

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2020년 4월 30일 (30.04.2020)



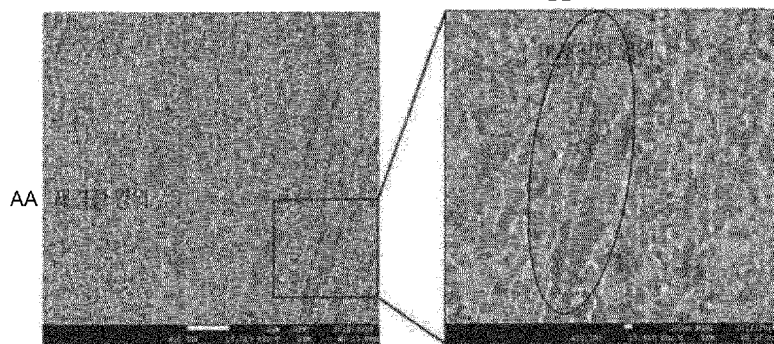
(10) 국제공개번호
WO 2020/085697 A1

- (51) 국제특허분류: C22C 38/52 (2006.01) C22C 30/00 (2006.01)
C22C 38/44 (2006.01) C21D 8/02 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2019/013379
- (22) 국제출원일: 2019년 10월 11일 (11.10.2019)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2018-0127632 2018년 10월 24일 (24.10.2018)KR
- (71) 출원인: 포항공과대학교 산학협력단 (POSTECH ACADEMY-INDUSTRY FOUNDATION) [KR/KR]; 37673 경상북도 포항시 남구 청암로 77, Gyeongsangbuk-do (KR).
- (72) 발명자: 김형섭 (KIM, Hyoung Scop); 37673 경상북도 포항시 남구 지곡로 155, 9동 703호, Gyeongsangbuk-do (KR). 김정기 (KIM, Junggi); 37655 경상북도 포항시 남구 연일읍 유강길10번길 3, 106호, Gyeongsangbuk-do (KR). 박정민 (PARK, Jeong Min); 37673 경상북도 포항시 남구 청암로 77, 10동 311호, Gyeongsangbuk-do (KR).
- (74) 대리인: 유미특허법인 (YOU ME PATENT AND LAW FIRM); 06134 서울시 강남구 테헤란로 115, Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK,

(54) Title: MEDIUM-ENTROPY ALLOY HAVING HIGH STRENGTH AND HIGH TOUGHNESS, AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(54) 발명의 명칭: 고강도 고인성 중엔트로피 합금 및 그 제조방법

【도 1】



AA ... Recrystallized region
BB ... Non-recrystallized region

(57) Abstract: Disclosed is a method for manufacturing a medium-entropy alloy having high strength and high toughness, the method comprising the steps of: preparing an alloy ingot comprising at least four of Fe, Co, Ni, Cr, and Mo; subjecting the alloy ingot to homogenization heat-treatment; cold rolling the thermally treated alloy ingot into a sheet; and annealing the sheet at the temperature of 800 to 1250°C for five minutes or less.

(57) 요약서: Fe, Co, Ni, Cr 및 Mo 중에서 4종 이상을 포함하는 합금 잉곳을 제조하는 단계; 상기 합금 잉곳을 균질화 열처리하는 단계; 상기 열처리한 합금 잉곳을 냉간압연하여 판재를 제조하는 단계; 및 상기 판재를 800 내지 1250°C에서 5분 이하로 소둔하는 단계를 포함하는 고강도 고인성 중엔트로피 합금 제조방법이 소개된다.

[다음 쪽 계속]



WO 2020/085697 A1

MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

【발명의 설명】

【발명의 명칭】

고강도 고인성 중엔트로피 합금 및 그 제조방법

【기술분야】

5 본 발명은 고강도 고인성 중엔트로피 합금 및 그 제조방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 미세조직을 제어함으로써 우수한 강도와 인성을 갖는 고강도 고인성 중엔트로피 합금 및 그 제조방법에 관한 것이다.

【발명의 배경이 되는 기술】

10 산업 기술 고도화에 따라 특정 주요 원소를 기반으로 한 철강, 알루미늄 합금, 타이타늄 합금 등 다양한 합금이 개발되어 왔으나, 최근 새로운 합금 시스템으로 고엔트로피 합금(high-entropy alloy)으로 지칭된 합금이 제안, 개발되고 있다.

15 이와 같은 고엔트로피 합금은 5원계 이상의 다원소 합금으로서, 다성분 주요원소가 혼합됨에도 불구하고 높은 구성 엔트로피에 의해 금속간 화합물이 형성되지 않고, 면심입방격자(Face Centered Cubic, FCC) 또는 체심입방격자(Body Centered Cubic, BCC)로 구성된 새로운 개념의 신 물질이다.

20 통상 합금은 합금 원소의 조성에 따른 구성 엔트로피(ΔS_{conf})에 따라 고 엔트로피 합금, 중엔트로피 합금(medium-entropy alloys, MEAs), 저엔트로피 합금(low-entropy alloys, LEAs)으로 나뉘며 구성 엔트로피 값에 따라 하기 식의 조건으로 구분된다.

[식 1] $\Delta S_{conf}(LEAs) \leq 1.0 \cdot R$

[식 2] $1.0 \cdot R \leq \Delta S_{conf}(MEAs) \leq 1.5 \cdot R$

[식 3] $1.6 \cdot R \leq \Delta S_{conf}(HEAs)$

25 (R: 기체 상수(Gas constant))

30 위의 정의를 통해 설계된 고엔트로피 합금 중 FCC계 고엔트로피 합금은 우수한 기계적 특성을 나타내는데 Fe-Mn-Cr-Co-Ni 계열 고엔트로피 합금의 경우, 극저온 변형 간 기계적 쌍정의 발현으로 기존 구조 재료에서 볼 수 없던 우수한 극저온 물성과, 높은 파괴인성을 가짐으로써 극한환경에서의 구조재료로 적용할 수 있는 소재로 주목받고 있다.

그러나 상온에서는 극저온과는 달리 기계적 쌍정의 형성이 활발하지 않아 상용 구조재료에 비하여 매우 낮은 기계적 특성을 나타낸다. 뿐만 아니라 구조재료의 적용에 있어 중요한 요소 중 하나인 항복 강도를 고려하면 FCC계 금속의 한계인 낮은 항복 강도를 고엔트로피 합금 또한 나타내며, 이는 구조재료로서의 적용 범위를 제한하고 기존의 상용 소재를 대체하기에는 한계가 있다.

