(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0150474
(43) 공개일자 2024년10월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B22F 1/054 (2022.01) *C22C 1/04* (2023.01)
C22C 19/05 (2006.01) *C22C 30/02* (2006.01)
(52) CPC특허분류
B22F 1/054 (2023.08)
C22C 1/0433 (2023.01)
(21) 출원번호 10-2024-7030499
(22) 출원일자(국제) 2023년02월15일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년09월11일
(86) 국제출원번호 PCT/US2023/062662
(87) 국제공개번호 WO 2023/183681
국제공개일자 2023년09월28일
(30) 우선권주장
63/310,432 2022년02월15일 미국(US)

(71) 출원인
메사추세츠 인스티튜트 오브 테크놀로지
미국 02139 메사추세츠 캠브리지 메사추세츠 애브뉴 77
(72) 발명자
슈, 크리스토퍼 에이.
미국 01778 매사추세츠 웨이랜드 플레인뷰 로드 4
나운하임, 야닉
미국 02139 매사추세츠 캠브리지 퍼시픽 스트리트 70
(74) 대리인
양영준, 김영

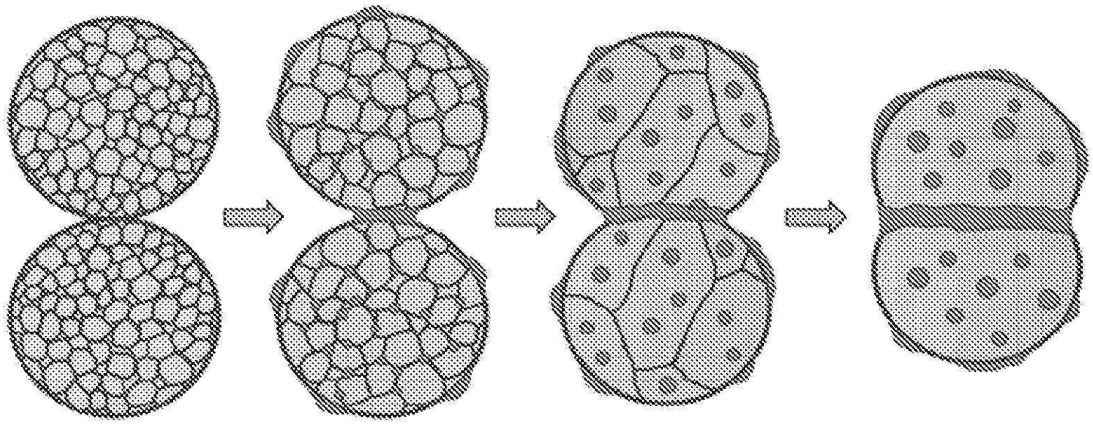
전체 청구항 수 : 총 36 항

(54) 발명의 명칭 **나노-상 분리 Ni 분말 및 이를 식별하는 방법**

(57) 요 약

저온에서 공용 간격을 갖는 금속 합금 분말을 설계하는 방법이 개시된다. 상기 방법은 제1 금속 원소 및 제2 금속을 식별하여 금속 합금을 형성하는 단계, 금속 합금과의 공용 간격을 갖는 제3 금속을 선택하는 단계, 및 제3 금속과 금속 합금을 기계적으로 합금화하여 나노규모 결정립 크기를 갖는 금속 합금 분말을 형성하는 단계를 포함한다. 금속 합금 분말은 제3 금속의 확산이 일어나서 나노규모 상으로서 상 분리되는 상 분리 온도를 갖도록 설계될 수 있다. 나노규모 상은 상 분리 온도보다 높은 전이 온도에서 재용해될 수 있다.

대 표 도 - 도1a



(52) CPC특허분류
C22C 19/05 (2013.01)
C22C 30/02 (2013.01)
B22F 2998/10 (2021.08)
B22F 2999/00 (2021.08)

명 세 서

청구범위

청구항 1

저온에서 공용 간격(miscibility gap)을 갖는 금속 합금 분말을 설계하는 방법으로서,

제1 금속 원소 및 제2 금속을 식별하여 금속 합금을 형성하는 단계;

금속 합금과의 공용 간격을 갖는 제3 금속을 선택하는 단계; 및

제3 금속과 금속 합금을 기계적으로 합금화하여 나노규모 결정립 크기를 갖는 금속 합금 분말을 형성하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 금속 합금 분말이, 제3 금속의 확산이 일어나서 나노규모 상으로서 상 분리되는 상 분리 온도를 갖도록 조작된 것인 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 나노규모 상이 상 분리 온도보다 높은 전이 온도에서 재용해되는 것인 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 금속 합금이 나노-상 분리 분말인 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 금속이 니켈을 포함하는 것인 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 제2 금속이 크로뮴, 코발트, 바나듐, 은, 몰리브데넘, 텅스텐, 또는 철을 포함하는 것인 방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 제3 금속이 구리를 포함하는 것인 방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 금속 합금 분말이 망가니즈를 포함하는 것인 방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 금속 합금 분말이 바나듐을 포함하는 것인 방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 금속 합금 분말이 몰리브데넘을 포함하는 것인 방법.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 금속 합금 분말이 텅스텐을 포함하는 것인 방법.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 금속 합금 분말이 은을 포함하는 것인 방법.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 금속 합금 분말이 지르코늄을 포함하는 것인 방법.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 금속 합금 분말이 철을 포함하는 것인 방법.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 금속 합금이 3원 나노-상 분리 분말을 포함하는 것인 방법.

