(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0067133
(43) 공개일자 2021년06월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C22C 38/40 (2006.01) *C21D 9/70* (2006.01)
C22C 38/06 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C22C 38/40 (2013.01)
C21D 9/70 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0156449
(22) 출원일자 2019년11월29일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
한국재료연구원
경상남도 창원시 성산구 창원대로 797 (상남동)
(72) 발명자
임가람
경상남도 창원시 성산구 원이대로878번길 9(가음동, 창원가음한화꿈에그린)
나영상
경상남도 창원시 성산구 대암로 253 (성주동, 프리빌리지아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인(유한) 대아

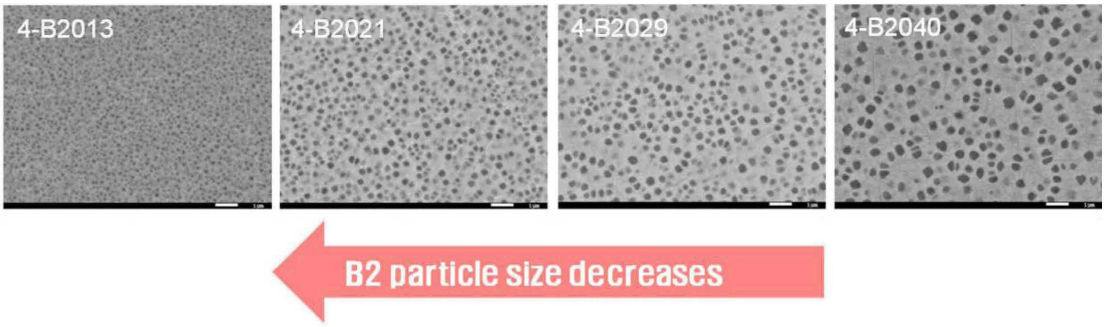
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 **고엔트로피 합금 및 그 제조 방법**

(57) 요 약

본 발명은 고온에서 기계적 특성이 우수한 고엔트로피 합금과 상기 고엔트로피 합금의 제조 방법에 관한 것으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 고엔트로피 합금은, 원자 %로, Ni: 8~13%, Al: 8~18%, Cr: 13~33%, 잔부 Fe를 포함하고, 기지는 bcc 결정 구조를 가지는 것을 특징으로 한다.

대 표 도



(52) CPC특허분류
C22C 38/06 (2013.01)
(72) 발명자
원종우
경상남도 창원시 성산구 원이대로878번길 9

권현준
경상남도 창원시 성산구 창원대로 797 한국기계연구원부설재료연구소

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 PNK6110
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 국가과학기술연구회
연구사업명 재료연구소 운영비지원사업
연구과제명 고온용 경량 고엔트로피합금 개발(A)(2/3)
기 여 율 95/100
과제수행기관명 한국기계연구원부설 재료연구소
연구기간 2019.01.01 ~ 2019.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 PNCA490
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 창의소재디스커버리사업
연구과제명 극한 환경용 다기능 고엔트로피합금 대용량 제조 공정 및 산업화 관련 기술 개발(3/3)
기 여 율 5/100
과제수행기관명 한국기계연구원부설 재료연구소
연구기간 2018.02.01 ~ 2019.01.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

원자 %로, Ni: 8~13%, Al: 8~18%, Cr: 13~33%, 잔부 Fe를 포함하고,

기지는 disordered bcc 결정 구조를 가지는 것을 특징으로 하는,

고엔트로피 합금.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 합금은 부피 %로 15~25%의 ordered bcc 구조를 갖는 제2상을 포함하는 것을 특징으로 하는,

고엔트로피 합금.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 제2상은 상기 기지와 정합(coherent) 계면을 가지는 것을 특징으로 하는,

고엔트로피 합금.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 제2상은 큐보이드(cuboid) 형상을 가지는 것을 특징으로 하는,

고엔트로피 합금.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 합금은 원자 %로 0.1% 미만의 C를 더 포함하는,

고엔트로피 합금.

청구항 6

원자 %로, Ni: 8~13%, Al: 8~18%, Cr: 13~33%, 잔부 Fe를 포함하는 합금을 용해하여 잉곳을 제조하는 단계,

상기 잉곳을 균질화 처리하는 단계를 포함하는,

고엔트로피 합금의 제조 방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 잉곳은 플라즈마 아크 용해법으로 용해되고,

상기 균질화 처리는 1100~1350℃에서 1~24시간 동안 열처리되는,

고엔트로피 합금의 제조 방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 균질화 처리 후 상기 합금은 disordered bcc 기지와 부피 %로 15~25%의 큐보이드(cuboid) 형상의 ordered bcc 제2상을 포함하고,

상기 기지와 상기 제2상의 계면은 정합(coherent) 계면인,

고엔트로피 합금의 제조 방법.

청구항 9

제6항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 합금은 원자 %로 0.1% 미만의 C를 더 포함하는,

고엔트로피 합금의 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 고온에서 기계적 특성이 우수한 고엔트로피 합금과 상기 합금의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 고엔트로피 합금(하이엔트로피 합금, high entropy alloy)은 통상 복수 개의 합금 원소 각각이 5~35 at.% 이상 포함되는 합금을 말한다. 상기 고엔트로피 합금은 특유의 높은 강도와 연성으로 인해 최근 들어 주목을 받고 있다.

[0003] 고엔트로피 합금이 고온에서 적용되기 위해서는 고온에서의 열 안정성이 필수적이다. 그러나 대부분의 고엔트로피 합금은 고온에서의 안정성이 취약하여 고온용 구조재료로 활용하기가 어렵다.

[0004] 일례로써 종래의 대표적인 고엔트로피 합금인 AlCoCrFeNi 고엔트로피 합금의 경우, Co 및 Ni 함량이 높은 경우 합금의 원자가 전자 밀도 (valence electron concentration, VEC) 값이 상승하여 고온에서 bcc(body centered cubic)에서 fcc(face centered cubic)로의 상변태가 발생한다. 또한 상기 AlCoCrFeNi 고엔트로피 합금은 고온에서 시그마 상이 석출되어 합금의 강도와 연성을 저하시킨다.

[0005] 도 1은 상기 AlCoCrFeNi 고엔트로피 합금의 고온 기계적 강도와 미세 조직 변화를 도시한다. 도 1에서 도시한 바와 같이 상기 AlCoCrFeNi 고엔트로피 합금은 약 600℃ 부근에서 시그마 상이 석출하고 700℃에서는 fcc가 나타나며, 그로 인해 고온 강도가 급격히 저하된다.