한편, 기존에는 동일원자조성으로 이루어진 고 엔트로피 합금 개발이 활발히 진행되었으나 최근에는 우수한 특성을 나타내는 동일원자조성 고엔트로피 합금계의 종류는 매우 제한적이고 높은 구성 엔트로피가 우수한 특성을 나타내는 필요조건이 아님이 주장되었다.

이에 따라 내식성, 고강도, 그리고 고연성의 우수한 특성을 나타내는 다양한 중 엔트로피 합금이 개발되고 있으며, 중엔트로피 합금의 적용 영역을 확장하기 위해서는 다양한 특성을 가지는 중엔트로피 합금의 개발이 요구된다.

또한, 중엔트로피 합금의 다양한 분야의 구조재료로서의 적용을 위해서는 기존의 고엔트로피 합금이 나타내는 특성을 유지하면서도 인장 강도를 높이는 동시에 우수한 상온 기계적 특성을 확보하는 것이 필수적이다.

【발명의 내용】

【해결하고자 하는 과제】

종래의 FCC 계열 고엔트로피 합금이 나타내는 상온에서의 낮은 항복강도를 극복할 수 있는 고강도 고인성 중엔트로피 합금 및 그 제조방법을 제공한다.

【과제의 해결 수단】

본 발명의 일 실시예에 의한 고강도 고인성 중엔트로피 합금 제조방법은 Fe, Co, Ni, Cr 및 Mo 중에서 4종 이상을 포함하는 합금 잉곳을 제조하는 단계; 상기 합금 잉곳을 균질화 열처리하는 단계; 상기 열처리한 합금 잉곳을 냉간압연하여 판재를 제조하는 단계; 및 상기 판재를 800 내지 1250°C에서 5분 이하로 소둔하는 단계;를 포함한다.

상기 합금 잉곳을 제조하는 단계에서, 상기 합금 잉곳은 Cr: 3 내지 15 원자%, Fe: 40 내지 60 원자%, Co: 5 내지 20 원자%, Ni: 5 내지 20 원자% 및 Mo: 3 내지 15 원자%를 포함할 수 있다.

상기 합금 잉곳을 균질화 열처리하는 단계에서, 열처리 온도는 1100 내지 1300°C일 수 있다.

상기 합금 잉곳을 균질화 열처리하는 단계에서, 열처리 시간은 4 내지 8시간일 수 있다.

5 상기 합금 잉곳을 냉간압연하여 판재를 제조하는 단계에서, 압하율 50 내지 80%으로 냉간압연할 수 있다.

상기 판재를 소둔하는 단계에서, 상기 판재를 2분 이하로 소둔할 수 있다.

10 상기 잉곳을 균질화 열처리하는 단계 이후, 상기 열처리된 합금 잉곳의 표면을 연마하는 단계;를 더 포함할 수 있다.

본 발명의 일 실시예에 의한 고강도 고인성 중엔트로피 합금은 Fe, Co, Ni, Cr 및 Mo 중에서 4종 이상을 포함하고, 50 내지 90 면적%의 재결정이 완료된 재결정 영역 및 10 내지 50 면적%의 재결정이 완료되지 않은 미재결정 영역을 포함한다.

μ 상 및 BCC 상을 포함할 수 있다.

상기 μ 상은, 상기 재결정 영역 중, 결정립계에 형성될 수 있다.

상기 μ 상은, 상기 미재결정 영역 중, 결정립 내에 형성될 수 있다.

상기 μ 상은, 5 내지 100nm의 평균 입경을 가질 수 있다.

20

상기 μ 상은, 1 내지 300nm의 간격으로 형성될 수 있다.

3 내지 15 면적%의 μ 상, 5 내지 30 면적%의 BCC 상 및 잔부 FCC 상을 포함할 수 있다.

인장강도가 1700MPa 이상이고, 연신율이 20% 이상일 수 있다.

25

Cr: 3 내지 15 원자%, Fe: 40 내지 60 원자%, Co: 5 내지 20 원자%, Ni: 5 내지 20 원자% 및 Mo: 3 내지 15 원자%를 포함할 수 있다.

【발명의 효과】

본 발명의 일 실시예에 의한 고강도 고인성 중엔트로피 합금은 결정립 내부에 석출물을 형성하여 결정립계 위주로 생성될 시 발생하는 석출물에 의한 입계 파괴를 억제하며, 석출 강화 효과에 의한 인장 강도를

30

현저하게 향상시킬 수 있다.

또한, 준안정 FCC 기지조직(matrix)를 가짐에 따라 변형 시, FCC 기지조직 일부가 BCC로 상변태가 발생하여 높은 상온 항복 강도 및 인장 강도를 얻으면서도 연신율이 높은 우수한 특성을 기대할 수 있다.

5 **【도면의 간단한 설명】**

도 1은 본 발명의 실시예 1에 따른 중엔트로피 합금의 미세조직을 나타낸 주사전자현미경 사진이다.

도 2은 본 발명의 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2에 따른 중엔트로피 합금의 결정구조 및 상분석을 위한 (a) 상평형 상태도 및 (b) X-선 회절분석(XRD) 결과를 나타낸 것이다.

도 3은 본 발명의 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2에 따른 중엔트로피 합금의 EBSD phase 맵 및 inverse pole figure(IPF) 맵 사진이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 의한 중엔트로피 합금의 미세조직을 나타낸 모식도로서, (a)는 완전 재결정 열처리 시, (b)는 부분 재결정 열처리 시의 미세조직을 나타낸 것이다.

도 5는 실시예 1, 실시예 2, 비교예 1 및 비교예 2에 따른 중엔트로피 합금의 상온 인장 특성을 나타낸 그래프이다.

【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】

제1, 제2 및 제3 등의 용어들은 다양한 부분, 성분, 영역, 층 및/또는 섹션들을 설명하기 위해 사용되나 이들에 한정되지 않는다. 이들 용어들은 어느 부분, 성분, 영역, 층 또는 섹션을 다른 부분, 성분, 영역, 층 또는 섹션과 구별하기 위해서만 사용된다. 따라서, 이하에서 서술하는 제1 부분, 성분, 영역, 층 또는 섹션은 본 발명의 범위를 벗어나지 않는 범위 내에서 제2 부분, 성분, 영역, 층 또는 섹션으로 언급될 수 있다.