청구항 16

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 금속 합금이 4원 나노-상 분리 분말을 포함하는 것인 방법.

청구항 17

제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 금속이 합금의 약 25 at% 내지 약 95 at%의 농도를 갖는 것인 방법.

청구항 18

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 제2 금속이 합금의 약 25 at% 내지 약 95 at%의 농도를 갖는 것인 방법.

청구항 19

제1항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서, 제3 금속이 합금의 약 5 at% 내지 약 50 at%의 농도를 갖는 것인 방법.

청구항 20

제1항 내지 제19항 중 어느 한 항에 있어서, 금속 합금 분말이 산소 스캐빈징 금속을 포함하는 것인 방법.

청구항 21

분말의 나노-상 분리 소결 방법으로서,

금속 합금을 형성하는 제1 금속 원소 및 제2 금속, 및 금속 합금과의 공용 간격을 갖는 제3 금속을 포함하는 미립 분말을 제공하는 단계; 및

미립 분말을 소결시켜 소결된 생성물을 형성하는 단계

를 포함하는 방법.

청구항 22

제21항에 있어서, 미립 분말이 기계적으로 합금된 분말인 방법.

청구항 23

제21항에 있어서, 소결된 생성물이, 소결 동안 가해지는 압력에 대한 필요성 없이 저온에서 적어도 80% 밀도를 달성하는 것인 방법.

청구항 24

제21항에 있어서, 소결된 생성물이, 소결 동안 가해지는 압력에 대한 필요성 없이 저온에서 적어도 90% 밀도를 달성하는 것인 방법.

청구항 25

제21항 내지 제24항 중 어느 한 항에 있어서, 미립 분말이 나노-상 분리 분말인 방법.

청구항 26

제21항 내지 제25항 중 어느 한 항에 있어서, 미립 분말이 니켈, 크로뮴, 철, 구리, 바나듐, 몰리브데넘, 텅스텐, 은, 지르코늄, 망가니즈, 또는 그의 조합을 포함하는 것인 방법.

청구항 27

제21항 내지 제26항 중 어느 한 항에 있어서, 소결이 나노-상 분리 소결을 포함하는 것인 방법.

청구항 28

제21항 내지 제27항 중 어느 한 항에 있어서, 금속 합금 분말의 결정립 크기와 소결된 분말의 결정립 크기가 실질적으로 동일한 것인 방법.

청구항 29

소결을 위한 금속 합금 분말로서,

금속 합금을 형성하는 제1 금속 원소 및 제2 금속, 및 금속 합금과의 공용 간격을 갖는 제3 금속을 포함하는 기계적으로 합금된 분말

을 포함하는 분말.

청구항 30

제29항에 있어서, 기계적으로 합금된 분말이 나노-상 분리 분말인 분말.

청구항 31

제29항 또는 제30항에 있어서, 기계적으로 합금된 분말이 니켈, 크로뮴, 철, 구리, 바나듐, 몰리브데넘, 텅스텐, 은, 지르코늄, 망가니즈, 또는 그의 조합을 포함하는 것인 분말.

청구항 32

제29항 또는 제30항에 있어서, 기계적으로 분말이 3원 나노-상 분리 분말인 분말.

청구항 33

제29항 또는 제30항에 있어서, 금속 합금 분말이

5 at%, 10 at% 11 at%, 12 at%, 13 at%, 14 at%, 15 at%, 16 at%, 17 at%, 18 at%, 또는 19 at%의 Cr을 갖는 NiCu;

5 at%, 10 at% 12 at%, 14 at%, 16 at%, 18 at%, 20 at%, 22 at%, 24 at%, 26 at%, 28 at%, 30 at%, 32 at%, 34 at%, 36 at%, 38 at%, 40 at%, 또는 42 at%의 Fe를 갖는 NiCu;

5 at%, 10 at% 12 at%, 14 at%, 16 at%, 18 at%, 20 at%, 22 at%, 24 at%, 26 at%, 28 at%, 30 at%, 32 at%, 34 at%, 36 at%, 38 at%, 40 at%, 42 at%, 또는 44 at%의 Co를 갖는 NiCu;

5 at% 또는 8 at%의 Mn을 갖는 NiFeCu;

6 at%, 7 at%, 8 at%, 9 at%, 10 at%, 11 at%, 12 at%, 또는 13 at%의 V를 갖는 NiCu; 또는

5 at%, 10 at% 12 at%, 14 at%, 16 at%, 18 at%, 20 at%, 22 at%, 24 at%, 26 at%, 28 at%, 30 at%, 32 at%, 34 at%, 36 at%, 38 at%, 40 at%, 42 at%, 또는 44 at%의 Co를 갖는 NiCu

를 포함하는 것인 분말.

