

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2017-0109158 (43) 공개일자 2017년09월28일
<hr/>		
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C22C 30/00 (2006.01) C22C 1/02 (2006.01) C22C 1/04 (2006.01) C22C 30/02 (2006.01)	(71) 출원인 충남대학교산학협력단 대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)	
(52) CPC특허분류 C22C 30/00 (2013.01) C22C 1/02 (2013.01)	(72) 발명자 홍순익 대전광역시 유성구 대덕대로541번길 68, 103동 1006호(도룡동 현대아파트)	
(21) 출원번호 10-2016-0032683	송재숙 대전광역시 중구 서문로 96, 303동 501호(문화동, 센트럴파크)	
(22) 출원일자 2016년03월18일	김형섭 경상북도 포항시 남구 지곡로 155 9동 703호 (지곡동, 교수아파트)	
심사청구일자 2016년03월18일	(74) 대리인 특허법인씨엔에스	

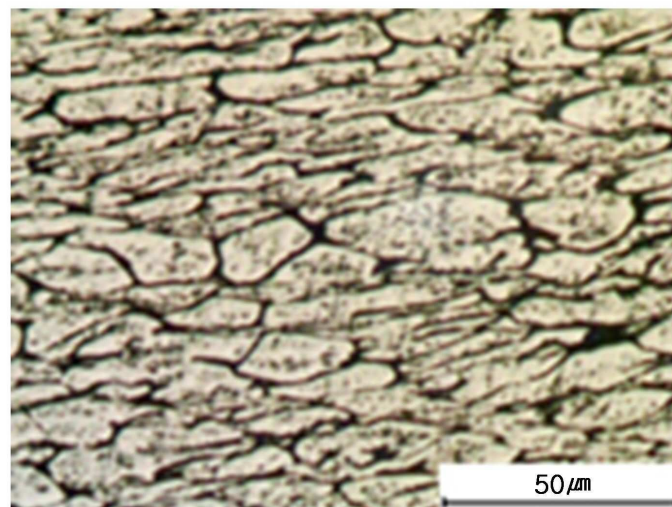
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 **침입형 고용강화 고 엔트로피 합금 및 그 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 전자기, 화학, 조선, 기계 등의 부품 소재 내지 극한 환경에서 사용되는 부품 소재 등에 사용될 수 있는 금속 합금에 관한 것으로서, 특히 고 엔트로피 합금에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C22C 1/0491 (2013.01)

C22C 30/02 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

중량%로, Fe: 5% 초과 35% 이하, Cu: 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 포함하며,
C: 0.05~0.5% 및 N: 0.05~0.5% 중 1종 이상을 포함하는 침입형 고용강화 고 엔트로피 합금.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 고 엔트로피 합금은 추가적으로, Mo 및 W 중 1 종 이상을 3% 이하로 포함하는 침입형 고용강화 고 엔트로피 합금.

청구항 3

중량%로, Fe: 5% 초과 35% 이하, Cu: 5% 초과 35% 이하를 포함하고, Ni: 5% 초과 35% 이하, Mn: 5% 초과 35% 이하 및 Co: 5% 초과 35% 이하로 이루어진 그룹에서 선택된 2종 이상을 포함하며, C: 0.05~0.5% 및 N: 0.05~0.5% 중 1종 이상을 포함하는 금속 재료를 준비하는 단계;

상기 준비된 금속 성분을 용융하여 합금을 제조하는 단계;

상기 제조된 합금을 균질화 열처리하는 단계; 및

상기 균질화 열처리 후 냉각하는 단계

를 포함하는 침입형 고용강화 고 엔트로피 합금의 제조방법.

청구항 4

청구항 3에 있어서,

상기 금속 재료는 추가적으로, Mo 및 W 중 1 종 이상을 3% 이하로 포함하는 침입형 고용강화 고 엔트로피 합금의 제조방법.

청구항 5

청구항 3에 있어서,

상기 용융은 주조, 아크 용해, 분말야금법 중 어느 하나의 방법으로 행하는 침입형 고용강화 고 엔트로피 합금의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전자기, 화학, 조선, 기계 등의 부품 소재 내지 극한 환경에서 사용되는 부품 소재 등에 사용될 수 있는 금속 합금에 관한 것으로서, 특히 고 엔트로피 합금에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 산업 기술수준의 비약적 발전에 따라, 각종 소재에 대한 요구 특성이 단일금속으로는 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 금속간화합물 형성을 통해 자유에너지 감소에 의한 화합물의 형성보다는 여러 원소의 혼합에 의해 배열 엔트로피(Configuration Entropy)의 증가가 커서 전체 자유에너지를 감소시켜, 다성분 합금 원소들 간의 금속간화합물이나 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 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.
- [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 금속간화합물 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 있습니다. 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 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 기술입니다. 그러나, 상기 특허문헌 2와 같이, 세라믹계 물질을 사용하여 합금을 제조하는 경우에는 고온의 공정이 필요하기 때문에 제조가 어렵다는 문제가 있다.