[0006] 한편 금속이 고온에서 구조용 재료로 사용되기 위해서는 고온에서의 우수한 기계적 강도를 가져야 한다. 다시 말하면 고온 재료는 고온에서도 높은 강도를 안정적으로 구현할 수 있는 강화기구를 가져야 한다.

[0007] 일반적으로 구조용 재료의 강화 기구로는 결정립 미세화, 고용 강화, 석출 강화 또는 분산 강화 등이 효과적으로 알려져 있다.

[0008] 이 중 고용 강화는 기지 자체의 용해도가 한정적이어서 그 적용이 제한된다.

[0009] 한편 결정립 미세화는 강도와 연성을 동시에 향상시킬 수 있는 장점이 있으나 고온에서는 결정립이 미세화될수

록 오히려 강도는 감소하므로 바람직하지 못하다.

[0010] 한편 석출 강화 및 분산 강화는 기지 내에 미세한 제2상을 형성함으로써 재료를 강화시킨다. 그런데 석출물 또는 분산물이 고온에서 불안정하면, 석출물의 조대화 또는 분산물의 용해가 발생하여 합금의 강도 증가에 효과적이지 못하게 된다.

[0011] 따라서 고온에서의 기계적 강도를 안정적으로 확보할 수 있는 고엔트로피 합금 개발이 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 본 발명의 목적은 고온에서도 우수한 기계적 강도를 확보할 수 있는 새로운 고엔트로피 합금을 제공하는 것이다.

[0013] 구체적으로 본 발명은 고온에서의 기계적 강도를 안정적으로 유지할 수 있는 미세조직을 가지는 새로운 고엔트로피 합금을 제공하는 것이다.

[0014] 또한 본 발명의 다른 목적은 고온에서도 석출물의 조대화 없이 안정한 미세조직을 가질 수 있는 새로운 고엔트로피 합금을 제공하는 것이다.

[0015] 나아가 본 발명은 기존의 고엔트로피 합금과는 달리 고가의 Co를 포함하지 않는 새로운 고엔트로피 합금을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0016] 상기의 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 실시예에 따른 Al-Cr-Fe-Ni계 고엔트로피 합금은, 원자 %로, Ni: 8~13%, Al: 8~18%, Cr: 13~33%, 잔부 Fe를 포함하고, bcc 결정 구조의 기지를 포함할 수 있다.

[0017] 바람직하게는, 상기 합금은 부피 %로 15~25%의 ordered bcc 구조를 가지는 제2상을 포함할 수 있다.

[0018] 이 때, 상기 제2상은 상기 기지와 정합(coherent) 계면을 가질 수 있다.

[0019] 또한, 상기 제2상은 큐보이드(cuboid) 형상을 가질 수 있다.

[0020] 바람직하게는, 상기 합금은 원자 %로 0.1% 미만(0%는 제외)의 C를 더 포함할 수 있다.

[0021] 상기의 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 실시예에 따른 고엔트로피 합금의 제조 방법은, 원자 %로, Ni: 8~13%, Al: 8~18%, Cr: 13~33%, 잔부 Fe를 포함하는 합금을 용해하여 잉곳을 제조하는 단계, 상기 잉곳을 균질화 처리하는 단계를 포함할 수 있다.

[0022] 바람직하게는, 상기 잉곳은 플라즈마 아크 용해법으로 용해되고, 상기 균질화 처리는 1100~1350℃에서 1~24시간 동안 열처리될 수 있다.

[0023] 이 때, 상기 균질화 처리 후 상기 합금은 bcc 기지와 부피 %로 15~25%의 큐보이드(cuboid) 형상의 ordered bcc 제2상을 포함하고, 상기 기지와 상기 제2상의 계면은 정합(coherent) 계면일 수 있다.

[0024] 바람직하게는, 상기 합금은 원자 %로 0.1% 미만의 C를 더 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0025] 본 발명에 의하면 고가의 Co를 삭제하고 Al 첨가량을 높임으로써 고온에서도 우수한 기계적 강도를 확보할 수 있는 새로운 고엔트로피 합금 및 그 제조 방법을 제공할 수 있는 장점이 있다.

[0026] 구체적으로 본 발명은 고온에서 상변태가 발생하지 않고 기지의 결정 구조를 그대로 유지하여 고온 기계적 특성이 우수한 고엔트로피 합금을 제공할 수 있다.

[0027] 보다 구체적으로 본 발명은 기지와 정합계면을 형성하여 고온에서도 입자 조대화가 발생하지 않고 큐보이드(cuboid) 형상을 가져서 강화 효과가 뛰어난 제2상 입자를 포함하는 고엔트로피 합금을 제공할 수 있다.

[0028] 나아가 본 발명에 의하면 별도의 TMP(thermo-mechanical treatment) 없이도 간단한 열처리를 통해 고온 기계적 특성이 우수한 고엔트로피 합금을 제공할 수 있다.

[0029] 상술한 효과와 더불어 본 발명의 구체적인 효과는 이하 발명을 실시하기 위한 구체적인 사항을 설명하면서 함께 기술한다.

도면의 간단한 설명

[0030] 도 1은 AlCoCrFeNi 고엔트로피 합금의 고온 기계적 강도와 미세 조직 변화를 도시한 것이다.

도 2는 다양한 고엔트로피 합금들의 원자가 전자 밀도(VEC) 값과 기지의 결정구조와의 상관관계를 도시한 것이다.

도 3은 Al-Cr-Fe-Ni 계에서 Al 함량에 따른 고온 안정상 변화를 나타내는 pseudo-binary 상태도를 도시한 것이다.

도 4는 Fe-Cr-Al 3원계에서 기지 내의 Al 함량에 따른 BCC 기지의 상 안정성을 나타내는 pseudo-binary 상태도를 도시한다.

도 5는 발명의 실시예에 따른 고엔트로피 합금에서 Cr 함량이 원자 %로 13%에서 40%로 증가함에 따른 제2상 입자의 크기를 도시한다.

도 6은 C 첨가에 따른 본 발명의 실시예에 따른 고엔트로피 합금의 미세조직의 변화를 도시한다.

도 7은 균질화 열처리에 따른 본 발명의 실시예에 따른 고엔트로피 합금의 미세조직의 변화를 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031] 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.

[0032] 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.

[0033] 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.