여기서 사용되는 전문 용어는 단지 특정 실시예를 언급하기 위한 것이며, 본 발명을 한정하는 것을 의도하지 않는다. 여기서 사용되는 단수 형태들은 문구들이 이와 명백히 반대의 의미를 나타내지 않는 한 복수 형태들도 포함한다. 명세서에서 사용되는 "포함하는"의 의미는 특정 특성, 영역, 정수, 단계, 동작, 요소 및/또는 성분을 구체화하며, 다른 특성, 영역, 정수, 단계, 동작, 요소 및/또는 성분의 존재나 부가를 제외시키는 것은 아니다.

어느 부분이 다른 부분의 "위에" 또는 "상에" 있다고 언급하는 경우, 이는 바로 다른 부분의 위에 또는 상에 있을 수 있거나 그 사이에 다른 부분이 수반될 수 있다. 대조적으로 어느 부분이 다른 부분의 "바로 위에" 있다고 언급하는 경우, 그 사이에 다른 부분이 개재되지 않는다.

5 다르게 정의하지는 않았지만, 여기에 사용되는 기술용어 및 과학용어를 포함하는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 일반적으로 이해하는 의미와 동일한 의미를 가진다. 보통 사용되는 사전에 정의된 용어들은 관련기술문헌과 현재 개시된 내용에 부합하는 의미를 가지는 것으로 추가 해석되고, 정의되지 않는 한
10 이상적이거나 매우 공식적인 의미로 해석되지 않는다.

이하, 본 발명의 실시예에 대하여 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

15

고강도 고인성 중엔트로피 합금

본 발명의 일 실시예에 의한 고강도 고인성 중엔트로피 합금은 Fe, Co, Ni, Cr 및 Mo 중에서 4종 이상을 포함한다.

20 구체적으로, Cr: 3 내지 15 원자%, Fe: 40 내지 60 원자%, Co: 5 내지 20 원자%, Ni: 5 내지 20 원자% 및 Mo: 3 내지 15 원자%를 포함할 수 있다.

하기에서는 각 성분 원소들의 함량 한정 이유를 살펴본다.

25

Cr: 3 내지 15 원자%

크롬(Cr)은 3 원자% 미만일 경우, 내식성 등의 합금의 물성에 불리하게 작용될 수 있다. 반면, 15 원자%를 초과할 경우, 중간상 형성 및 FCC 단상 영역이 존재하지 않을 가능성이 높아질 수 있다. 따라서 Cr을 3
30 내지 15 원자%로 첨가한다.

구체적으로, 5 내지 15 원자%를 첨가하여 준안정 FCC상을 형성시킴으로써 상온 기계적 특성을 더욱 향상시킬 수 있다.

Fe: 40 내지 60 원자%

철(Fe)은 40 원자% 미만일 경우, FCC상이 안정화되어 기계적 특성의 향상 효과가 크지 않을 수 있다. 반면, 60 원자%를 초과할 경우, BCC상이 안정화되어 마찬가지로 기계적 특성의 향상 효과가 크지 않을 수 있다. 따라서 Fe를 40 내지 60 원자%로 첨가한다.

구체적으로, 48 내지 58 원자%를 첨가하여 준안정 FCC상을 형성시킴으로써 상은 기계적 특성을 더욱 향상시킬 수 있다.

10 Co: 5 내지 20 원자%

코발트(Co)는 5 원자% 미만일 경우, FCC상이 안정화되어 기계적 특성의 향상 효과가 크지 않을 수 있다. 반면, 20 원자%를 초과할 경우, BCC상이 안정화되어 마찬가지로 기계적 특성의 향상 효과가 크지 않을 수 있다. 따라서 Co를 5 내지 20 원자%로 첨가한다.

15

Ni: 5 내지 20 원자%

니켈(Ni)은 5 원자% 미만일 경우, BCC상이 안정화되어 기계적 특성의 향상 효과가 크지 않을 수 있다. 반면, 20 원자%를 초과할 경우, FCC상이 안정화되어 마찬가지로 기계적 특성의 향상 효과가 크지 않을 수 있다. 따라서 Ni을 5 내지 20 원자%로 첨가한다.

20

Mo: 3 내지 15 원자%

몰리브덴(Mo)은 3 원자% 미만일 경우, 충분한 강화 효과를 얻기 어려울 수 있다. 반면, 15 원자%를 초과할 경우, 중간상 형성 및 FCC 단상 영역이 존재하지 않을 가능성이 높아질 수 있다. 따라서 Mo을 3 내지 15 원자%로 첨가한다.

25

구체적으로, 5 내지 10 원자%를 첨가하여 상(Phase)의 안정성, 기계적 특성을 더욱 향상시킬 수 있다.

30 본 발명의 일 실시예에 의한 고강도 고인성 중엔트로피 합금은 도 1과 같이, 50 내지 90 면적%의 재결정이 완료된 재결정 영역 및 10 내지 50 면적%의 재결정이 완료되지 않은 미재결정 영역을 포함한다.

중엔트로피 합금의 제조 시, 냉간압연 이후, 소둔 시간을 조절하여 재결정이 완료되지 않은 미재결정 영역이 형성되도록 할 수 있다. 이때, 미재결정 영역은 10 내지 50 면적%이 형성되도록 한다.

5 미재결정 영역이 형성될 경우, 냉간압연 간 생성된 높은 밀도의 전위(dislocation) 및 전단 밴드가 잔류하고, 열처리 시에 전단 밴드를 따라 석출물이 결정립 내에 형성되어 금속의 변형 시, 중엔트로피 합금의 강도를 높이는 역할을 할 수 있다.

10 미재결정 영역이 10 면적% 미만일 경우, 상기와 같은 강도 향상 효과가 크지 않을 수 있다. 반면, 미재결정 영역이 50 면적%를 초과할 경우, 중엔트로피 합금의 연성에 치명적으로 작용할 수 있다.

따라서 고인성, 고강도 효과를 위해 미재결정 영역을 10 내지 50 면적%으로 제한한다.

