



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0039892
(43) 공개일자 2020년04월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C22C 30/00 (2006.01) C22C 1/03 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C22C 30/00 (2013.01)
C22C 1/03 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0119189
(22) 출원일자 2018년10월05일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
현대자동차주식회사
서울특별시 서초구 현릉로 12 (양재동)
세종대학교산학협력단
서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)
기아자동차주식회사
서울특별시 서초구 현릉로 12 (양재동)
(72) 발명자
민병호
서울특별시 동작구 동작대로29길 119, 112동 215호 (사당동, 극동아파트)
이태규
서울특별시 송파구 올림픽로 111, 116동 404호 (잠실동, 잠실엘스)
김기범
서울특별시 강남구 언주로130길 30 102동 1102호 (논현동, 동양파라곤)
(74) 대리인
특허법인 신세기

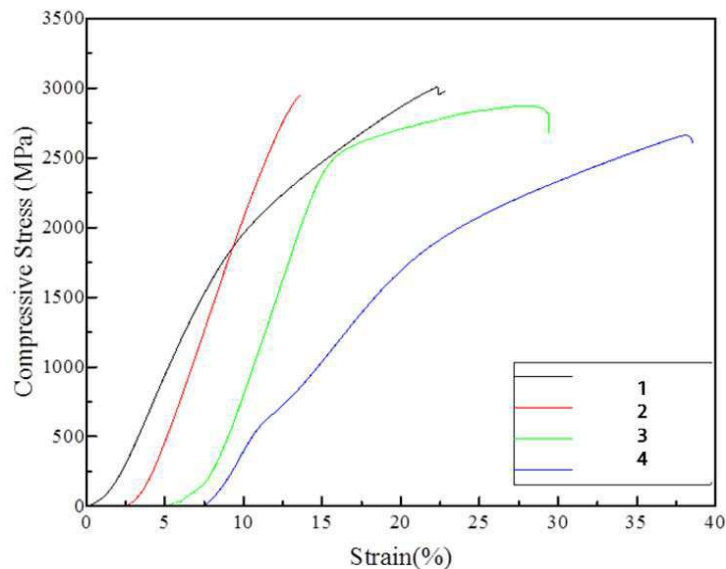
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 하이엔트로피 합금

(57) 요약

본 발명은 고용강화 효과를 최대한 확보하여 강도를 향상시킨 하이엔트로피 합금에 관한 것으로서, 본 발명의 실시형태에 따른 하이엔트로피 합금은 Al: 10 ~ 12at%, Co: 26 ~ 28at%, Cr: 45 ~ 47at%, Ni: 15 ~ 17at% 및 불가피한 불순물을 포함한다.

대표도 - 도1



명세서

청구범위

청구항 1

Al: 10 ~ 12at%, Co: 26 ~ 28at%, Cr: 45 ~ 47at%, Ni: 15 ~ 17at% 및 불가피한 불순물을 포함하는 하이엔트로피 합금.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 하이엔트로피 합금은 항복강도가 2500 ~ 3000MPa인 것을 특징으로 하는 하이엔트로피 합금.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 하이엔트로피 합금은 연신율이 10 ~ 25%인 것을 특징으로 하는 하이엔트로피 합금.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 하이엔트로피 합금은 체심입방구조(Body Centered Cubic; BCC)를 갖는 것을 특징으로 하는 하이엔트로피 합금.

청구항 5

청구항 4에 있어서,

상기 하이엔트로피 합금은 기지조직(matrix)과 덴드라이트(dendrite)상이 형성되는 것을 특징으로 하는 하이엔트로피 합금.

청구항 6

청구항 5에 있어서,

상기 기지조직(matrix)이 형성된 영역은 덴드라이트(dendrite)상이 형성된 영역보다 Cr의 함량이 높고,

상기 덴드라이트(dendrite)상이 형성된 영역은 기지조직(matrix)이 형성된 영역보다 Al 및 Ni의 함량이 높은 것을 특징으로 하는 하이엔트로피 합금.

청구항 7

청구항 4에 있어서,

상기 하이엔트로피 합금은 ordered-BCC와 다른 구조를 갖는 정출상이 형성되지 않는 것을 특징으로 하는 하이엔트로피 합금.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은 하이엔트로피 합금에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 고용강화 효과를 최대한 확보하여 강도를 향상시킨 하이엔트로피 합금에 관한 것이다.