[0035] 종래의 고엔트로피 합금의 고온 미세조직 또는 상(phase) 안정성 저하를 해결하기 위해, 본 발명의 고엔트로피 합금은 고온에서 기지가 bcc 격자(또는 결정 구조)를 안정적으로 유지하는 것을 기술적 특징들 중 하나로 한다.

[0036] 또한 본 발명의 고엔트로피 합금은 고온에서의 우수한 기계적 강도를 확보하기 위해 고온에서 bcc 격자의 기지와 함께 안정한 제2상을 포함하는 미세조직을 가지는 것을 기술적 특징들 중 하나로 가진다.

[0038] 도 2는 다양한 고엔트로피 합금들의 원자가 전자 밀도(VEC) 값과 기지의 결정구조와의 상관관계를 도시한 것이다.

[0039] 도 2에서 도시한 바와 같이, 고엔트로피 합금들은 Co 등의 높은 원자가 전자를 가진 전이 금속의 함량이 높을수록 합금의 평균 원자가 전자 밀도 값이 높아지고 그 결과 기지는 bcc에서 fcc로 결정 구조가 변화함을 알 수 있다.

[0040] 따라서 본 발명의 실시예에서의 고엔트로피 합금은, 고온에서도 bcc 기지를 안정적으로 유지할 수 있도록 하기

위해, 이하의 설명에서와 같이 Co가 제거되고 기타 Al, Ni, Cr 등의 조성범위가 제어된 특징이 있다.

[0042] 한편 단상(single phase)의 미세조직은 기계적 강도 향상을 도모하기 매우 어렵다. 따라서 본 발명의 실시예에서의 고엔트로피 합금은 고온에서의 높은 기계적 강도를 확보하기 위해 bcc 기지 내에 고온에서도 안정한 제2상을 가진다.

[0043] 이 때, 상기 제2상은 고온에서 용해되거나 조대화되지 않는 것이 바람직하다.

[0044] 나아가 상기 제2상은 고온에서 전위(dislocation)와의 상호 작용을 일으켜서 전위의 이동을 방해하는데 유리하도록 큐보이드(cuboid) 형상을 가지는 것이 보다 바람직하다.

[0046] 도 3은 Al-Cr-Fe-Ni 계에서 Al 함량에 따른 고온 안정상 변화를 나타내는 pseudo-binary 상태도를 도시한 것이다.

[0047] 도 3에서 도시한 바와 같이, Al-Cr-Fe-Ni계 합금은 특정 Al 조성 범위에서 고온에서 bcc 구조를 가지는 A2 단상 영역을 가지며, 온도가 감소하게 되면 disordered bcc 구조의 A2와 ordered bcc 구조의 B2가 공존하는 이상 영역을 가짐을 알 수 있다.

[0048] 따라서 본 발명의 실시예에 따른 고엔트로피 합금은 용융점 근처의 고온에서 A2(bcc) 단상을 가지며 사용 온도, 바람직하게는 500℃ 이상의 고온에서는 A2(bcc)+B2(ordered bcc)의 이상(dual phase)을 가지는 것을 기술적 특징으로 한다.

[0049] 특히 본 발명의 실시예에 따른 고엔트로피 합금의 제2상이 ordered 구조를 가지게 되면, ordered 구조의 느린 확산 속도 및 화학양론적 특성은 제2상의 열안정성을 획기적으로 향상시킬 수 있다.

[0050] 나아가 본 발명의 실시예에 따른 고엔트로피 합금의 제2상은 기지와 정합 계면(coherent interface)를 가지는 것이 바람직하다.

[0051] 기지와 제2상 입자의 계면이 정합 계면인 경우, 계면의 구조적 안정성이 향상되고 그로 인해 고온에서도 제2상 입자의 조대화(coarsening)가 발생하기 어렵게 된다. 제2상 입자가 조대화되지 않으면, 미세한 제2상 입자로 인해 본 발명의 실시예에 따른 고엔트로피 합금의 강도는 매우 효과적으로 증가하게 된다.

[0052] 나아가 상기 제2상 입자의 형상은 구형보다는 큐보이드(cuboid) 형상인 것이 보다 바람직하다. 만일 입자의 형상이 구형인 경우, 전위(dislocation)와의 상호 작용이 감소될 수 있기 때문이다.

[0054] 상기와 같은 기술적 특징을 달성하기 위해, 이하에서는 본 발명의 실시예에 따른 고엔트로피 합금의 성분 및 조성범위와 미세조직에 대해 설명하기로 한다.

[0056] 먼저 본 발명의 실시예에 따른 고엔트로피 합금은 Ni을 필수 성분으로 포함한다. 상기 Ni은 고온에서 안정한 제2상을 형성하는 기능을 수행한다.

[0057] 이 때 상기 제2상의 부피 분율은 15 내지 25 vol.%인 것이 바람직하다. 만일 상기 제2상이 15 vol.% 미만으로 포함되면, 제2상의 함유량이 지나치게 적게 되어 그로 인해 본 발명의 실시예에 따른 고엔트로피 합금의 강도가 낮아지게 된다. 반면 상기 제2상이 25 vol.% 초과로 포함되면, 본 발명의 실시예에 따른 고엔트로피 합금의 연성이 지나치게 작아지고 그로 인해 강도마저도 저하되는 문제가 있다.

[0058] 따라서 상기 Ni은 고온에서 안정한 제2상이 상기 합금 내에 15~25 vol.% 포함될 수 있도록 원자 %(at.%)를 기준으로 8 내지 13% 포함된다. 만일 상기 Ni이 8 원자%보다 적게 첨가되면, 제2상이 적게 형성되어 합금의 강도 증가 효과가 달성되지 않는다. 반면 Ni이 13 원자%보다 많이 첨가되면, 지나치게 많은 제2상으로 인해 합금의 연성은 물론 강도까지도 저하될 수 있다.

[0060] 한편 본 발명의 실시예에 따른 고엔트로피 합금은 상기 Ni 이외에도 Al을 필수 구성성분으로 포함한다.

[0061] 상기 Al은 상기 Ni과 함께 제2상 형성 원소이다. 이에 더하여 상기 Al은 제2상 형성 기능뿐만 아니라 bcc 기지 내에 일부 Al이 용해되어 원자가 전자 밀도를 낮춤으로써 bcc 기지의 안정성을 향상시킨다.