청구항 34

제29항 내지 제31항 중 어느 한 항에 있어서, 기계적으로 분말이 4원 나노-상 분리 분말인 분말.

청구항 35

제29항 내지 제31항 중 어느 한 항에 있어서, 금속 합금 분말이

5 at%, 10 at% 12 at%, 14 at%, 16 at%, 18 at%, 20 at%, 22 at%, 24 at%, 26 at%, 28 at%, 30 at%, 32 at%, 34 at%, 36 at%, 38 at%, 40 at%, 42 at%, 또는 44 at%의 Co 및 최대 5 at%의 Mn을 갖는 NiCu

를 포함하는 것인 분말.

청구항 36

제29항 내지 제35항 중 어느 한 항의 분말을 포함하는 소결된 생성물.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 우선권 주장

[0002] 본 출원은 2022년 2월 15일에 출원된 U.S. 가특허출원 번호 63/310,432에 대한 우선권을 주장하며, 상기 가특허출원은 그 전문이 참조로 포함된다.

[0003] 정부 후원에 대한 진술

[0004] 본 발명은 NASA 고다드 우주 비행 센터(NASA Goddard Space Flight Center)에 의해 교부된 보조금 번호 80MSFC19C0050에 따른 정부 지원을 받아 이루어졌다. 정부는 본 발명에 대한 특정 권리를 갖는다.

[0005] 발명의 분야

[0006] 본 발명은 상 분리 분말 및 이를 식별하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0007] 소결된 나노결정질 물질을 종종 압력 또는 다른 소결-후 가공 기술에 적용하여 더 높은 밀도의 물질을 달성한다.

발명의 내용

[0008] 요약

[0009] 한 측면에서, 저온에서 공용 간격(miscibility gap)을 갖는 금속 합금 분말을 설계하는 방법은 제1 금속 원소 및 제2 금속을 식별하여 금속 합금을 형성하는 단계, 금속 합금과의 공용 간격을 갖는 제3 금속을 선택하는 단계, 및 제3 금속과 금속 합금을 기계적으로 합금화하여 나노규모 결정립 크기를 갖는 금속 합금 분말을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.

[0010] 특정 상황에서, 금속 합금 분말은 제3 금속의 확산이 일어나서 나노규모 상으로서 상 분리되는 상 분리 온도를 갖도록 조작될 수 있다.

[0011] 특정 상황에서, 나노규모 상은 상 분리 온도보다 높은 전이 온도에서 재용해될 수 있다.

[0012] 특정 상황에서, 금속 합금은 나노-상 분리 분말일 수 있다.

[0013] 특정 상황에서, 제1 금속은 니켈을 포함할 수 있다.

[0014] 특정 상황에서, 제2 금속은 크로뮴, 코발트, 바나듐, 은, 몰리브데넘, 텅스텐, 또는 철을 포함할 수 있다.

[0015] 특정 상황에서, 제3 금속은 구리를 포함할 수 있다.

[0016] 특정 상황에서, 금속 합금 분말은 망가니즈를 포함할 수 있다.

[0017] 특정 상황에서, 금속 합금 분말은 바나듐을 포함할 수 있다.

[0018] 특정 상황에서, 금속 합금 분말은 몰리브데넘을 포함할 수 있다.

[0019] 특정 상황에서, 금속 합금 분말은 텅스텐을 포함할 수 있다.

[0020] 특정 상황에서, 금속 합금 분말은 은을 포함할 수 있다.

[0021] 특정 상황에서, 금속 합금 분말은 지르코늄을 포함할 수 있다.

[0022] 특정 상황에서, 금속 합금 분말은 철을 포함할 수 있다.

[0023] 특정 상황에서, 금속 합금은 3원 나노-상 분리 분말을 포함할 수 있다.

[0024] 특정 상황에서, 금속 합금은 4원 나노-상 분리 분말을 포함할 수 있다.

[0025] 특정 상황에서, 제1 금속은 합금의 약 25 at% 내지 약 95 at%의 농도를 가질 수 있다.

[0026] 특정 상황에서, 제2 금속은 합금의 약 25 at% 내지 약 95 at%의 농도를 가질 수 있다.

[0027] 특정 상황에서, 제3 금속은 합금의 약 5 at% 내지 약 50 at%의 농도를 가질 수 있다.

[0028] 특정 상황에서, 금속 합금 분말은 산소 스캐빈징 금속을 포함할 수 있다.

[0029] 또 다른 측면에서, 분말의 나노-상 분리 소결 방법은 금속 합금을 형성하는 제1 금속 원소 및 제2 금속, 및 금속 합금과의 공용 간격을 갖는 제3 금속을 포함하는 미립 분말을 제공하는 단계, 및 미립 분말을 소결시켜 소결된 생성물을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.

[0030] 또 다른 측면에서, 소결을 위한 금속 합금 분말은 금속 합금을 형성하는 제1 금속 원소 및 제2 금속, 및 금속 합금과의 공용 간격을 갖는 제3 금속을 포함하는 기계적으로 합금된 분말을 포함할 수 있다.