15 본 발명의 일 실시예에 의한 고강도 고인성 중엔트로피 합금은 도 1 내지 도 4와 같이, μ 상 및 BCC 상을 포함할 수 있다. 구체적으로, 3 내지 15 면적%의 μ 상, 5 내지 30 면적%의 BCC 상 및 잔부 FCC 상을 포함할 수 있다. 준안정 FCC 상과 잔류 BCC 상, 그리고 μ 상이 공존할 수 있다.

μ 상은 재결정 영역 중, 결정립계에 형성될 수 있다. 또한, μ 상은 미재결정 영역 중, 결정립 내에 형성될 수 있다.

20 구체적으로, 재결정 영역의 경우, μ 상은 대부분 결정립계에 형성되어 있으며, 재결정이 완료되지 않은 미재결정 영역의 경우, μ 상이 결정립 내에 사선을 따라 미세하게 형성될 수 있다.

냉간압연 간에 준안정 FCC 상에서 BCC 상으로의 변형유기 상변태가 발생하고, 소둔 시 재결정이 진행됨에 따라 준안정 FCC 상 및 소량의 μ 상이 생성되며, 냉간압연 간에 생성된 BCC 상이 일부 잔류하여 준안정 FCC 상, μ 상, 그리고 BCC 상이 존재할 수 있다.

μ 상을 포함하는 석출물은 5 내지 100nm의 평균 입경을 가질 수 있고, 1 내지 300nm의 간격으로 형성될 수 있다. 재결정이 완료되지 않고, 미재결정 영역이 잔류하여, 석출물들이 냉간압연 간에 형성된 결정립 내의

전단 밴드를 따라 고르게 분포될 수 있다. 석출물은 (Fe,Mo)₃(Co,Cr)로 표현되는 석출상을 포함할 수 있다.

5 석출물은 기지(결정립 내)에 석출되어 전위(dislocation)의 이동을 방해하거나 전위의 결합에 의한 전위 소멸을 방해하여 전위밀도를 높임으로써, 강도를 향상시킬 수 있다.

이에 따라 본 발명의 일 실시예에 의한 고강도 고인성 중엔트로피 합금은 인장강도가 1500MPa 이상이고, 연신율이 20% 이상일 수 있다.

고강도 고인성 중엔트로피 합금 제조방법

10

본 발명의 일 실시예에 의한 고강도 고인성 중엔트로피 합금 제조방법은 Fe, Co, Ni, Cr 및 Mo 중에서 4종 이상을 포함하는 합금 잉곳을 제조하는 단계, 합금 잉곳을 균질화 열처리하는 단계, 열처리한 합금 잉곳을 냉간압연하여 판재를 제조하는 단계 및 판재를 800 내지 1250°C에서 15 5분 이하로 소둔하는 단계를 포함한다.

합금 잉곳을 균질화 열처리하는 단계 이후, 열처리된 합금 잉곳의 표면을 연마하는 단계를 더 포함할 수 있다.

20 먼저, 합금 잉곳을 제조하는 단계에서는 순도 99.9% 이상의 각 성분 원소를 칭량하여 도가니에 장입한 후, 1400 내지 1800°C의 온도로 가열하여 용해시킨 다음 주형을 통해 합금 잉곳을 주조할 수 있다.

다음으로, 합금 잉곳을 균질화 열처리하는 단계에서는 합금 잉곳의 미세조직이 균질화되도록 열처리한다. 이 때, 열처리 온도는 1100 내지 1300°C일 수 있다. 열처리 시간은 4 내지 8시간일 수 있다. 열처리 온도가 1100°C 미만일 경우, 미세조직의 균질화 효과가 충분하지 않을 수 있다.

25 반면, 1300°C를 초과할 경우, 열처리 비용이 과다해질 수 있다.

다음으로, 열처리된 합금 잉곳의 표면을 연마하는 단계에서는, 열처리한 합금 잉곳의 표면을 연마(grinding)함으로써 잉곳의 표면에 형성된 산화물을 제거할 수 있다.

30 다음으로, 합금 잉곳을 냉간압연하여 판재를 제조하는 단계에서는 열처리한 합금 잉곳을 냉간압연한다. 이때, 압하율이 50 내지 80%이 되도록

합금 잉곳을 냉간압연할 수 있다.

다음으로, 판재를 소둔하는 단계에서는 판재를 800 내지 1250°C에서 5분 이하로 소둔(anealing)처리하여 10 내지 50 면적%의 재결정이 완료되지 않은 미재결정 영역이 형성되도록 할 수 있다. 또한, 준안정한 FCC 상, 5 잔류 BCC 상 및 μ 상이 공존하도록 할 수 있다.

소둔 온도가 5분을 초과할 경우, 미재결정 영역이 10 면적% 미만으로 형성되어 중엔트로피 합금의 강도 향상 효과가 크지 않을 수 있다. 구체적으로, 소둔 온도는 2분 이하일 수 있다.

일반적으로, μ 상을 포함하는 석출물이 형성될 경우, FCC 10 기지조직(matrix)의 입계에 우선적으로 형성되지만, 열처리 조건을 제어하여 석출물을 결정립 내에 형성시킬 수 있고, 이에 따라 석출강화 효과의 향상으로 인해 우수한 항복 강도와 상온 기계적 특성이 발현될 수 있다.

15 이하 본 발명의 구체적인 실시예를 기재한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명의 구체적인 일 실시예일뿐 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

실시예

20

(1) 실시예 및 비교예에 따른 중엔트로피 합금의 제조

[실시예] 순도 99.9% 이상의 Fe, Co, Ni, Cr, Mo 금속을 준비하여 하기 표 1과 같은 조성을 가지는 합금 잉곳을 준비하였다. 준비된 원료 금속을 도가니에 장입한 후, 1550°C로 가열하여 용해하고, 주형을 사용하여 25 150g의 두께 7.8mm, 폭 33mm, 길이 80mm의 직육면체 형상인 복수의 합금 잉곳(ingot)을 주조하였다.

주조된 잉곳은 1250°C의 온도에 6시간 동안 균질화 열처리를 실시한 후, 잉곳 표면에 생성된 산화물을 제거하기 위하여, 표면 연마(grinding)를 하였으며, 연마된 잉곳의 두께는 7mm가 되었다. 표면 연마된 두께 7mm의 30 잉곳은 1.5mm까지 냉간압연을 진행하였다.

실시예 1 내지 2에 따른 복수의 합금 판재들을 준비하여 하기 표 2의 조건으로 소둔(annealing)처리하였다.