배경 기술

- [0003] 하이엔트로피 합금(High Entropy Alloy, HEA)은 주 원소 없이 4개 이상의 원소가 비슷한 비율로 구성되어 높은 엔트로피를 갖는 합금이다. 이러한 하이엔트로피 합금은 일반적인 다성분계 합금에서 금속간 화합물이 용이하게 생성되는 것과 달리, 높은 혼합 엔트로피로 인해 다성분 원소가 단순한 고용체를 형성하여 고용강화를 통해 우수한 강도를 나타낼 수 있는 특징이 있다.
- [0004] 예를 들어 4원계 또는 5원계 하이엔트로피 합금으로 Al, Co, Cr, Ni의 각 원소가 약 25 at% 비율로 함유되거나, Al, Co, Cr, Ni, Fe의 각 원소가 약 20 at% 비율로 함유될 수 있는데, 이러한 Al-Co-Cr-Ni계 하이엔트로피 합금이나 Al-Co-Cr-Ni-Fe계 하이엔트로피 합금은 일반적으로 내열합금 대체를 위해 많이 연구되고 있는 하이엔트로피 합금으로서, 고용체로 구성된 미세조직을 확보하여 고용강화를 통해 항복강도 1500 ~ 2000 MPa 수준의 강도를 갖는다.
- [0005] 본 출원인은 각 원소가 거의 동일한 비율로 구성되는 하이엔트로피 합금의 미세조직을 분석한 결과 이러한 하이엔트로피 합금은 BCC 구조를 갖는 2가지 상(Matrix, Dendrite)으로 구성됨을 확인하였고, 이때 각 상은 구성 원소의 조성차가 있음을 확인하였다. 또한, 각 상의 경도 측정 결과 크롬(Cr)의 함량이 많은 Matrix 상의 경도가 더 우수하였으며, 이를 통해 크롬(Cr)의 함량을 조절하여 강도를 향상시킬 수 있음에 착안하여 본 기술을 연구하였다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 등록특허 10-1728936 (2017.04.14)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 본 발명은 크롬(Cr)을 비롯한 나머지 합금의 원소 구성비를 조절하여 고용강화 효과를 최대한 확보함으로써 강도를 향상시킨 하이엔트로피 합금을 제공한다.

과제의 해결 수단

- [0010] 본 발명의 일 실시형태에 따른 하이엔트로피 합금은 Al: 10 ~ 12at%, Co: 26 ~ 28at%, Cr: 45 ~ 47at%, Ni: 15 ~ 17at% 및 불가피한 불순물을 포함한다.
- [0011] 상기 하이엔트로피 합금은 항복강도가 2500 ~ 3000MPa인 것을 특징으로 한다.
- [0012] 상기 하이엔트로피 합금은 연신율이 10 ~ 25%인 것을 특징으로 한다.
- [0013] 상기 하이엔트로피 합금은 체심입방구조(Body Centered Cubic; BCC)를 갖는 것을 특징으로 한다.
- [0014] 상기 하이엔트로피 합금은 기지조직(matrix)과 덴드라이트(dendrite)상이 형성되는 것을 특징으로 한다.

- [0015] 상기 기지조직(matrix)이 형성된 영역은 덴드라이트(dendrite)상이 형성된 영역보다 Cr의 함량이 높고, 상기 덴드라이트(dendrite)상이 형성된 영역은 기지조직(matrix)이 형성된 영역보다 Al 및 Ni의 함량이 높은 것을 특징으로 한다.
- [0016] 상기 하이엔트로피 합금은 체심입방구조(Body Centered Cubic; BCC)와 다른 구조를 갖는 정출상이 형성되지 않는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [0018] 본 발명의 실시예에 따르면, 크롬(Cr)의 함량을 금속간 화합물의 생성이 최소화되도록 조절하여 고용강화 효과를 최대한 확보함으로써, 항복강도 및 연신율을 향상시킬 수 있는 효과를 기대할 수 있다.
- [0019] 이렇게 크롬(Cr)의 함량을 조절함에 따라 항복강도를 2500 ~ 3000MPa 수준으로 향상시킬 수 있고, 연신율을 10 ~ 25% 수준으로 향상시킬 수 있다.
- [0020] 또한, 종래의 하이엔트로피 합금의 강도 향상을 극대화한 Cr rich 하이엔트로피 합금을 구현하여 고강도 및 고신율을 확보함으로써 파괴내성이 향상될 수 있으며 고온에서도 내열특성을 유지할 수 있을 것으로 기대된다.
- [0021] 이에 따라 종래 터보차저 등의 고내열 합금을 대체할 수 있을 것으로 기대된다.