[0062] 더 나아가 상기 Al은 bcc 기지 내에 일부가 용해됨으로써 bcc 기지의 격자 크기(lattice parameter)를 변화시키게 된다. 그 결과 Al은 제2상과 bcc 기지 와의 격자 불일치(lattice misfit)를 변화시켜 제2상 입자의 스트레인 에너지(strain energy)를 제어할 수 있게 한다. 특히 제2상 입자의 스트레인 에너지는 제2상 입자의 형상 및 안정성과 함께 기지와 제2상 입자의 계면 특성을 결정하는 중요한 인자이다.

[0064] 도 4는 Fe-Cr-Al 3원계 합금에서 Al 함량에 따른 BCC 기지의 상 안정성을 나타내는 pseudo-binary 상태도를 도시한다.

[0065] 도 4는 Fe-Cr-Al 3원계 합금이 bcc 기지 내에서 안정한 제2상만을 미세조직으로 가지기 위해서는 Al을 원자 %로 최소 4% 이상 포함하고 있어야 함을 나타내고 있다. 반면, Al 함량이 높아질수록 강도는 증가하나 연신은 크게 감소한다. 따라서 상기의 기술적 이유로 인해 발명의 실시예에 따른 고엔트로피 합금은 Al 함량이 원자 %로 Ni 함량보다는 많되 Ni 함량 대비 5 at.%를 초과하지 않아야 한다.

[0066] 상기 Al의 첨가량 중 Ni과 비슷한 양의 Al은 상기 Ni과 함께 제2상을 형성한다. 그리고 남은 Al은 bcc 기지 내로 용해되어 bcc 기지 격자를 안정화시키고 나아가 기지의 격자 상수를 변화시켜 제2상의 안정성을 변화시킬 수 있다.

[0067] 따라서 상기 Al은 발명의 실시예에 따른 고엔트로피 합금 내에 원자 %(at.%)를 기준으로 8 내지 18% 포함된다. 만일 Al이 8%보다 적게 첨가되면, 제2상의 부피 분율이 낮아질 뿐만 아니라 기지인 bcc 격자의 안정성이 낮아져서 고온 강도 측면에서 바람직하지 못하다. 반면 Al이 18%보다 많이 첨가되면, 본 발명의 실시예에 따른 고엔트로피 합금의 연성이 매우 떨어지는 문제가 있다.

[0069] 또한 본 발명의 실시예에 따른 고엔트로피 합금은 상기 Ni과 Al 이외에도 Cr을 필수 구성성분으로 포함한다.

[0070] 상기 Cr은 본 발명의 실시예에 따른 고엔트로피 합금의 내부식성을 향상시키는 기능을 수행한다.

[0071] 이에 더하여 상기 Cr은 본 발명의 실시예에 따른 고엔트로피 합금의 강도에도 영향을 미친다.

[0072] 본 발명의 실시예에 따른 고엔트로피 합금에서는 전반적으로는 Cr의 첨가량이 증가할수록 합금의 강도는 증가할 것으로 예상되었다.

[0073] 그런데 Cr의 첨가량이 증가할수록 제2상의 입자 크기도 동반하여 커지는 현상이 관찰되었다. 상기 제2상 입자의 크기 증가는 오히려 합금의 강도를 저하시킬 수 있다.

[0075] 도 5는 발명의 실시예에 따른 고엔트로피 합금에서 Cr 함량이 원자 %로 13%에서 40%로 증가함에 따른 제2상 입자의 크기를 도시한다.

[0076] 도 5에 도시된 바와 같이, Cr의 함량이 높아질수록 제2상 입자의 크기는 증가하는 경향을 명확히 보여준다. 이와 같은 Cr 함량과 제2상 입자 크기의 관계는 Cr 함량이 늘어나더라도 본 발명의 실시예에 따른 고엔트로피 합금의 강도가 단순히 선형적으로 높아지지 않음을 나타내는 것이다.

[0077] 이에 더하여 일반적인 합금과 같이, 본 발명의 실시예에 따른 고엔트로피 합금에서는 Cr의 함량이 증가할수록 연성이 저하된다.

[0078] 상기와 같은 Cr 첨가에 따른 기계적 특성의 복잡한 변화는 본 발명의 실시예에 따른 고엔트로피 합금에서의 Cr의 함유량에 따른 기계적 특성이 단순히 예측되지 않음을 입증하는 것이다.

[0079] 이하의 실시예에서 직접적으로 뒷받침될 것이나, 상기 Cr은 본 발명의 실시예에 따른 고엔트로피 합금 내에 원자 %(at.%)를 기준으로 13 내지 33% 포함된다.

[0080] 만일 Cr이 13%보다 적게 첨가되면, 합금의 내부식성 향상은 도모되기 어려운 문제가 있다. 반면 Cr이 33%보다 많이 첨가되면, 본 발명의 실시예에 따른 고엔트로피 합금의 연성이 크게 저하되는 문제가 있다.

[0082] 한편 본 발명의 실시예에 따른 고엔트로피 합금은 상기 Ni과 Al 및 Cr 이외에 잔부 기지로 Fe를 필수 구성성분으로 포함한다.

[0083] Fe는 기지인 bcc 격자를 안정화시킬 수 있고, 더 나아가 제2상 입자와 격자 불일치(lattice misfit) 값이 작아 제2상 안정화에 매우 효과적이다.

[0085] 또한 본 발명의 실시예에 따른 고엔트로피 합금은 상기 Ni, Al, Cr, 기지인 Fe 이외에 선택적으로 C를 포함할 수 있다.

[0086] C는 본 발명의 실시예에 따른 고엔트로피 합금 내에서 결정립계에 편석(segregation)되어 고온에서 취약해지는 결정립계에서의 입계의 응집강도(cohesive strength)를 향상시킨다. 그 결과 C는 본 발명의 실시예에 따른 고엔트로피 합금의 연성에 큰 감소 없이 강도를 증가시킬 수 있다.

[0087] 이 때 C의 첨가량은 원자 %로 0.1%보다 작은 것이 바람직하다. 만일 C가 0.1%보다 많이 첨가되면, C는 본 발명의 실시예에 따른 고엔트로피 합금의 입내에서 석출물을 석출시킬 수 있다. 상기 입내에서 석출된 석출물은 고온에서 강도 증가보다는 연성 감소를 유발시킬 가능성이 높다.

[0089] 이하 본 발명의 실시예에 따른 고엔트로피 합금의 제조 방법에 대해 설명한다.

[0090] 본 발명의 실시예에 따른 고엔트로피 합금은 먼저 플라즈마 아크 콜드 헐스 용해(plasma arc cold hearth melting)에 의해 잉곳으로 제조된다. 상기 플라즈마 아크 용해법은 응고 수축(shrinkage)에 의한 공동(cavity)나 개재물(inclusion)의 최소화에 매우 효과적이다.

