mixer를 이용하여 100~700rpm으로 작동하여 실시할 수 있다.

[0047] 그리고 균일하게 혼합된 분말을 용기에 넣어 성형한다. 분말성형에서는 통상의 성형 장비를 이용하였으며, 성형시 성형압력은 100~1000kg/mm^2으로 30~180초 유지함이 바람직하다.

[0048] 그리고 본 발명에서는 상기 성형된 성형체를 700 ~ 1200℃의 온도범위에서 상기 합금원소를 선택 산화시킴으로써 기지 조직 내에 Y_2O_3, TiO_2, Mo_2O_3, Al_2O_3, SiO_2 및 ZrO_2로 이루어진 산화물 그룹 중 선택된 1종 이상의 나노 크기의 제2상 산화물을 형성하여 균일하게 분산시킨다.

[0049] 이러한 선택 산화 공정은 분말이 성형된 성형체을 열처리로에서 선택 산화 함으로써 실시될 수 있다. 상기 선택

산화는 기지(Matrix)에서 Y, Ti, Mo, Al, Si, 및 Zr 중 1종 이상의 합금 원소의 산화를 유도하여 나노 크기의 제2상(산화물)을 형성시키는 공정으로 700~1200℃에서 20~120 분 동안 실시함이 바람직하다. 상기 선택 산화 공정에서 선택 산화 온도가 낮으면 선택 산화 반응속도 늦어지는 반면에, 선택 산화 온도가 높아질수록 산화와 소결이 동시에 진행되어 선택 산화 효율이 낮아질 수 있기 때문이다. 보다 바람직하게는, 800~900℃에서 30~60 분 동안 가열하는 것이다.

[0050] 이후, 본 발명에서는 상기 선택 산화된 성형체를 900 ~ 1300℃의 온도범위에서 소결한 후 합금으로 제조한다. 이러한 소결은 환원분위기에서 900~1300℃의 온도범위에서 10~120분 유지하는 것이 바람직하다. 왜냐하면 소결 공정에서 소결온도가 너무 낮으면 소결이 일어나지 않거나 소결이 천천히 진행되어 효율이 떨어지는 반면에, 온도가 너무 높으면 융점이 낮은 합금원소의 부분 용융이 발생하기 때문이다. 보다 바람직하게는, 900~1000℃에서 30~60분 동안 가열하는 소결공정으로 구성하는 것이다.

[0051] 본 발명에서는 그 방법에 대해 특별히 한정하지 않으며, 본 발명이 속하는 기술분야에 통상 행해지는 방법에 의한다. 예를 들어, 주조, 아크 용해, 분말 야금법 등을 통해서 상기 합금으로 제조할 수 있다.

[0052] 다음으로, 본 발명에서는 상기 제조된 합금을 열간 가공한다. 상기 열간 가공은 선택 산화에 의하여 형성된 미세한 산화물 입자를 균일하게 유도하기 위한 공정으로서, 900~1300℃의 온도범위에서 10~120분 유지하는 것이 바람직하다. 왜냐하면 열간 가공온도가 낮으면 열간 가공이 어려워지며 또한 가공 효율이 낮아지는 반면에, 온도가 높으면 융점이 낮은 합금원소의 부분 용융 현상이 일어나기 때문에 온도 범위를 엄격히 제한할 필요가 있다. 보다 바람직하게는, 900~980℃에서 30~60분 유지후 열간 가공을 행하는 것이다.

[0053] 상기 열간가공 후에는 냉각을 행한다. 상기 냉각 방식을 특별히 한정하기 않으므로, 공냉이나 수냉의 방식으로 행할 수 있다.

[0054] 상기 방법으로 제조된 고 엔트로피 합금에 대해, 추가적으로 가공을 행할 수 있다. 본 발명에서 상기 가공 방법은 특별히 한정하는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 행해지는 통상의 가공 방법이면 적용될 수 있다. 예를 들면, 열간 가공(hot working), 압연(rolling), 압출(drawing), 상온 가공 등을 들 수 있다.

[0055] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 상세히 설명한다.

[0056] (실시예)

표 1

[0057]

구분	조성성분(중량%)							
	Fe	Cr	Mn	Ni	Co	Y	Ti	Mo
비교예 1	20	20	22	18	20			
비교예 2	25	25		25	25			
비교예 3	20	20	20	20	20			
발명예 1	20	20	19.8	20	20	0.2		
발명예 2	20	20	18	20	20	2.0		
발명예 3	25	25		24.8	25		0.2	
발명예 4	25	25	25	24.8				0.2
발명예 5	25	25	23	25				2.0
발명예 6	25	25	24.8	25			0.2	
발명예 7	25	25	23	25			2.0	

[0058] 상기 표 1의 조성(중량%)을 갖는 금속 재료를 준비하고, 금속성분을 균일하게 혼합하였다. 그리고 혼합된 분말을 Φ180㎜*200㎜의 성형 용기에 넣어 성형하였다. 이때, 성형 압력은 200kg/㎟으로 30초 유지하였다.