도면의 간단한 설명

- [0023] 도 1은 비교예 및 실시예에 따른 합금 시편의 strain-compressive stress 그래프이고,
 도 2는 비교예에 따른 합금의 미세조직 사진이고,
 도 3은 실시예에 따른 합금의 미세조직 사진이며,
 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 하이엔트로피 합금의 XRD 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0024] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 더욱 상세히 설명하기로 한다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이다.
- [0026] 본 발명의 일 실시예에 따른 하이엔트로피 합금은 Cr의 함량 조절을 통하여 항복강도와 연신율을 향상시킬 수 있도록 합금 성분을 조정하였다.
- [0027] 구체적으로 본 발명의 일 실시예에 따른 하이엔트로피 합금은 Al: 10 ~ 12at%, Co: 26 ~ 28at%, Cr: 45 ~ 47at%, Ni: 15 ~ 17at% 및 불가피한 불순물을 포함한다. 이하의 기재에서 특별한 언급이 없는 한 조성범위의 단위로 기재되는 %는 at%를 의미한다.
- [0028] 상기 Al, Co, Cr 및 Ni은 하이엔트로피 합금을 구성하는 원소로서, 본 발명의 일 실시예에 따른 하이엔트로피 합금은 종래의 일반적인 Al-Co-Cr-Ni계 하이엔트로피 합금의 함량 중 Cr의 함량을 증가시켜서 항복강도 및 연신율을 향상시켰다.
- [0029] 종래의 일반적인 Al-Co-Cr-Ni계 하이엔트로피 합금은 합금 원소의 함량이 동일하거나 유사한 함량으로 함유되는 것이지만, 본 실시예에 따른 하이엔트로피 합금은 합금 원소 중 Cr의 함량을 증가시키면서 다른 합금 원소, 즉 Al과 Ni의 함량을 상대적으로 줄였다. 이렇게 Cr의 함량 증가와 함께 Al 및 Ni의 함량을 저감시킨 이유는 Al-Co-Cr-Ni계 하이엔트로피는 합금 원소의 함량이 동일한 경우에는 Al 및 Ni이 rich 한 영역과 Cr이 rich 한 영역으로 구분되어 미세조직이 관찰된다. 이때 Al 및 Ni이 rich 한 영역과 Cr이 rich 한 영역의 부위별 경도를 측정 한 결과 Cr이 rich한 영역의 경도가 더 높았고 이를 극대화하기 위해 Cr의 함량을 증가시키는 대신 상대적으로 강도가 낮은 영역의 합금 원소인 Ni 및 Al의 함량을 저감시킨 것이다.

[0030] 이러한 이유로 크롬(Cr)은 45 ~ 47%를 함유하는 것이 바람직하다.

[0031] 크롬(Cr)이 45% 미만으로 첨가되는 경우에는 항복강도 및 연신율의 향상을 원하는 수준으로 기대할 수 없다. 특히 연신율이 저하되어 항복강도의 측정이 어려워지는 것을 확인할 수 있었다. 그리고 크롬(Cr)이 47%를 초과하여 첨가되는 경우에는 금속간화합물의 생성으로 인해 고용강화 효과가 감소함에 따라 하이엔트로피 합금의 특성 및 강도가 저하되는 문제가 발생한다.

[0032] 한편, 알루미늄(Al)은 10 ~ 12%를 함유하는 것이 바람직하고, 니켈(Ni)은 15 ~ 17%를 함유하는 것이 바람직하다.

[0033] 알루미늄(Al)과 니켈(Ni)의 함량이 제시된 최소값보다 작게 첨가되는 경우에는 상대적으로 크롬(Cr)의 함량이 많아져서 금속간화합물의 생성으로 인해 고용강화 효과가 감소함에 따라 하이엔트로피 합금의 특성 및 강도가 저하되는 문제가 발생한다. 그리고 알루미늄(Al)과 니켈(Ni)의 함량이 제시된 최대값보다 많이 첨가되는 경우에는 상대적으로 크롬(Cr)의 함량이 적어지면서 항복강도 및 연신율의 향상을 원하는 수준으로 기대할 수 없고, 연신율이 저하되는 문제가 있다.