[0091] 다음으로 상기 잉곳으로 제조된 합금은 균질화 처리(homogenization treatment)된다. 상기 균질화 처리는 주조에 의해 생긴 거시 편석 및 미시 편석 등을 제거하여 합금의 미세조직을 균질하게 하는 열처리이다. 본 발명에서의 상기 균질화 처리는 1100~1350℃에서 1~24 시간 동안 수행되는 것이 바람직하다.

[0092] 만일 균질화 처리 온도가 낮거나 시간이 짧으면, 확산 거리(diffusion length)가 짧아서 균질화 처리가 완료되지 못한다. 반면 균질화 처리 온도가 높거나 시간이 길면, 결정립 조대화나 제2상 입자의 조대화 및 산화가 지나치게 발생하는 문제가 있다.

[0094] 이하, 실험예들을 통해 본 발명의 실시예에 따른 고엔트로피 합금을 설명한다.

[0096] 아래의 표 1은 본 발명의 실험예들의 기계적 특성들을 요약한 것이다. 본 인장시험은 변형속도(strain rate) 0.001로 수행되었다.

[0098] <표 1>

	상온인장			고온(550℃)인장		
	인장강도	항복강도	연신율	인장강도	항복강도	연신율
4-B2013	954	932	1.3	813	755	23
4-B2017	930		0.7	786	764	22
4-B2021	854	589	0.5	757	746	11
4-B2025	911	577	0.5	819	814	22
4-B2029	919	751	0.6	854	837	18
4-B2033	972		0.5	796	792	14
4-B2040	400		0.1	969	963	7
4-B2513	926	789	0.6	781	698	17
4-B3012	605		0.3	149	35	3
4-B2013C0.05	939		0.6	869	791	23

[0099]

[0100] 먼저 상기 표 1에서의 합금들은 명명법은 다음과 같다.

[0101] Bxxxx와 같이 4자리 숫자로 표시된 합금에서의 B 다음의 처음 2자리 숫자는 제2상 입자의 부피 분율을 의미한다. 그리고 B 다음의 마지막 2자리 숫자는 합금 내의 Cr의 원자 %를 의미한다. 마지막으로 C가 이름에 기재된 합금은 C가 포함된 합금을 의미하며, C 다음의 숫자는 첨가된 C의 원자 %를 의미한다. 일례로써 B2013C0.05로 명명된 합금은 20 부피 %의 제2상 입자를 포함하고 Cr이 13 원자 % 포함되며 C가 0.05 원자 % 포함된 합금을 의미한다.

[0103] 상기 표 1을 살펴보면, 먼저 Cr 함량이 원자 %로 13%부터 21%로 증가함에 따라 합금의 상온 및 고온(550℃)에서의 강도와 연신율은 감소하는 경향을 보인다. 이는 앞에서 설명한 바와 같이 Cr 함량에 따른 제2상 입자의 크기와 관련이 있다.

[0105] 도 5는 발명의 실시예에 따른 고엔트로피 합금에서 Cr 함량이 원자 %로 13%에서 40%로 증가함에 따른 제2상 입자의 크기를 도시한다.

[0106] 도 5에서 도시한 바와 같이 Cr 첨가량이 원자 %로 13%에서 40%로 증가하게 되면, 상기 제2상 입자의 크기가 증가함을 알 수 있다.

[0107] 본 발명의 실시예에 따른 고엔트로피 합금에서의 상기 제2상 입자는 정합 계면을 가지며 큐보이드(cuboid) 형태를 가진다. 상기 제2상 입자가 미세할수록 본 발명의 실시예에 따른 고엔트로피 합금의 상온 및 고온(550℃)에서의 강도와 연성은 증가하게 된다. 따라서 Cr 함량이 13%에서 21%로 증가하게 되면, 제2상 입자의 크기 증가 효과로 인해 본 발명의 실시예에 따른 고엔트로피 합금의 강도와 연신율은 모두 감소하는 것으로 판단된다.

[0108] 반면 Cr 첨가량이 원자 %로 21%를 초과하게 되면, 본 발명의 실시예에 따른 고엔트로피 합금의 상온 및 고온(550℃)에서의 강도는 기지 내의 Cr 첨가로 인한 강화 효과에 더 영향을 받는다. 그 결과 합금의 강도는 Cr 첨가량이 증가함에 따라 전체적으로 증가하는 경향을 가지는 것으로 판단된다.

[0109]

[0110] 한편 상기 표 1에서의 B2013, B2513 및 B3012 실험예들은 본 발명의 실시예에 따른 고엔트로피 합금에서의 제2상 입자의 부피 분율에 따른 기계적 특성 변화를 직접적으로 나타낸다. B2013 및 B2513 합금들은 고온에서의 기계적 특성 값들이 비교적 우수한 것으로 측정된 반면, B3012 합금의 고온에서의 기계적 특성 값은 매우 취약한 것으로 측정되었다. 특히 B3012 합금의 경우 Cr 함량이 다른 실험예들 대비 다소 적음에도 불구하고 기계적 특성이 매우 취약한 것으로 측정되었다. 상기 측정 결과들은 본 발명의 실시예에 따른 고엔트로피 합금에서의 제2상 입자의 분율이 25%를 넘어가게 되면 상기 합금의 기계적 특성은 과도한 제2상 입자들로 인해 오히려 퇴화됨을 의미한다.

[0112] 아래의 표 2는 본 발명의 실험예들의 3.5 wt.% NaCl 수용액에서의 동전위 분극시험 결과들을 요약한 것이다.

[0114] <표 2>

Sample	E_{corr} (mV)	i_{corr} (A/cm^2)
B2013	-223	1.03E-07
B2017	-172	8.59E-08
B2021	-194	6.70E-08
B2025	-195	1.46E-07
B2029	-220	3.96E-07
B2033	-238	8.29E-07
B2040	-274	4.46E-07
SUS 304	-178	1.69E-07

[0115]

[0116] 상기 표2에서 나타난 바와 같이, 본 발명의 실시예에 따른 고엔트로피 합금은 SUS 304와 동등 수준 이상의 우수한 부식 특성을 가짐을 알 수 있다.

[0118] 도 6은 C 첨가에 따른 본 발명의 실시예에 따른 고엔트로피 합금의 미세조직의 변화를 도시한다.