[0031] 특정 상황에서, 미립 분말은 기계적으로 합금된 분말일 수 있다.

[0032] 특정 상황에서, 소결된 생성물은 소결 동안 가해지는 압력에 대한 필요성 없이 저온에서 적어도 80% 밀도를 달성한다.

[0033] 특정 상황에서, 소결된 생성물은 소결 동안 가해지는 압력에 대한 필요성 없이 저온에서 적어도 90% 밀도를 달성한다.

[0034] 특정 상황에서, 기계적으로 합금된 분말은 나노-상 분리 분말이다.

[0035] 특정 상황에서, 기계적으로 합금된 분말은 니켈, 크로뮴, 철, 구리, 바나듐, 몰리브데넘, 텅스텐, 은, 지르코늄, 또는 그의 조합을 포함할 수 있다.

[0036] 특정 상황에서, 소결은 나노-상 분리 소결을 포함할 수 있다.

[0037] 특정 상황에서, 금속 합금 분말의 결정립 크기와 소결된 분말의 결정립 크기는 실질적으로 동일할 수 있다.

[0038] 특정 상황에서, 금속 합금 분말은 5 at% 내지 20 at%의 Cr을 갖는 NiCu; 5 at% 내지 45 at%의 Fe를 갖는 NiCu; 5 at% 내지 45 at%의 Co를 갖는 NiCu; 5 at% 또는 8 at%의 Mn을 갖는 NiFeCu; 5 at% 내지 15 at%의 V를 갖는 NiCu; 또는 5 at% 내지 45 at%의 Co를 갖는 NiCu를 포함할 수 있다.

[0039] 특정 상황에서, 기계적으로 분말은 4원 나노-상 분리 분말이다.

[0040] 특정 상황에서, 금속 합금 분말은 5 at% 내지 45 at%의 Co 및 최대 5 at%의 Mn을 갖는 NiCu를 포함할 수 있다.

[0041] 또 다른 측면에서, 소결된 생성물은 상기에 설명된 분말을 포함할 수 있다.

[0042] 다른 측면, 실시양태, 및 특징은 하기 설명, 도면, 및 청구범위로부터 명백해질 것이다.

도면의 간단한 설명

[0043] 도 1a는 상 분리, 목부(neck) 형성, 소결 및 고밀화를 포함하는 나노-상 분리 소결을 도시하는 개략도이다.

도 1b는 상평형도를 나타낸다.

도 1c는 본원에 설명된 일반적인 공정의 예를 도시하는 개략도이다.

도 2a는 Ni-Cu 상평형도를 나타낸다.

도 2b는 시스템의 거동을 도시하는 그래프이다.

도 3은 상평형도를 나타낸다.

도 4a는 고밀화 속도를 보여주는 그래프이다.

도 4b는 상대 밀도의 변화를 보여주는 그래프이다.

도 5a는 Ni-Cr 상평형도를 나타낸다.

도 5b는 Cu-Cr 상평형도를 나타낸다.

도 6a는 5 at% Cr에서의 Ni-Cu 상평형도를 나타낸다.

도 6b는 10 at% Cr에서의 Ni-Cu 상평형도를 나타낸다.

도 6c는 15 at% Cr에서의 Ni-Cu 상평형도를 나타낸다.

도 6d는 60 at% Ni 및 15% Cr의 상평형도를 나타낸다.

도 6e는 550℃에서 안정한 상의 조성을 보여주는 표이다.

도 6f는 5℃/min에서 1200℃로의 가열 및 40℃/min 냉각 시 고밀화의 온도 의존성을 보여주는 그래프이다.

도 7a는 Ni-Fe 상평형도를 나타낸다.

도 7b는 Cu-Fe 상평형도를 나타낸다.

도 8a는 5 at% Fe에서의 Ni-Cu 상평형도를 나타낸다.

도 8b는 20 at% Fe에서의 Ni-Cu 상평형도를 나타낸다.

도 8c는 42 at% Fe에서의 Ni-Cu 상평형도를 나타낸다.

도 8d는 42 at% Fe에서의 Ni-Cu 상평형도를 나타낸다.

도 8e는 550℃에서 안정한 상의 조성을 보여주는 표이다.

도 8f는 5℃/min에서 945℃로의 가열 및 40℃/min 냉각 시 고밀화의 온도 의존성을 보여주는 그래프이다.

도 8g는 5℃/min 가열 시 시간에 따른 상대 밀도의 변화를 보여주는 그래프이다.

도 8h는 10℃/min에서 1000℃로의 가열 및 40℃/min 냉각 시 고밀화의 온도 의존성을 보여주는 그래프이다.

도 8i는 0.5864%의 최종 상대 밀도로의 5℃/min 가열 시 시간에 따른 상대 밀도의 변화를 보여주는 그래프이다.

도 8j는 15℃/min에서 1000℃로의 가열 및 40℃/min 냉각 시 고밀화의 온도 의존성을 보여주는 그래프이다.