[0008]

선행기술문헌

특허문헌

- [0009] (특허문헌 0001) 미국 공개특허 US 2013/0108502 A1
(특허문헌 0002) 미국 공개특허 US 2009/0074604 A1

비특허문헌

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

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명의 일측면은 고 엔트로피 합금을 제공하고자 하는 것으로서, 보다 상세하게는 침입형 고용체를 이용하여 우수한 강도와 연성을 확보할 수 있는 고 엔트로피 합금 및 이를 제조하는 방법을 제공하고자 하는 것이다.

[0012] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자가 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0013] 본 발명의 일태양은 중량%로, Fe: 5% 초과 35% 이하, Cu: 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 포함하며,

[0014] C: 0.05~0.5% 및 N: 0.05~0.5% 중 1종 이상을 포함하는 침입형 고용강화 고 엔트로피 합금을 제공한다.

[0015] 본 발명의 또다른 일태양은 중량%로, Fe: 5% 초과 35% 이하, Cu: 5% 초과 35% 이하를 포함하고, Ni: 5% 초과 35% 이하, Mn: 5% 초과 35% 이하 및 Co: 5% 초과 35% 이하로 이루어진 그룹에서 선택된 2종 이상을 포함하며, C: 0.05~0.5% 및 N: 0.05~0.5% 중 1종 이상을 포함하는 금속 재료를 준비하는 단계;

[0016] 상기 준비된 금속 성분을 용융하여 합금을 제조하는 단계;

[0017] 상기 제조된 합금을 균질화 열처리하는 단계; 및

[0018] 상기 균질화 열처리 후 냉각하는 단계를 포함하는 침입형 고용강화 고 엔트로피 합금의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0019] 본 발명에 의하면, 고 엔트로피 합금에 합금원소를 첨가하여, 침입형 고용체를 형성하여, 기지조직(matrix)를 강화시켜, 우수한 강도와 연성을 구현할 수 있다. 이를 통해, 고 엔트로피 합금의 보다 다양한 활용이 가능한 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0020] 도 1은 본 발명 실시예 중 발명에 1의 미세조직을 관찰한 사진이다.

도 2는 본 발명 실시예 중 발명에 1의 XRD 분석 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 본 발명의 발명자들은 고 엔트로피 합금의 강도와 연성 등의 기계적/물리적 특성을 향상시키기 위한 방법에 대한 연구를 행하였다. 그 결과 다종성분들 중 한 금속성분이 다른 금속성분들과 부분 고용 또는 고용관계를 나타내는 고 엔트로피 합금에서, 주기지조직(matrix)에 구조 강화 및 안정화 원소인 탄소(C), 질소(N) 등을 첨가하여, 혼합 엔트로피(mixing entropy)를 증가시켜, 고강도와 고연성을 구현할 수 있음을 인지하고 본 발명에 이르게 되었다.