[0119] As-cast 및 균질화 처리된 합금 모두 C가 원자 %로 0.05% 첨가되더라도 미세조직의 유의미한 변화는 관찰되지 않았다. C의 첨가는 특히 제2상의 크기, 모양 및 분율에 유의미한 변화를 유발하지 아니하였다. 그러나 상기 표 1에서의 B2013 합금과 B2013C0.05 합금의 기계적 특성을 비교해 보면, C가 상기 B2013 합금에 원자 %로 0.05% 첨가되면, 합금의 연신율의 감소를 동반하지 않고 합금의 강도만 효과적으로 향상됨을 알 수 있다.

[0121] 도 7은 균질화 열처리에 따른 본 발명의 실시예에 따른 고엔트로피 합금의 미세조직의 변화를 도시한다.

[0122] 표 3은 균질화 열처리에 따른 본 발명의 실시예에 따른 고엔트로피 합금의 고온(550℃)에서의 기계적 특성 평가 결과를 나타낸다. 본 인장시험은 변형속도 0.0001로 수행되었다.

[0124] <표 3>

	Yield strength (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation (%)
4-B2013_as-cast	616	655	31
4-B2013_HTed	672	727	28

[0125]

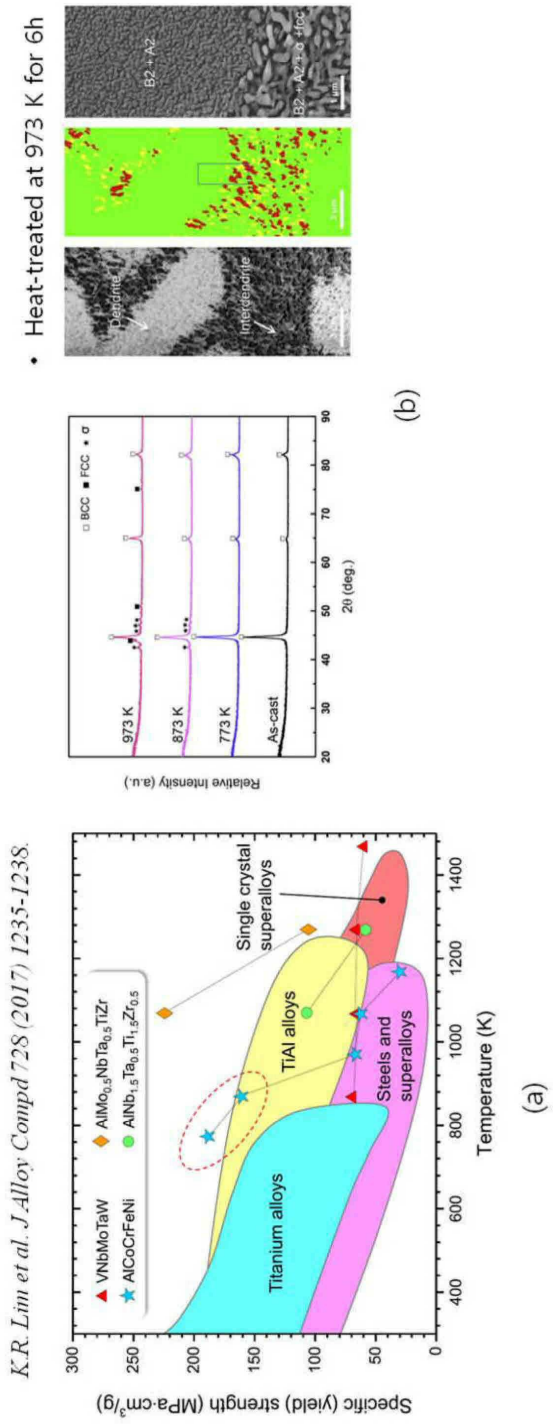
[0126] 도 7에서 도시하는 바와 같이, 균질화 처리는 본 발명의 실시예에 따른 고엔트로피 합금에서의 미세조직의 균질화와 함께 제2상 입자의 미세화를 발생시킴을 알 수 있다.

[0127] 한편 표 3에서의 기계적 특성 평가 결과는 상기 균질화 처리가 본 발명의 실시예에 따른 고엔트로피 합금의 강도 증가에 매우 효과적임을 제시한다.

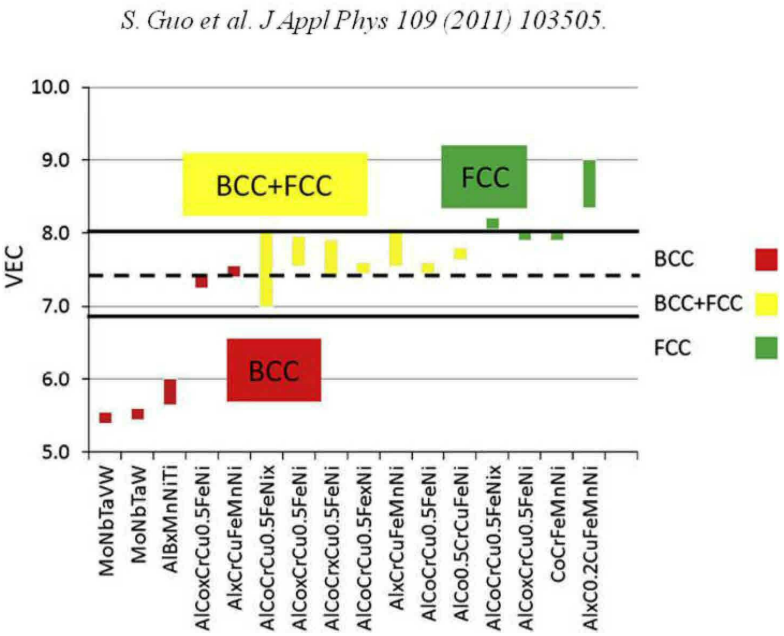
[0129] 이상과 같이 본 발명에 대해서 예시한 도면을 참조로 하여 설명하였으나, 본 명세서에 개시된 실시예와 도면에 의해 본 발명이 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 기술사상의 범위 내에서 통상의 기술자에 의해 다양한 변형이 이루어질 수 있음은 자명하다. 아울러 앞서 본 발명의 실시예를 설명하면서 본 발명의 구성에 따른 작용 효과를 명시적으로 기재하여 설명하지 않았을지라도, 해당 구성에 의해 예측 가능한 효과 또한 인정되어야 함은 당연하다.