도 8k는 0.5477%의 최종 상대 밀도로의 15℃/min 가열 시 시간에 따른 상대 밀도의 변화를 보여주는 그래프이다.

도 8l은 20℃/min에서 1000℃로의 가열 및 40℃/min 냉각 시 고밀화의 온도 의존성을 보여주는 그래프이다.

도 8m은 0.4276%의 최종 상대 밀도로의 20℃/min 가열 시 시간에 따른 상대 밀도의 변화를 보여주는 그래프이다.

도 8n은 5℃/min에서 1100℃로의 가열 및 40℃/min 냉각 시 고밀화의 온도 의존성을 보여주는 그래프이다.

도 8o는 5℃/min 가열 시 온도에 따른 상대 밀도의 변화를 보여주는 그래프이다.

도 8p는 5℃/min 가열 시 시간에 따른 상대 밀도의 변화를 보여주는 그래프이다.

도 8q는 10℃/min에서 1100℃로의 가열 및 40℃/min 냉각 시 고밀화의 온도 의존성을 보여주는 그래프이다.

도 8r은 10℃/min 가열 시 온도에 따른 상대 밀도의 변화를 보여주는 그래프이다.

도 8s는 15℃/min에서 시간에 따른 상대 밀도의 변화를 보여주는 그래프이다.

도 8t는 20℃/min에서 1100℃로의 가열 및 40℃/min 냉각 시 고밀화의 온도 의존성을 보여주는 그래프이다.

도 8u는 20℃/min에서 1100℃로의 가열 및 40℃/min 냉각 시 고밀화의 온도 의존성을 보여주는 그래프이다.

도 8v는 20℃/min에서 시간에 따른 상대 밀도의 변화를 보여주는 그래프이다.

도 9a는 Ni-Co 상평형도를 나타낸다.

도 9b는 Cu-Co 상평형도를 나타낸다.

도 10a는 5 at% Co에서의 Ni-Cu 상평형도를 나타낸다.

도 10b는 20 at% Co에서의 Ni-Cu 상평형도를 나타낸다.

도 10c는 44 at% Co에서의 Ni-Cu 상평형도를 나타낸다.

도 11a는 Ni-V 상평형도를 나타낸다.

도 11b는 Cu-V 상평형도를 나타낸다.

도 12a는 6 at% V에서의 Ni-Cu 상평형도를 나타낸다.

도 12b는 10 at% V에서의 Ni-Cu 상평형도를 나타낸다.

도 12c는 13 at% V에서의 Ni-Cu 상평형도를 나타낸다.

도 12d는 Ni-Cu 상평형도 및 13 at% V를 나타낸다. 15 at% Cu에서.

도 12e는 1150℃에서 안정한 상을 보여주는 표이다.

도 12f는 10동안 5℃/min에서 1200℃로의 가열 및 40℃/min 냉각 시 고밀화 속도의 온도 의존성을 보여주는 그래프이다.

도 12g는 상대 밀도 변화의 온도 의존성을 보여주는 그래프이다.

도 13은 본원에 설명된 금속에 대한 확산 속도 및 온도 범위를 보여주는 차트이다.

도 14a는 Fe 데이터베이스로부터의 40 at% Ni에서의 Fe-Cu 상평형도를 나타낸다.

도 14b는 Ni 데이터베이스로부터의 40 at% Ni에서의 Fe-Cu 상평형도를 나타낸다.

도 14c는 Cu 데이터베이스로부터의 40 at% Ni에서의 Fe-Cu 상평형도를 나타낸다.

도 14d는 고 엔트로피 합금 데이터베이스로부터의 40 at% Ni에서의 Fe-Cu 상평형도를 나타낸다.

도 15는 60 at% Ni에서의 Cr-Cu 상평형도를 나타낸다.

도 16은 40 at% Ni에서의 Co-Cu 상평형도를 나타낸다.

도 17은 75 at% Ni에서의 Cu-V 상평형도를 나타낸다.

도 18a, 18b 및 18c는 다양한 가열 속도에서의 수소 전처리 후의 고밀화를 보여주는 그래프이다.

도 19는 Ni-Fe-Cu 조성물에 첨가된 5 at% 및 8 at% Mn이 밀도에 미치는 영향을 보여주는 그래프이다.

도 20은 1200℃로 가열된 37.5 at% Ni - 37.5 at% Co - 20 at% Cu - 5 at% Mn 조성물에서 Mn 첨가의 고밀화 거동을 보여주는 그래프이다.

도 21, 22, 23 및 24는 도 20의 조성물의 현미경 사진이다.

도 25-28은 37.5 at% Ni 37.5 at% Fe 20 at% Cu 5 at% Mn의 소결된 생성물의 기계적 특성을 보여주는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0044] 3원 및 고차 금속 합금은 극저온 응용분야 및 고온 응용분야 둘 다에서 구조적 금속으로서의 역할을 하도록 설계된다. 이러한 합금의 더 특별한 특성은 분말로부터 빠르게 소결되고, 소결 공정 동안 가해지는 압력에 대한 필요성 없이 저온에서 전체 밀도를 달성하는 능력을 포함할 수 있으며, 이로 인해 이러한 합금은 적층 조형 작업에서 벌크 형태로 가공될 수 있다.