- [0022] 이하, 본 발명의 고 엔트로피 합금에 대해 상세히 설명한다. 먼저, 본 발명의 고 엔트로피 합금의 조성에 대해 상세히 설명한다.
- [0023] 본 발명의 고 엔트로피 합금은 중량%로, Fe: 5% 초과 35% 이하, Cu: 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 포함하며, C: 0.05~0.5% 및 N: 0.05~0.5% 중 1종 이상을 포함한다.
- [0024] 상기 Fe, Cu, Ni, Mn 및 Co는 고 엔트로피 합금을 구성하는 원소로서, 4주기 전이원소 그룹이며, 원자반경의 차이 등이 작아 고용체 등을 이루기 적합한 원소이다.
- [0025] 본 발명의 고 엔트로피 합금은 Fe-Cu-Ni-Mn-Co계, Fe-Cu-Ni-Co계, Fe-Cu-Ni-Mn계, Fe-Cu-Mn-Co계 등이며, 여기에 탄소(C) 및 질소(N)가 1종 이상 포함된다.
- [0026] 상기 Fe, Cu, Ni, Mn 및 Co의 합금 원소는 소량의 탄소(C) 내지 질소(N)가 첨가되어도 탄화물 또는 질화물과 같은 석출물을 형성하지 않고, 오히려 기지의 혼합 엔트로피(mixing entropy)를 증가시켜 침입형 고용체를 형성한다. 한편, 본 발명은 Cr은 첨가하지 않는데, 상기 Cr은 C나 N과 결합하여 탄화물 또는 질화물과 같은 석출물을 형성하기 때문이다. 반면, Mn은 단독으로는 C나 N과 결합하여 탄화물 내지 질화물을 형성하는 경향이 있으나, 상기 혼합 엔트로피가 증가하게 되면 고용체를 형성하므로, 첨가할 수 있는 원소이다. 상기 Fe, Cu, Ni, Mn 및 Co의 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.
- [0027] 상기 본 발명의 고 엔트로피 합금은 단상의 FCC(면심입방) 내지 BCC(체심입방) 구조를 강화하거나 안정화할 수 있는 탄소(C) 및/또는 질소(N)를 첨가한다. 상기 주요 합금 원소인 Fe, Cu, Ni, Mn 및 Co 중 일부 또는 전부에 의해 형성된 치환형 고용체 기지에, C나 N의 첨가를 통해, 침입형 고용강화 효과가 더해진 고용체 기지가 형성된다. C나 N의 첨가는 침입형 고용체를 형성하며, Fe, Cu, Ni, Mn 및 Co에 의해 형성된 고 엔트로피 합금 기지의 구성 엔트로피(configurational entropy) 증가에 기여하여 고용체를 안정화시킨다. 다만, 주조 중 냉각속도가 빠르거나, 주조 후 열처리가 충분하지 않은 경우 합금원소 조합이 다른 분리된 상이 고 엔트로피 고용체 기지에 형성될 수 있다.
- [0028] 상기 C와 N의 함량이 각각 0.05~0.5%인 것이 바람직하다. 상기 C와 N의 함량이 각각 0.05% 미만인 경우에는 엔트로피 증가에 기여하지 못하며, 그 함량이 0.5%를 초과하는 경우에는 고용한도를 초과하여, 탄질화물과 같은 석출물이 형성될 우려가 있기 때문이다.
- [0029] 한편, 상기 언급한 원소 이외에, 추가적으로 본 발명의 고 엔트로피 합금은 Mo 및 W 중 1종 이상을 3% 이하의 범위로 포함할 수 있다. 상기 Mo나 W이 3% 이하로 첨가되면, 별도의 화합물을 형성하지 않고, 상기 침입형 고용체로 구성되는 면심입방(FCC) 내지 체심입방(BCC) 구조의 단상에 고용되어, 강도를 향상시킨다. 상기 Mo나 W이 3%를 초과하게 되면, 탄화물이나 질화물 형성의 의한 자유 에너지 감소가 엔트로피 증가보다 높아져 석출물 등이 형성될 우려가 있다.
- [0030] 이하, 본 발명의 고 엔트로피 합금의 제조방법에 대해 상세히 설명한다. 본 발명에서는 먼저, 중량%로, Fe: 5% 초과 35% 이하, Cu: 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 포함하며, C: 0.05~0.5% 및 N: 0.05~0.5% 중 1종 이상을 포함하는 금속 재료를 준비하고, 이를 용융, 균질화 열처리, 냉각하는 과정을 포함하고, 이렇게 제조된 고 엔트로피 합금에 대해서 가공을 추가할 수 있다.
- [0031] 상기 용융과정은 제조된 금속 재료를 합금화하기 위한 것으로서, 본 발명에서는 그 방법에 대해 특별히 한정하

지 않으며, 본 발명이 속하는 기술분야에 통상 행해지는 방법에 의한다. 예를 들어, 주조, 아크 용해, 분말 야금법 등을 통해서 상기 합금으로 제조한다.

[0032] 다음으로, 상기 제조된 합금을 균질화 열처리한다. 상기 균질화는 확산을 유도하기 위한 공정으로서, 600~1200℃의 온도범위에서 1~48시간 유지하는 것이 바람직하다.

[0033] 상기 균질화 열처리 후에는 냉각을 행한다. 상기 냉각 방식을 특별히 한정하지 않으므로, 공냉이나 노냉의 방식으로 행할 수 있다. 상기 냉각 과정을 통해 C나 N의 원소가 고용된다. 즉, Fe, Cu, Ni, Mn 및 Co 중 일부 또는 전부에 의해 형성되는 치환형 고용체 기지에, C나 N의 첨가에 의해 침입형 고용강화 효과가 더해진 고 엔트로피 고용체가 형성되며, 단상의 고 엔트로피 합금을 형성한다.