[비교예] 순도 99.9% 이상의 Fe, Co, Ni, Cr, Mo 금속을 준비하여
 5 하기 표 1과 같은 조성을 가지는 합금 잉곳을 준비하였다. 상기 실시예와 동일한 조건으로 제조하되, 비교예 1의 경우, 냉간압연 이후, 별도의 소둔처리를 하지 않았고, 비교예 2의 경우, 표 2의 조건으로 소둔처리하였다.

10 **【표 1】**

원료 혼합 비율(원자%)				
Fe	Co	Ni	Cr	Mo
55	20	5	12.5	7.5

【표 2】

구분	소둔 조건	
	온도(°C)	시간(분)
실시예 1	1100	1
실시예 2	1100	1.5
비교예 1	-	-
비교예 2	950	30

(2) X-선 회절 분석결과

15 도 2(b)는 냉간 압연 후의 비교예 1, 소둔 처리한 비교예 2, 실시예 1의 합금의 X-선 회절 측정 결과를 나타낸 것이다.

X-선 회절 측정은 시편의 연마 시의 변형으로 인한 상변태를 최소화하기 위하여 사포 600번, 800번, 1200번 순서로 연마 후, 8% 과염소산(Perchloric acid)에서 전해 연마를 수행한 후 진행하였다.

20 그 결과, 도 2(b)에서 확인되는 바와 같이, 비교예 1의 경우, 냉간압연 간에 가해지는 대변형으로 인하여 준안정 FCC 상에서 BCC 상으로의 변형유기 상변태가 발생함에 따라 BCC 상을 이루는 것으로 관찰되었다.

비교예 2의 경우, 950°C에서 소둔 처리 후, 재결정이 완료되어

준안정 FCC 상이 주를 이루고 μ 상이 소량 포함하는 것으로 관찰되었다.

한편, 실시예 1의 경우, 준안정 FCC 상이 주를 이루고 μ 상과 함께 BCC 상이 소량 포함하는 것으로 관찰되었다. 즉, 본 발명의 실시예 1의 경우, 냉간압연 간에는 준안정 FCC 상에서 BCC 상으로의 변형유기 상변태가
5 발생하고, 소둔 시, 재결정이 진행됨에 따라 준안정 FCC 상 및 소량의 μ 상이 생성되었다.

또한, 1100°C에서의 1분 소둔 처리 시, 냉간 압연 간 생성된 BCC 상이 일부 잔류하여 준안정 FCC 상, μ 상, 그리고 BCC 상이 존재하는 것을
10 알 수 있다.

(3) 미세조직 분석 결과

도 3은 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2에 대한 EBSD phase 맵 사진이다.

도 3에서 확인되는 바와 같이, 냉간압연 직후인 비교예 1의 경우,
15 냉간압연 간 가해지는 대변형으로 인하여 준안정 FCC 상이 대부분 BCC 상으로 변형 유기 상변태가 발생하여 BCC 상만 존재하는 것을 알 수 있다.

비교예 2의 경우 소둔 처리 간 재결정이 완료되어 기지조직(matrix)으로 준안정 FCC 상을 가지며 μ 상이 결정립계에 석출되어
있는 것을 알 수 있다.

반면, 실시예 1의 경우 준안정 FCC 상과 잔류 BCC 상이 공존하며, 재결정이 완료된 영역(62%)과 재결정이 완료되지 않은 미재결정
20 영역(38%)이 공존하는 것을 알 수 있다.

도 1은 상기 실시예 1을 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM)으로 후방산란전자 영상기법(Back Scattered Electron
25 imaging)을 이용하여 미세조직을 관찰한 결과를 나타낸 것이다.

도 1에서 확인되는 바와 같이, 재결정 영역의 경우, μ 상은 대부분 결정립계에 형성되어 있으며, 재결정이 완료되지 않은 미재결정 영역의 경우 μ 상이 결정립 내에 사선을 따라 미세하게 형성되는 것을 알 수 있다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 의한 고강도 고인성 중엔트로피

합금의 열처리에 따른 미세조직의 차이를 계략적으로 나타낸 모식도이다. 도 4(a)는 고강도 고인성 중엔트로피 합금의 완전 재결정 열처리 시, 대부분 FCC 상의 결정립계로 분포한 형태를 나타낸 것이다. 도 4(b)는 도 4(a)와 같이 재결정을 완료하지 않고 미재결정 영역을 잔류하여 석출물들이 냉간압연 간 형성된 결정립 내의 전단 밴드를 따라 고르게 분포되어 있는 모습을 나타낸 것이다.

석출물은 기지(결정립 내)에 석출되어 전위(dislocation)의 이동을 방해하거나 전위의 결합에 의한 전위 소멸을 방해하여 전위밀도를 높임으로써 강도를 향상시킬 수 있다.

10 비교예 1과 같이, 미재결정 영역의 분율이 50 면적%를 초과할 경우, 합금의 연성에 치명적으로 작용할 수 있다.

(4) 인장시험 결과

15 도 5와 하기 표 3은 각각 본 발명의 실시예 1, 실시예 2, 비교예 1 및 비교예 2의 상온 인장시험 결과를 나타낸 것이다.

【표 3】

구분	항복강도(MPa)	인장강도(MPa)	연신율(%)
실시예 1	1467	1841	23
실시예 2	1362	1705	36
비교예 1	1389	1725	14
비교예 2	972	635	20.1

20 도 5와 표 3에서 확인할 수 있는 바와 같이, 본 발명의 실시예 1 및 실시예 2에 따라 제조된 중엔트로피 합금의 상온 인장 특성은 비교예 1과 2에 비하여 큰 폭으로 향상되어 우수한 기계적 특성을 나타내는 것을 알 수 있다.

특히, 실시예 1 및 실시예 2의 경우, 비교예 1의 냉간 압연된 판재와 비교해 보면 항복 및 인장 강도는 더 높으면서도, 압연 판재의 경우보다 연신율이 더욱 높게 나타나는 결과를 확인하였다.

25 또한, 비교예 2의 합금에서는 소둔 처리 간 재결정이 완료되어 μ 상이 결정립계로 석출됨에 따라 강도는 높지만 연신율은 20%에 미치는 결과를 확인하였다.