[0045] 본원에 설명된 바와 같이, 우주 응용분야에 사용하기에 적합한 Ni 기반 합금은 주로 Ni로 구성되어 인코넬(Inconel)/초합금을 대체할 수 있다. 상기 물질은 개선된 가공을 야기할 수 있다. 예를 들어, 분말로부터의 가속된 (저온) 소결은 구조의 처짐 없이 결합 금속 침착을 사용한 3D 인쇄를 허용할 수 있다. 상기 물질은 또한 개선된 기계적 특성을 가질 수 있다. 나노결정성은 인코넬에 비해 증가된 강도 및 가벼운 구조를 제공할 수

있다. 상기 물질은 소결된 부품/구성요소의 개선된 열 안정성 및 규모 확장성을 보여준다.

[0046] 나노-상 소결은 2차 상이 일시적이어야 함을 보여준다. Ni로부터 힘들게 얻은 이득을 활용하지 않고서 물질의 실패를 유발할 수 있는 인접한 2차 상을 회피하는 것이 중요할 수 있다. 중요한 점은, Ni-Cu 시스템이 열역학적으로 기준을 충족한다는 것이다. 그러나, 순수한 Ni-Cu에서 운동역학적 확산이 너무 느리면 2상 영역이 허용되며, 이는 낮은 트랜서스(transus) 온도로 인해 목부를 형성한다.

[0047] 빠른 고밀화는 나노-상 분리 및 3원 Ni 시스템, 4원 Ni 시스템, 또는 고차 Ni 시스템의 설계를 통해 달성될 수 있다. Ni-Cu 상평형도는 전체 조성 범위에 걸쳐 저온에서 Ni- 및 Cu-풍부 상 및 400℃ 초과의 온도에서 단일 상을 갖는 공용 간격을 나타낸다. 상 분리 원소는 분말 사이에 입자간 목부를 형성하는 Cu이다. Cu가 선택된 이유는, 그것이 i) 저온에서 침전되어 2차 상이 되고, ii) Ni에서 확산을 위한 활성화 에너지가 비교적 작고 용융 온도가 더 낮아서, 입자간 목부에서 새로운 침전물을 생성하는 데 있어 선호되며, iii) 단일 고용체 상 필드에 도달 후 Ni가 입자간 목부로 빠르게 확산하는 것을 촉진하기 때문이다. 따라서 그것은 나노-상 분리를 위한 모든 제안된 열역학적 기준을 충족한다.

[0048] 상 분리 운동역학의 확산 속성을 가능하게 하기 위해, 제3 원소는 트랜서스 온도를 높이고 2원 시스템 Ni-Cu의 2상 필드 (공용 간격)를 확장하도록 선택될 수 있다. 다양한 합금화량의 Fe, Cr, Mn, V, W, Ag, Mo, 또는 Co를 함유하는 시스템에 대한 예시적이고 계산된 유사-2원 상평형도가 본원에 설명되어 있다. 임의의 이러한 3원 또는 고차 Ni 상평형도는, 2원 Ni-Cu 시스템처럼, 특정 조성 범위에 대해 더 고온에서 2상 필드 및 단일 상 필드를 나타낼 수 있다. 임의의 이러한 3원 또는 고차 시스템은 2원 시스템 Ni-Cu의 임의의 가능한 조성의 경우에서보다 고온에서 일어나는 조성 범위에서 2상 필드로부터 단일 상 필드로의 전이를 나타낸다.

[0049] 이러한 합금을 제조하기 위해, Ni, Cu 및 본원에 설명된 원소 중 하나의 분말을 기계적으로 합금화하여, 균일하게 분산된 합금화 구성요소를 포함하고 수 나노미터 정도의 정제된 결정립 크기를 갖는 과포화된 분말을 제조한다. 모든 합금 분말을 후속적으로 냉간 등압 가압하여 펠릿 (그린 바디) 형상으로 만든다. 소결 시, 과포화된 분말은 분해되어, 주요 Ni 함유 상 및 입자간 목부를 형성하는 Cu-풍부 상을 갖는 2상 미세구조가 된다. Cu-풍부 상은 이웃한 입자들 사이에서 접촉할 것이다. 이러한 목부는 빠른 확산 경로로서의 역할을 하고, 트랜서스보다 고온에서 재용해되며, 이는 3원 또는 고차 Ni 합금의 주요 고밀화 메커니즘이다. 저온 상 분해 및 두 상들 사이의 상호확산은 빠른 고밀화를 촉진하여 > 98% 상대 밀도에 도달하게 한다.

[0050] 써모-칼크(Thermo-Calc) 소프트웨어가, 관련 상의 부피 분율 및 화학적 조성과 같은, 하기에 설명되는 특징 및 특성을 모두 갖는, 3원 또는 고차 나노-상 분리 Ni 합금의 평형 벌크 상평형도를 평가하는 데 사용될 수 있다. 써모-칼크와 같은 계산은 나노-상 분리 3원 또는 고차 Ni 시스템을 위한 잠재적 합금 후보를 식별하고 예측하는 설계 도구로서 사용될 수 있다.