[0034] 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 등이 있다.

[0035] 이하, 본 발명의 실시예에 대해 상세히 설명한다. 하기 실시예는 본 발명의 이해를 위한 것일 뿐, 본 발명을 한정하는 것은 아니다.

[0036] (실시예)

[0037] 먼저, 하기 표 1과 같이 비교예 1 내지 3, 발명예 1 내지 6의 고 엔트로피 합금을 제조하였다.

[0038] 하기 표 1의 조성(중량%)을 갖는 금속 재료를 준비하고, 이를 진공 분위기에서 아크 용해(Arc Melting)하여 합금을 제조하였다. 이후 1050℃에서 24시간 균질화 열처리를 수행한 후 냉각하였다.

[0039] 한편, 이렇게 제조된 고 엔트로피 합금에 대해서, 상온에서 압연 가공을 행하여 1mm 두께의 판재를 만들었다.

[0040] 상기와 같이 제조된 고 엔트로피 합금에 대해서, 인장시험을 수행하고 그 기계적 물성을 평가하여 이를 표 1에 함께 병기하였다.

표 1

[0041]

구분	합금	미세조직	인장강도(MPa)	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 Cu ₂₀ Ni ₂₀ Mn _{19.85} Co ₂₀ C _{0.15}	고용체 단상	1150	935	26
발명예 2	Fe ₂₀ Cu ₂₀ Ni ₂₀ Mn _{19.85} Co ₂₀ N _{0.15}	고용체 단상	1195	913	24
발명예 3	Fe ₂₅ Cu ₂₅ Ni _{24.85} Co ₂₅ C _{0.15}	고용체 단상	1025	945	28
발명예 4	Fe ₂₅ Cu ₂₅ Ni _{24.85} Mn ₂₅ N _{0.15}	고용체 단상	1050	945	23
발명예 5	Fe ₂₅ Cu ₂₅ Ni ₂₅ Mn _{22.85} Mo ₂ C _{0.15}	고용체 단상	1130	963	21
발명예 6	Fe ₂₅ Cu ₂₅ Ni ₂₅ Mn _{22.85} Mo ₂ N _{0.15}	고용체 단상	1160	965	20

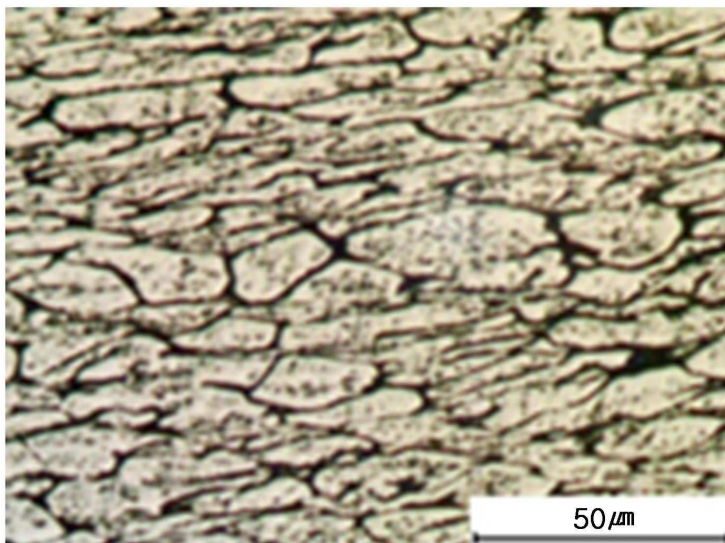
[0042] 표 1에 나타난 바와 같이, 본 발명의 조성을 만족하고, 기지조직(matrix)이 침입형 고용체나 치환형 고용체를 포함하고, 필라멘트 구조를 갖는 발명에 1 내지 6의 경우에는 높은 강도와 우수한 연신율을 모두 확보할 수 있었다.

[0043] 도 1은 상기 발명에 1인 $\text{Fe}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Mn}_{19.85}\text{Co}_{20}\text{C}_{0.15}$ 의 고 엔트로피 합금의 미세조직을 관찰한 사진이다. 상기 도 1에 나타난 바와 같이, 침입형 고용 원소인 C 첨가에 의해 단상의 면심입방구조(FCC)의 고 엔트로피 합금이 형성되는 것을 확인할 수 있다.

[0044] 한편, 도 2는 상기 발명에 1의 XRD 분석 결과를 나타낸 그래프이다. 상기 도 5를 통하면, 상기 발명에 1은 면심입방구조의 기지조직을 갖는 단상 조직임을 확인할 수 있다.

도면

도면1



도면2