따라서 FCC계 합금의 낮은 항복 강도를 해결하기 위한 수단으로 열처리 간 미세조직을 제어하기 위한 일환으로, 소둔 처리 시, 재결정을 완료하지 않고, 미재결정 영역을 잔류하여 결정립 내의 전단 밴드를 따라 석출물을 형성하는 것이 효과적으로 기계적 특성 향상 방법이라는 것을 5 확인하였다.

본 발명은 상기 구현예 및/또는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 10 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 구현예 및/또는 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

【청구범위】

【청구항 1】

Fe, Co, Ni, Cr 및 Mo 중에서 4종 이상을 포함하는 합금 잉곳을 제조하는 단계;

- 5 상기 합금 잉곳을 균질화 열처리하는 단계;
- 상기 열처리한 합금 잉곳을 냉간압연하여 판재를 제조하는 단계; 및
- 상기 판재를 800 내지 1250°C에서 5분 이하로 소둔하는 단계;를 포함하는 고강도 고인성 중엔트로피 합금 제조방법.

【청구항 2】

- 10 제1항에 있어서,
- 상기 합금 잉곳을 제조하는 단계에서,
- 상기 합금 잉곳은 Cr: 3 내지 15 원자%, Fe: 40 내지 60 원자%, Co: 5 내지 20 원자%, Ni: 5 내지 20 원자% 및 Mo: 3 내지 15 원자%를 포함하는 고강도 고인성 중엔트로피 합금 제조방법.

15 【청구항 3】

- 제1항에 있어서,
- 상기 합금 잉곳을 균질화 열처리하는 단계에서,
- 열처리 온도는 1100 내지 1300°C인 고강도 고인성 중엔트로피 합금 제조방법.

20 【청구항 4】

- 제1항에 있어서,
- 상기 합금 잉곳을 균질화 열처리하는 단계에서,
- 열처리 시간은 4 내지 8시간인 고강도 고인성 중엔트로피 합금 제조방법.

25 【청구항 5】

- 제1항에 있어서,
- 상기 합금 잉곳을 냉간압연하여 판재를 제조하는 단계에서,
- 압하율 50 내지 80%으로 냉간압연하는 고강도 고인성 중엔트로피 합금 제조방법.

30 【청구항 6】

- 제1항에 있어서,

상기 판재를 소둔하는 단계에서,
상기 판재를 2분 이하로 소둔하는 고강도 고인성 중엔트로피 합금 제조방법.

【청구항 7】

5 제1항에 있어서,
상기 잉곳을 균질화 열처리하는 단계 이후,
상기 열처리된 합금 잉곳의 표면을 연마하는 단계;를 더 포함하는 고강도 고인성 중엔트로피 합금 제조방법.

【청구항 8】

10 Fe, Co, Ni, Cr 및 Mo 중에서 4종 이상을 포함하고,
50 내지 90 면적%의 재결정이 완료된 재결정 영역 및 10 내지 50 면적%의 재결정이 완료되지 않은 미재결정 영역을 포함하는 고강도 고인성 중엔트로피 합금.

【청구항 9】

15 제8항에 있어서,
 μ 상 및 BCC 상을 포함하는 고강도 고인성 중엔트로피 합금.

【청구항 10】

제9항에 있어서,
상기 μ 상은,
20 상기 재결정 영역 중, 결정립계에 형성된 고강도 고인성 중엔트로피 합금.

【청구항 11】

제9항에 있어서,
상기 μ 상은,
25 상기 미재결정 영역 중, 결정립 내에 형성된 고강도 고인성 중엔트로피 합금

【청구항 12】

제9항에 있어서,
상기 μ 상은,
30 5 내지 100nm의 평균 입경을 갖는 고강도 고인성 중엔트로피 합금.

【청구항 13】

제9항에 있어서,

상기 μ 상은,

1 내지 300nm의 간격으로 형성된 고강도 고인성 중엔트로피 합금.

【청구항 14】

5 제9항에 있어서,

3 내지 15 면적%의 μ 상, 5 내지 30 면적%의 BCC 상 및 잔부 FCC 상을 포함하는 고강도 고인성 중엔트로피 합금.

【청구항 15】

제8항에 있어서,

10 인장강도가 1700MPa 이상이고, 연신율이 20% 이상인 고강도 고인성 중엔트로피 합금.