[0034] 한편, Co는 합금의 어느 영역에서나 동일하거나 유사한 함량으로 관찰되었기 때문에 Co의 함량은 종래의 일반적인 Al-Co-Cr-Ni계 하이엔트로피 합금과 동일하거나 유사하게 유지하였다. 예를 들어 코발트(Co) 26 ~ 28%를 함유하는 것이 바람직하다.

[0036] 이하, 비교예 및 실시예를 사용하여 본 발명을 설명한다.

[0037] 하기의 표 1과 같이 각 성분의 함량을 변경하면서 정량 후 아크 용해기를 이용하여 Ar 분위기에서 용해 및 합금화하여 하이엔트로피 모합금 제조하였다. 그리고, Arc suction을 통해 메인 챔버와 석션 챔버 사이의 진공도 차이를 이용하여 수냉되고 있는 구리 몰드로 제조된 모합금을 흡입하여 지름 3mm 길이 50mm 봉상 시편을 제조하였다.

표 1

[0038]

구분	Al	Co	Cr	Ni	비고
No. 1	28.4	25.3	16	30.3	비교예
No. 2	18.4	26.7	31.7	23.2	비교예
No. 3	10	28	47	15	실시예
No. 4	24	25	13	38	비교예

[0039] 표 1에 의해 제조된 봉상의 시편에 대하여 항복강도 및 연신율을 측정하였고, 그 결과를 도 1에 나타내었다.

[0040] 도 1은 비교예 및 실시예에 따른 합금 시편의 strain-compressive stress 그래프이다.

[0041] 도 1에서 확인할 수 있듯이, No. 1 시편 대비 No. 2 시편의 strain-compressive stress curve의 기울기가 가파른 것을 확인할 수 있다. 하지만, No. 2 시편의 경우 소성 변형 없이 파단이 발생된 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 Cr의 함량 증가로 인해 강도의 향상이 가능할 것으로 판단할 수 있었다.

[0042] 한편, No. 3 시편은 Cr의 함량을 최적으로 함유시킴으로써, 항복강도가 2500 ~ 3000MPa의 수준을 확보하고, 연신율이 10 ~ 25% 수준을 확보하는 것을 확인할 수 있었다.

[0043] 반면에, No. 4 시편은 상대적으로 Cr의 함량이 감소됨에 따라 원하는 수준의 강도를 확보할 수 없음을 확인할 수 있었다.

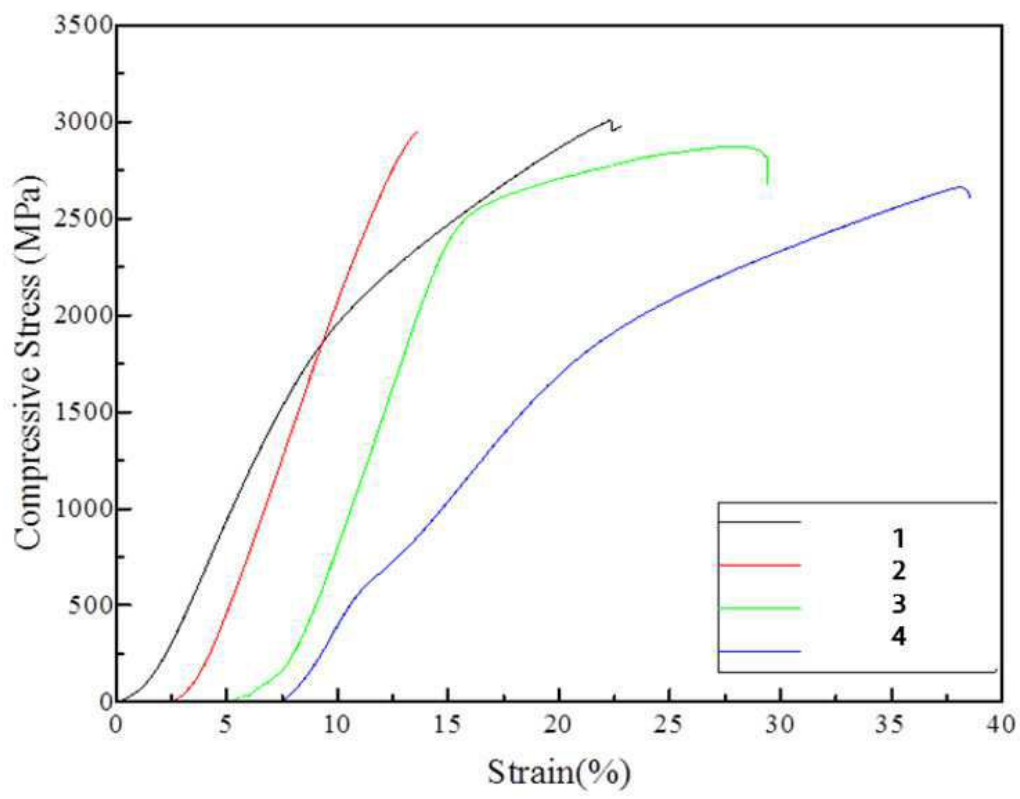
[0045] 한편, 도 2는 비교예에 따른 합금의 미세조직 사진이고, 도 3은 실시예에 따른 합금의 미세조직 사진이다.