[0051] 3원 또는 고차 나노-상 분리 Ni 합금의 설계를 위한 합금화 원소를 식별하는 기준은 하기 특징 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 제3 합금화 원소는 합금의 높은 균일 온도에서 단일 상 고용체를 유지하면서도 2원 시스템 Ni-Cu의 저온 공용 간격 상 필드의 열역학적 안정성을 확장해야 한다. 고려되어야 할 또 다른 요소는 저온 공용 간격이 Ni 및 Cu-풍부 상으로 구성된다는 것이다. 또한, 3원 또는 고차 합금화 원소는 2상으로부터 단일 상으로의 전이 온도를 열역학적 평형에 도달될 정도로 높이도록 선택될 수 있다. 예를 들어, 2상 구조로의 상 분해가 운동역학적으로 일어날 수 있다. 또 다른 고려 사항은, 저온에서의 2상 및 고온에서의 단일 상 외에, 3원 또는 고차 Ni 분말의 나노-상 분리를 열역학적으로나 운동역학적으로 방해하는 다른 상 (즉, 금속간 상)이 형성되어서는 안 된다는 것이다. 저온 공용 간격에서 형성되는 2차 상의 적절한 부피 분율에 대한 조성 범위를 식별하거나, 나노-상 분리 소결에 열역학적 및 운동역학적 영향을 미치는, 관련 상에 대한 적절한 조성에 대한 조성 범위를 식별하거나, 둘 다가 중요할 수 있다.

[0052] 이러한 합금을 만들고 시험하기 위한 가공 단계는 본원에 설명되어 있다. 원소 니켈, 구리, 및 철 (바나듐, 코발트, 몰리브데넘, 텅스텐, 은, 지르코늄, 망가니즈, 또는 크로뮴) 분말의 기계적 합금화는 고-에너지 볼-밀링 기술 및 (강제로) 과포화된 고용체의 형성을 통해 달성될 수 있다. 이어서 분말의 냉간 등압 가압을 통해 원하는 형상의 그린 바디 (분말 펠릿)의 제조가 수행될 수 있다. 이어서, 제어된 분위기 (아르곤 및 일정량의 성형 기체)에서의 분말 펠릿의 소결이 수행될 수 있다. 일반적으로, 원하는 온도로의 가열 사이클은 1100℃의 온도에서 전체 밀도에 도달될 때까지 각각 500-700℃ 및 850℃ 초과에서 수행되는 초기 (상 분리) 및 2차 (상호확산, 재용해) 고밀화를 포함할 수 있다. 온도 및 가열 속도에 대한 세부 사항은 본원에서 논의되고 실무에서 이해되는 바와 같이 다양할 수 있다.

[0053] 본원에 설명된 방법 및 물질은 상업적 응용분야에서 유용할 수 있다. 3원 또는 고차 나노-상 분리 Ni 합금은 소결 동안 압력을 가하지 않고도 분말이 벌크 형태로 빠르게 고결되는 데 도움이 되도록 설계될 수 있으며, 이는 적층 조형 공정에서의 응용에 적합한 특성이다. 소결된 3원 또는 고차 Ni 합금은 터빈, 엔진 및 원자로의 구성요소와 같이 높은 열적, 기계적 및 부식 안정성을 필요로 하는 많은 응용분야에서 구조적 합금으로서 사용될 수 있다. 3원 또는 고차 Ni 합금의 단순화된 가공성은, 2상 구조의 적절한 상 분율을 조정하기 위해 추가적인 등온 침전 처리를 필요로 할 수 있는, 전형적으로 Ni-기반 초합금과 관련된 3D 인쇄의 복잡성을 감소시킬 수 있다. 상기 기술은 이러한 3원 또는 고차 Ni 합금의 분말로부터 인쇄된 구성요소를 통합하도록 계획된 것이기 때문에 첨단 기술 및 우주 응용분야에 있어서 특별히 중요하다. 선호되는 인쇄 기술은 결합 금속 침착이며, 이는 비교적 복잡한 기하 구조 및 형상을 갖는 구성요소의 대규모 제조를 가능하게 할 수 있다.

[0054] 저온에서 공용 간격을 갖는 금속 합금 분말을 설계하는 방법은 제1 금속 원소 및 제2 금속을 식별하여 금속 합금을 형성하는 단계, 금속 합금과의 공용 간격을 갖는 제3 금속을 선택하는 단계, 및 제3 금속과 금속 합금을 기계적으로 합금화하여 나노규모 결정립 크기를 갖는 금속 합금 분말을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.