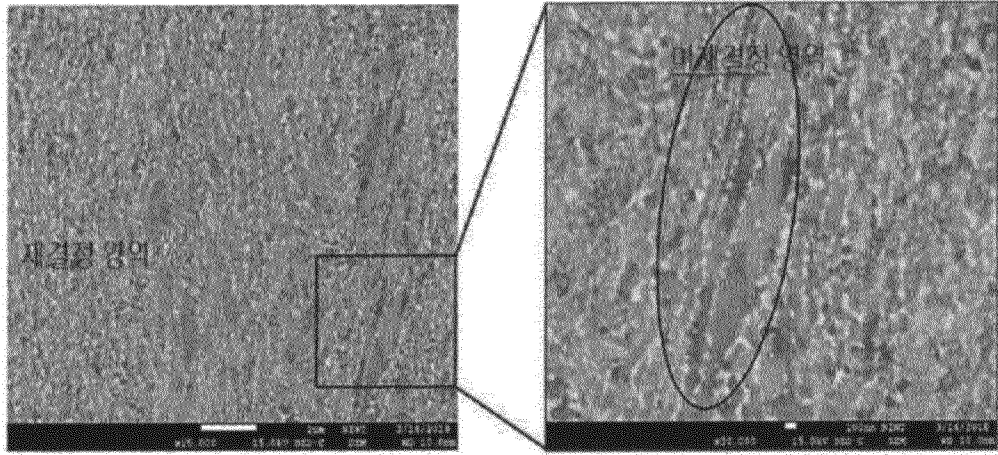
【청구항 16】

제8항에 있어서,

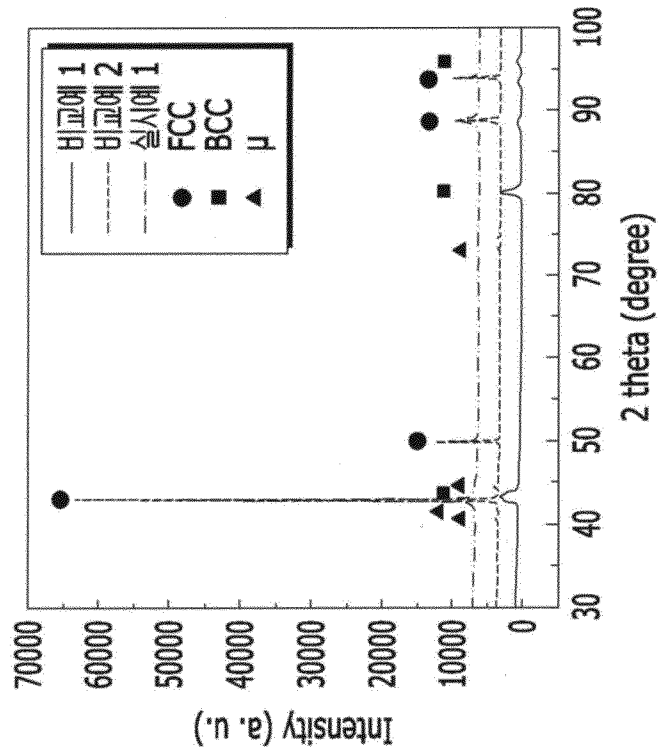
15 Cr: 3 내지 15 원자%, Fe: 40 내지 60 원자%, Co: 5 내지 20 원자%, Ni: 5 내지 20 원자% 및 Mo: 3 내지 15 원자%를 포함하는 고강도 고인성 중엔트로피 합금.

【도면】

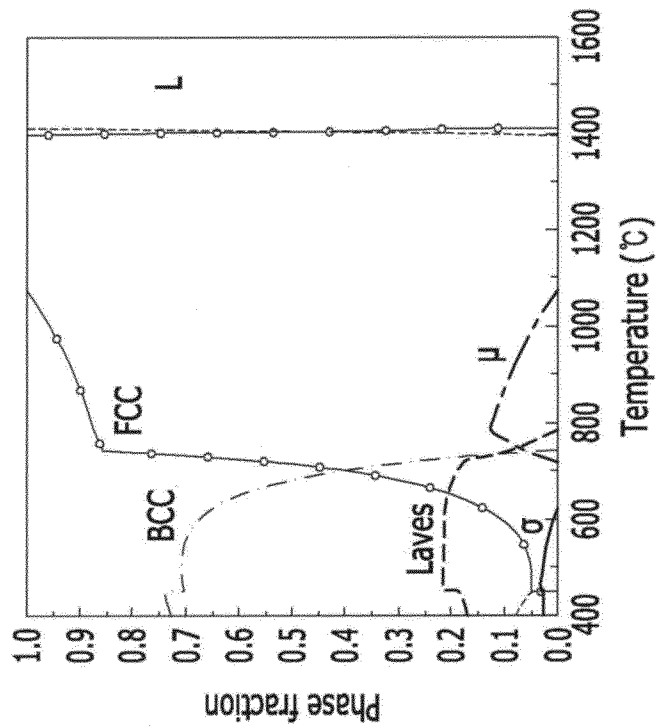
【도 1】



【도 2】

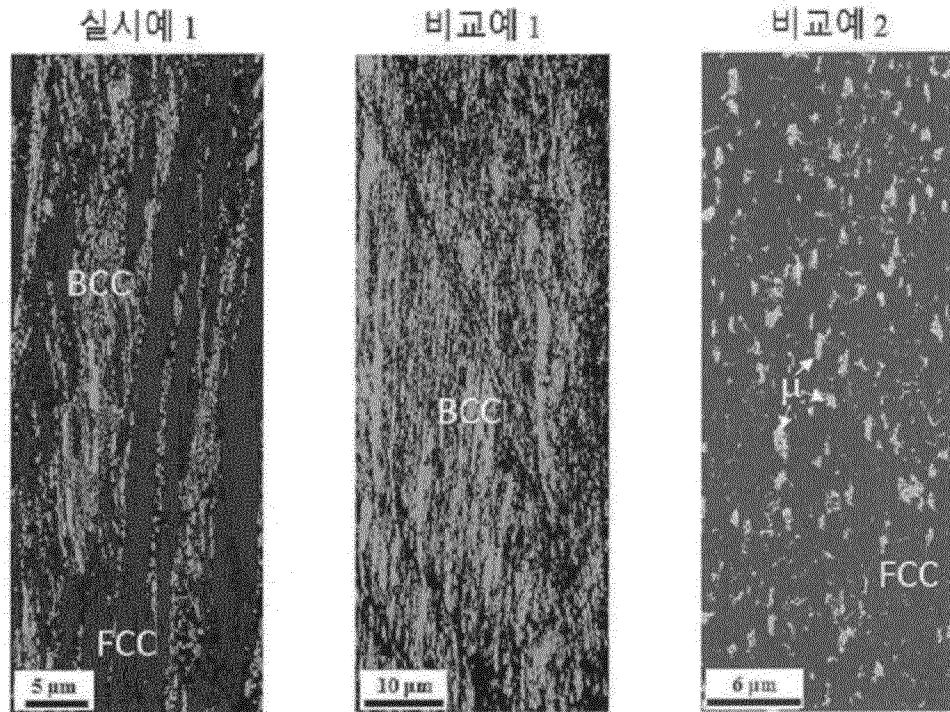


(b)

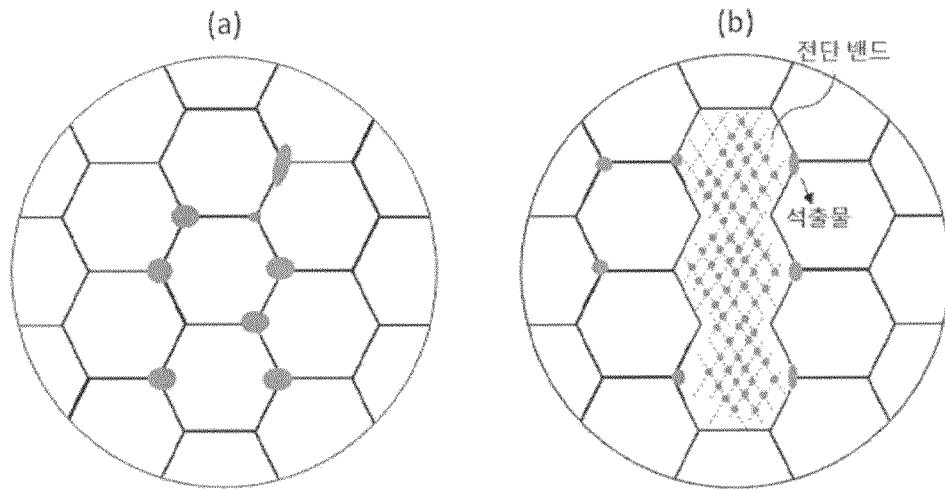


(a)