도면

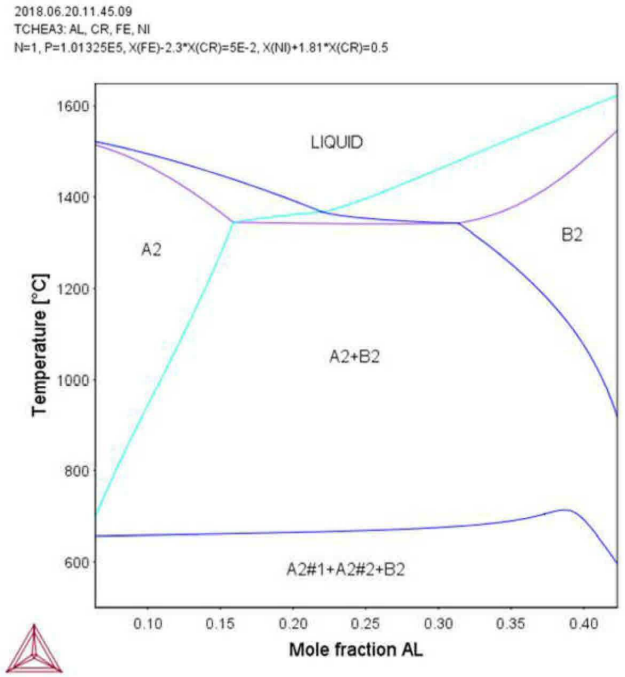
도면1


K.R. Lim et al. J Alloy Compd 728 (2017) 1235-1238.
Specific (yield) strength (MPa·cm³/g)
Temperature (K)
Titanium alloys
TiAl alloys
Steels and superalloys
Single crystal superalloys
VNbMoTaW
AlCoCrFeNi
AlMo0.5NbTa0.5TiZr
AlNb1.5Ta0.5Ti1.5Zr0.5
(a)
Relative Intensity (a.u.)
2θ (deg.)
973 K
873 K
773 K
As-cast
BCC
FCC
σ
(b)
• Heat-treated at 973 K for 6h
Dendrite
Interdendrite
B2 + A2
B2 + A2 + σ + fcc

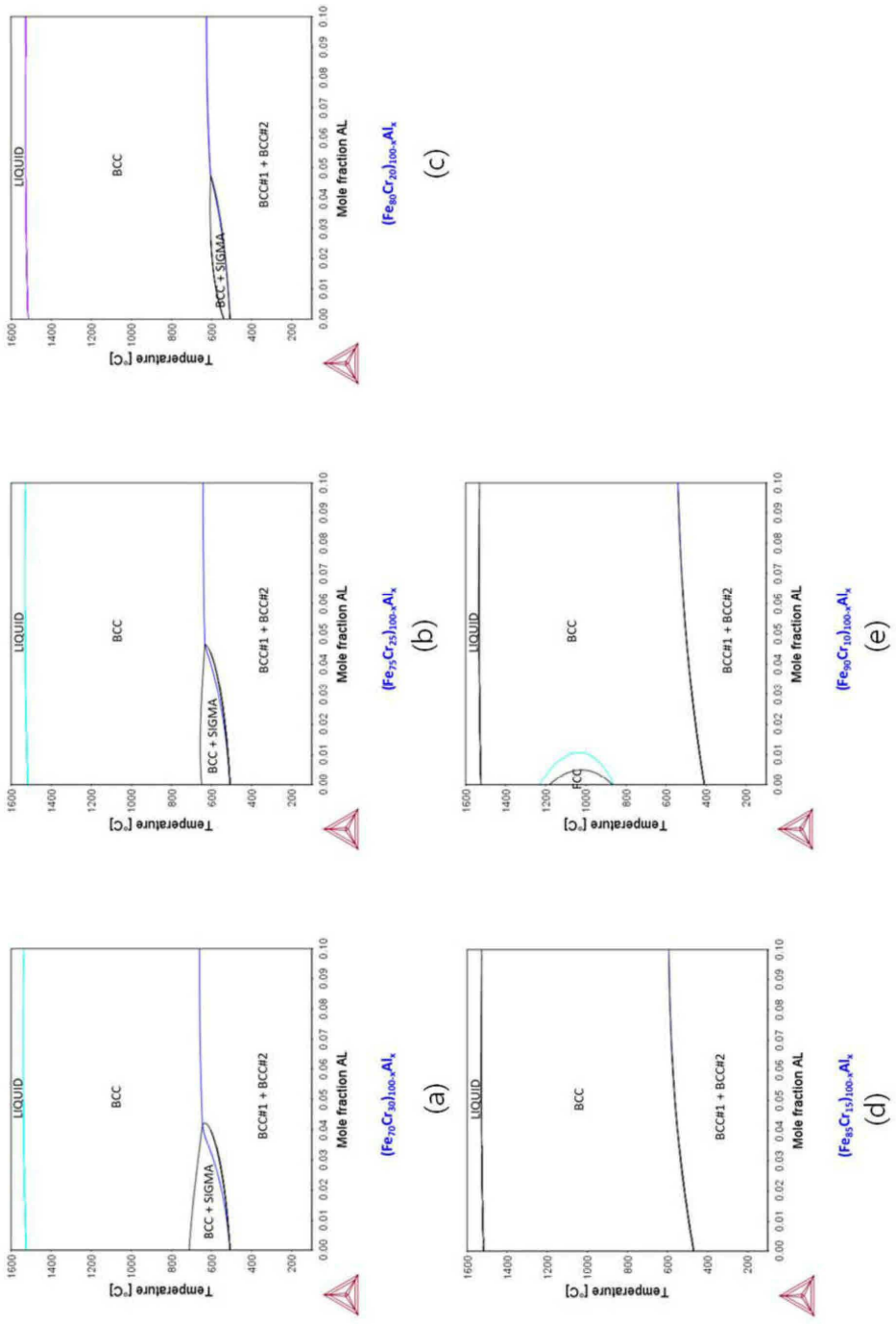
도면2


S. Guo et al. J Appl Phys 109 (2011) 103505.
10.0
9.0
8.0
7.0
6.0
5.0
VEC
BCC+FCC
FCC
BCC
BCC
BCC+FCC
FCC
MoNbTaVW
MoNbTaW
AlBxMnNiTi
AlCoxCrCu0.5FeNi
AlxCrCuFeMnNi
AlCoCrCu0.5FeNix
AlCoxCrCu0.5FeNi
AlCoCrxCu0.5FeNi
AlCoCrCu0.5FexNi
AlxCrCuFeMnNi
AlCoCrCu0.5FeNi
AlCo0.5CrCuFeNi
AlCoCrCu0.5FeNix
AlCoxCrCu0.5FeNi
CoCrFeMnNi
AlxC0.2CuFeMnNi