[0059] 이어, 제조된 성형체에 선택 산화 공정을 적용하여 Y, Ti, Mo와 같은 금속원소의 제2상(산화물) 형성을 유도하

고자 1000℃에서 30분 동안 유지하였다. 선택 산화 후, 소결은 1200℃에서 30 분 동안 환원분위기에서 실시하여 하기 표 2와 같은 조성의 합금을 제조하였다. 이후, 제조된 합금을 1,200℃에서 30분 유지 후 열간 압출을 통하여 10㎜*10㎜의 판재로 압출하고 공냉하였다.

[0060] 한편, 이렇게 제조된 고 엔트로피 분산강화형 내열합금에 대해서, 상온에서 압연 가공을 행하여 1㎜ 두께의 판재를 만들었으며, 상기와 같이 제조된 고 엔트로피 분산강화형 내열합금에 대해서, 인장시험을 수행하고 그 기계적 물성을 평가하여 이를 하기 표 2에 함께 병기하였다.

표 2

[0061]

구분	합금	미세조직	인장강도 (MPa)	항복강도 (MPa)	800℃ 항복강도 (MPa)	연신율 (%)
비교예 1	$Co_{20}Cr_{20}Fe_{20}Mn_{22}Ni_{18}$	고용체 단상	620	480	-	40
비교예 2	$Fe_{25}Ni_{25}Co_{25}Cr_{25}$	고용체 단상	1000	870	-	35
비교예 3	$Fe_{20}Mn_{20}Ni_{20}Co_{20}Cr_{20}$	고용체 단상	760	640	-	17
발명예 1	$Fe_{20}Cr_{20}Ni_{20}Mn_{19.8}Co_{20}Y_2O_{3\ 0.2}$	고용체 단상 +산화물(0.5~50nm)	1250	925	835	25
발명예 2	$Fe_{20}Cr_{20}Ni_{20}Mn_{18}Co_{20}Y_2O_{3\ 2.0}$	고용체 단상 +산화물(0.5~50nm)	1395	983	880	23
발명예 3	$Fe_{25}Cr_{25}Ni_{24.8}Co_{25}TiO_{2\ 0.2}$	고용체 단상 +산화물(0.5~50nm)	1225	935	836	27
발명예 4	$Fe_{25}Cr_{25}Ni_{24.8}Mn_{25}Mo_2O_{3\ 0.2}$	고용체 단상 +산화물(0.5~50nm)	1350	945	842	23
발명예 5	$Fe_{25}Cr_{25}Ni_{25}Mn_{23}Mo_2O_{3\ 2.0}$	고용체 단상 +산화물(0.5~50nm)	1380	973	863	21
발명예 6	$Fe_{25}Cr_{25}Ni_{25}Mn_{24.8}TiO_{2\ 0.2}$	고용체 단상 +산화물(0.5~50nm)	1210	905	810	20
발명예 7	$Fe_{25}Cr_{25}Ni_{25}Mn_{23}TiO_{2\ 2.0}$	고용체 단상 +산화물(0.5~50nm)	1340	950	830	21

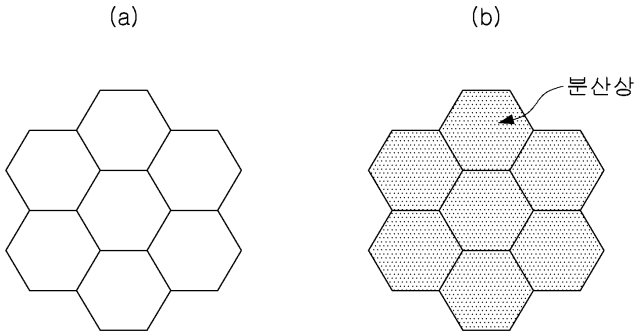
[0062] 상기 표 2에 나타난 바와 같이, 본 발명의 조성을 만족하고, 기지조직(matrix)이 선택 산화를 통하여 일부 금속이 나노 크기의 제2상(산화물)으로 형성된 미세한 입자을 포함하고, 제2상(산화물)이 기지에 균일하게 분산된 구조를 갖는 발명예 1 내지 7의 경우에는 800℃ 고온에서 높은 강도와 우수한 연신율을 가짐을 알 수 있다.

[0063] 이에 비하여, 비교예 1-3은 선택 산화공정을 통하여 일부 금속을 산화시키는 기술과 무관한 것으로서, 제2상 산화물 입자들이 형성되지 않고 합금이 고용체 단상으로 존재하게 되어 800℃ 고온에서 인장 강도 및 항복 강도가 좋지 않음을 알 수 있다.

[0064] 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