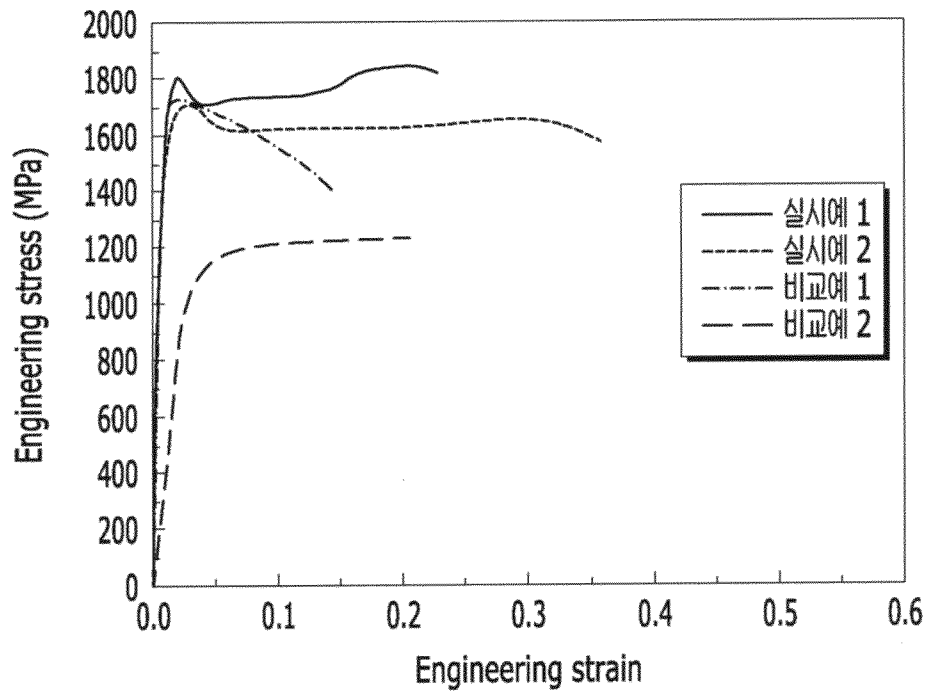
【도 3】



【도 4】



【도 5】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2019/013379

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C 38/52(2006.01)i, C22C 38/44(2006.01)i, C22C 30/00(2006.01)i, C21D 8/02(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C22C 38/52; B22F 9/08; C04B 35/64; C22C 1/02; C22C 1/10; C22C 30/00; C22C 38/44; C21D 8/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above

Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: high strength, high toughness, entropy, annealing, recrystallization

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-1910744 B1 (POSTECH RESEARCH AND BUSINESS DEVELOPMENT FOUNDATION) 22 October 2018 See paragraphs [0041]-[0048] and claim 1.	1-16
A	KR 10-2017-0124441 A (KOREA ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 10 November 2017 See paragraphs [0060]-[0070] and claims 1-14.	1-16
A	CN 107739958 A (LIAONING UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 27 February 2018 See abstract and claims 1-6.	1-16
A	JP 2018-145456 A (HITACHI LTD. et al.) 20 September 2018 See paragraphs [0022]-[0026] and claims 1, 4-7.	1-16
A	US 2008-0031769 A1 (YEH, Jien-wei) 07 February 2008 See paragraphs [0021]-[0022] and claim 1.	1-16



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 JANUARY 2020 (17.01.2020)

Date of mailing of the international search report

17 JANUARY 2020 (17.01.2020)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsa-ro, Seo-gu,
Daejeon, 35208, Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2019/013379

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-1910744 B1	22/10/2018	JP 2019-532169 A WO 2019-022283 A1	07/11/2019 31/01/2019
KR 10-2017-0124441 A	10/11/2017	KR 10-1927611 B1 US 2017-0314097 A1	10/12/2018 02/11/2017
CN 107739958 A	27/02/2018	CN 107739958 B	11/10/2019
JP 2018-145456 A	20/09/2018	None	
US 2008-0031769 A1	07/02/2008	TW 200806801 A TW 1315345 B	01/02/2008 01/10/2009

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))
C22C 38/52(2006.01)i, C22C 38/44(2006.01)i, C22C 30/00(2006.01)i, C21D 8/02(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
C22C 38/52; B22F 9/08; C04B 35/64; C22C 1/02; C22C 1/10; C22C 30/00; C22C 38/44; C21D 8/02

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌
한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))
eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 고강도(high strength), 고인성(high toughness), 엔트로피(entropy), 소둔(annealing), 재결정(recrystallization)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-1910744 B1 (포항공과대학교 산학협력단) 2018.10.22 단락 [0041]-[0048] 및 청구항 1	1-16
A	KR 10-2017-0124441 A (한국과학기술원) 2017.11.10 단락 [0060]-[0070] 및 청구항 1-14	1-16
A	CN 107739958 A (LIAONING UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 2018.02.27 요약 및 청구항 1-6	1-16
A	JP 2018-145456 A (HITACHI LTD. 등) 2018.09.20 단락 [0022]-[0026] 및 청구항 1, 4-7	1-16
A	US 2008-0031769 A1 (YEH, JIEN-WEI) 2008.02.07 단락 [0021]-[0022] 및 청구항 1	1-16

추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:
 “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌
 “D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌
 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.
 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌
 “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.
 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌
 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌
 “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일 2020년 01월 17일 (17.01.2020)	국제조사보고서 발송일 2020년 01월 17일 (17.01.2020)
--	---

ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578	심사관 방승훈 전화번호 +82-42-481-5560
---	------------------------------------



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-1910744 B1	2018/10/22	JP 2019-532169 A WO 2019-022283 A1	2019/11/07 2019/01/31
KR 10-2017-0124441 A	2017/11/10	KR 10-1927611 B1 US 2017-0314097 A1	2018/12/10 2017/11/02
CN 107739958 A	2018/02/27	CN 107739958 B	2019/10/11
JP 2018-145456 A	2018/09/20	없음	
US 2008-0031769 A1	2008/02/07	TW 200806801 A TW I315345 B	2008/02/01 2009/10/01