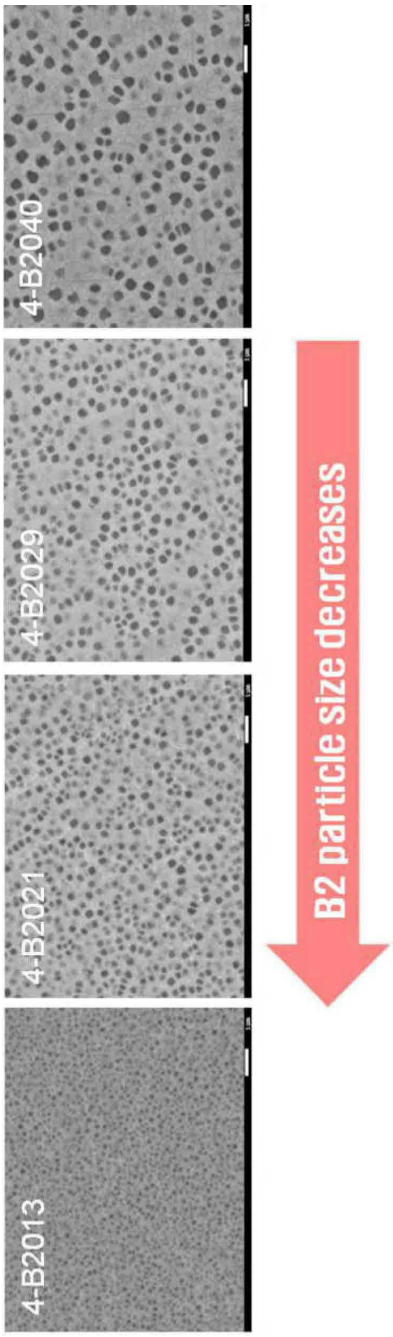
도면3


2018.06.20.11.45.09
TCHEA3: AL, CR, FE, NI
N=1, P=1.01325E5, X(FE)-2.3*X(CR)=5E-2, X(NI)+1.81*X(CR)=0.5
1600
1400
1200
1000
800
600
Temperature [°C]
LIQUID
A2
B2
A2+B2
A2#1+A2#2+B2
0.10
0.15
0.20
0.25
0.30
0.35
0.40
Mole fraction AL

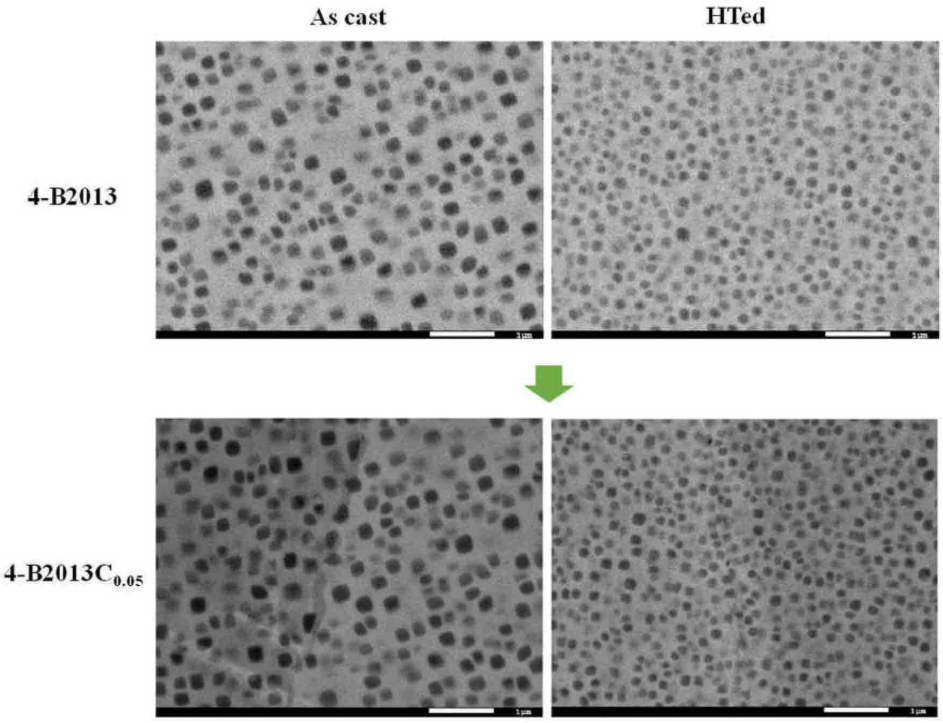
도면4


LIQUID
BCC
BCC + SIGMA
BCC#1 + BCC#2
FCC
Temperature [°C]
Mole fraction AL
(a) (Fe70Cr30)100-xALx
(b) (Fe75Cr25)100-xALx
(c) (Fe80Cr20)100-xALx
(d) (Fe85Cr15)100-xALx
(e) (Fe90Cr10)100-xALx

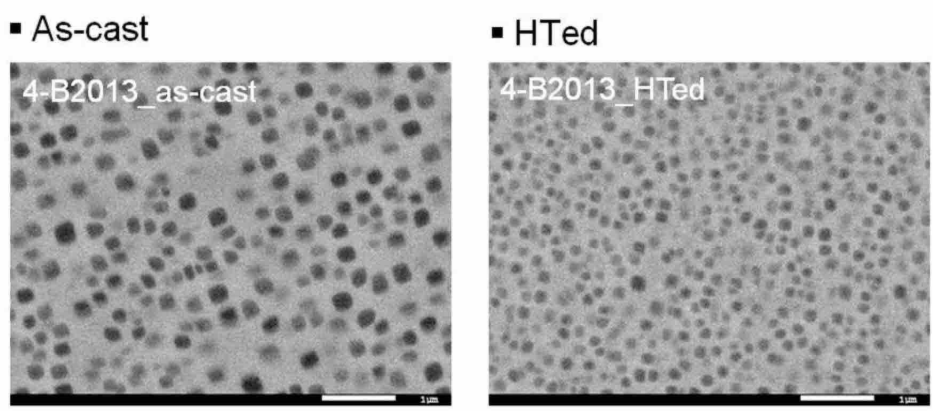
도면5



도면6


As cast
HTed
4-B2013
4-B2013C0.05

도면7


▪ As-cast
4-B2013_as-cast
▪ HTed
4-B2013_HTed