[0046] 도 2는 종래의 일반적인 4원계 원소가 동일 비율의 함량을 갖는 비교예로서, Al₂₅Co₂₅Cr₂₅Ni₂₅에 따른 하이엔트로피 합금의 미세조직 사진이고, 도 3은 본 발명에 따른 실시예로서, Al₁₀Co₂₈Cr₄₇Ni₁₅에 따른 하이엔트로피 합금의 미세조직 사진이다.

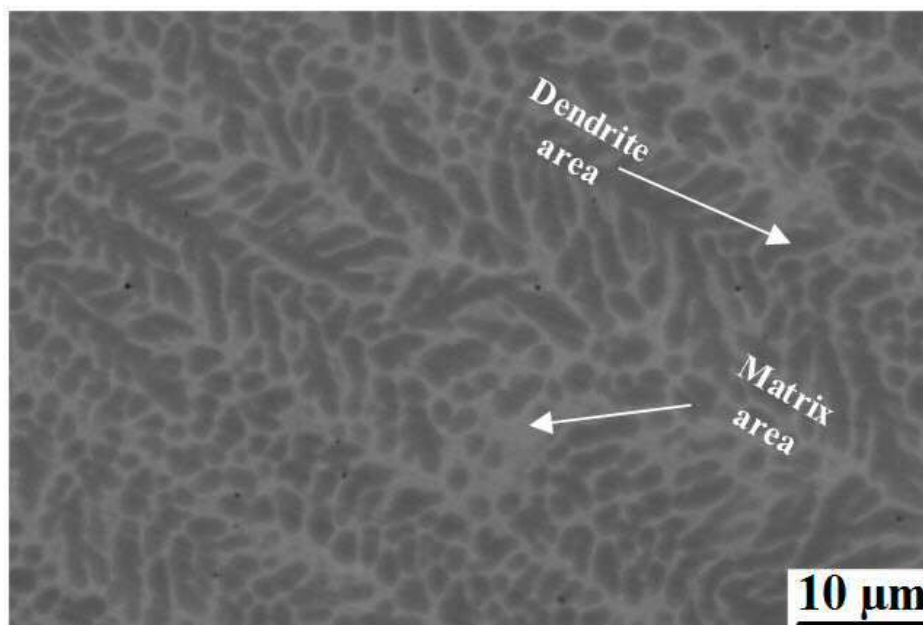
- [0047] 도 2에서 알 수 있듯이, 비교예로서 종래의 $Al_{25}Co_{25}Cr_{25}Ni_{25}$ 에 따른 하이엔트로피 합금은 2가지 상인 기지조직(matrix)과 덴드라이트(dendrite)상이 확연히 구분되어 형성되는 것을 확인할 수 있었다.
- [0048] 반면에, 도 3에서 알 수 있듯이, 실시예로서의 $Al_{10}Co_{28}Cr_{47}Ni_{15}$ 에 따른 하이엔트로피 합금은 2가지 상인 기지조직(matrix)과 덴드라이트(dendrite)상이 형성되지만, 기지조직(matrix)과 덴드라이트(dendrite)상의 구분의 거의 사라지는 것을 확인할 수 있었다.
- [0049] 부연하자면, 거시적으로는 기지조직(matrix)과 덴드라이트(dendrite)상이 구분되지만, 미시적으로는 기지조직(matrix)과 덴드라이트(dendrite)상으로 명확하게 구분된 형태가 아니라 기지조직(matrix)과 덴드라이트(dendrite)상이 형성된 영역 모두 BCC(고용) 구조와 ordered BCC(정출) 구조가 공존하면서 분산되어 있는 것을 확인할 수 있었다.
- [0050] 다만, 기지조직(matrix)이 형성된 영역은 덴드라이트(dendrite)상이 형성된 영역보다 Cr의 함량이 높은 Cr이 rich한 영역이고, 덴드라이트(dendrite)상이 형성된 영역은 기지조직(matrix)이 형성된 영역보다 Al 및 Ni의 함량이 높은 Al 및 Ni이 rich한 영역이다.
- [0051] 도 2 및 도 3에서 상대적으로 어두운 부분이 덴드라이트(dendrite)상이 형성된 영역이고, 상대적으로 밝은 부분이 기지조직(matrix)이 형성된 영역이다.
- [0053] 한편, 본 발명에 따른 하이엔트로피 합금은 체심입방구조(Body Centered Cubic; BCC)를 갖는다.
- [0054] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 하이엔트로피 합금의 XRD 사진이다.
- [0055] 도 4에 적용된 하이엔트로피 합금은 $Al_{10}Co_{28}Cr_{47}Ni_{15}$ 에 따른 하이엔트로피 합금으로서, 도 4에서 알 수 있듯이 $Al_{10}Co_{28}Cr_{47}Ni_{15}$ 에 따른 하이엔트로피 합금은 체심입방구조(Body Centered Cubic; BCC)를 갖는 것을 확인할 수 있었다.
- [0056] 만약, $Al_{10}Co_{28}Cr_{47}Ni_{15}$ 에 따른 하이엔트로피 합금보다 크롬(Cr)의 함량이 더 증가될 경우에는 BCC + orderd BCC 상 이외의 정출상이 생성될 수 있고, 그때 생성되는 Co-Cr 정출물의 경우 FCC 또는 HCP 구조를 가질 수 있다. 그러면 결국 하이엔트로피 합금의 최소 범주를 벗어나 최소 정출물 생성을 통한 고용강화 효과가 감소하게 될 것으로 유추할 수 있다.
- [0058] 본 발명을 첨부 도면과 전술된 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였으나, 본 발명은 그에 한정되지 않으며, 후술되는 특허청구범위에 의해 한정된다. 따라서, 본 기술분야의 통상의 지식을 가진 자라면 후술되는 특허청구범위의 기술적 사상에서 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 변형 및 수정할 수 있다.

도면

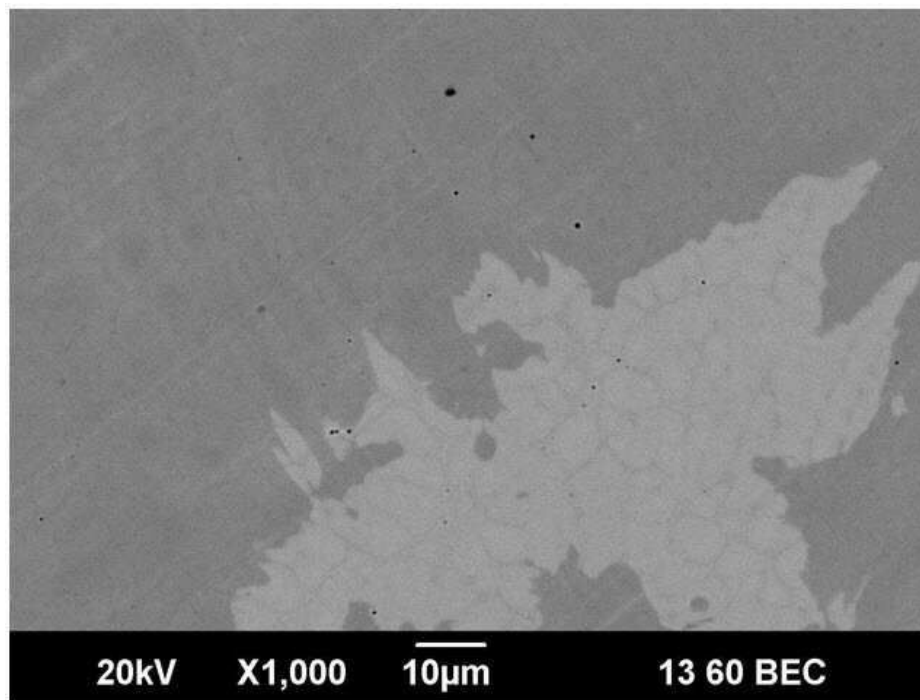
도면1



도면2



도면3



도면4