[0055] 예를 들어, Ni-Cu 합금은 크로뮴, 코발트, 바나듐, 은, 몰리브데넘, 텅스텐, 또는 철일 수 있는 제3 금속 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 제3 금속은, 본원에 설명된 바와 같이, 나노-상 분리가 일어나도록 허용하는 3원 상평형도 특성에 기반하여 선택된다. 특정 실시양태에서, 철이 합금에서 바람직한 금속일 수 있다. 다른 실시양태에서, 크로뮴이 합금에서 바람직한 금속일 수 있다. 다른 실시양태에서, 코발트가 합금에서 바람직한 금속일 수 있다. 다른 실시양태에서, 바나듐이 합금에서 바람직한 금속일 수 있다. 다른 실시양태에서, 은이 합금에서 바람직한 금속일 수 있다. 다른 실시양태에서, 몰리브데넘이 합금에서 바람직한 금속일 수 있다. 다른 실시양태에서, 텅스텐이 합금에서 바람직한 금속일 수 있다. 금속 합금의 조성은 3원 나노-상 분리 분말 또는 4원 나노-상 분리 분말과 같은 나노-상 분리 분말이도록 선택될 수 있다.

[0056] 특정 상황에서, 합금은 산소 스캐빈징 금속을 포함할 수 있다. 산소 스캐빈징 금속은 합금에 대해 낮은 농도로, 예를 들어 5 at%, 4 at%, 3 at%, 2 at%, 1 at%, 또는 그 미만으로 존재할 수 있다. 산소 스캐빈징 금속은 망가니즈 또는 지르코늄일 수 있다. 산소 스캐빈징 금속은 3원 합금 또는 4원 합금에 첨가될 수 있다.

[0057] 특정 상황에서, 금속 합금 분말은 제3 금속의 확산이 일어나서 나노규모 상으로서 상 분리되는 상 분리 온도를 갖도록 조작될 수 있다. 더욱이, 나노규모 상은 상 분리 온도보다 높은 전이 온도에서 재용해될 수 있는 것이 바람직할 수 있다.

[0058] 특정 실시양태에 따르면, 기계적 합금화 (예를 들어, 볼 밀링)는 비교적 저온에서 수행된다. 예를 들어, 일부 실시양태에서, 기계적 합금화 (예를 들어, 볼 밀링)는 입자가 150℃ 이하, 100℃ 이하, 75℃ 이하, 50℃ 이하, 40℃ 이하, 35℃ 이하, 30℃ 이하, 25℃ 이하, 또는 20℃ 이하의 온도에 있는 동안 수행된다. 일부 실시양태에서, 기계적 가공 (예를 들어, 볼 밀링)은 입자가 적어도 0℃의 온도에 있는 동안 수행된다. 일부 실시양태에서, 기계적 합금화 (예를 들어, 볼 밀링)는 주변을 둘러싸는 주위 환경의 온도에서 수행될 수 있다.

[0059] 특정 실시양태에서, 기계적 합금화 (예를 들어, 볼 밀링)는 6시간 이상 (예를 들어, 8시간 이상, 10시간 이상, 12시간 이상, 또는 15시간 이상)의 시간 동안 수행될 수 있다. 특정 실시양태에서, 기계적 합금화 (예를 들어, 볼 밀링)는 18시간 이하의 시간 동안 수행될 수 있다. 일부 실시양태에서, 기계적 합금화 (예를 들어, 볼 밀링)는 6시간 내지 18시간의 시간 동안 수행될 수 있다.

[0060] 일부 실시양태에서, 기계적 합금화 (예를 들어, 볼 밀링)는 불활성 분위기, 예를 들어, 아르곤 분위기에서 수행될 수 있다.

[0061] 특정 상황에서, 나노규모급 또는 나노-상은 100 nm, 90 nm, 80 nm, 70 nm, 60 nm, 50 nm, 40 nm, 30 nm, 20 nm, 10 nm, 5 nm 또는 그 미만일 수 있다. 나노-상, 나노규모급, 또는 나노결정은 약 1000 nm 이하, 예를 들어, 500 nm, 200 nm, 100 nm, 50 nm, 20 nm, 10 nm, 5 nm, 2 nm 등의 결정 (또는 "결정립")의 크기를 의미할 수 있다. 예를 들어, 결정립 크기는 1000 nm 내지 약 2 nm, 예를 들어, 약 500 nm 내지 약 2 nm, 약 200 nm 내지 약 2 nm, 약 100 nm 내지 약 2 nm, 약 50 nm 내지 약 2 nm, 약 30 nm 내지 약 2 nm, 약 20 내지 약 2 nm, 약 10 nm 내지 약 2 nm일 수 있다. 일부 실시양태에서, 크기는 결정립의 가장 큰 치수를 의미할 수 있다. 본원에 언급된 결정립의 크기는 "평균"으로서 결정될 수 있으며, 임의의 적합한 기술에 의해 측정될 수 있다. 치수는 결정립의 기하구조에 따라 직경, 길이, 너비, 높이를 의미할 수 있다. 일부 경우 (및 하기에 제공된 바와 같이), 안정한 나노결정질 물질은 또한 무정형 상을 포함하는 물질을 의미할 수 있다.

[0062] 합금은 세 가지, 네 가지 또는 그 초과의 금속으로 구성될 수 있다. 각각의 금속은 합금의 약 25 at% (원자 퍼

센트) 내지 약 95 at%의 농도를 가질 수 있다. 3원 합금의 두 가지 금속 구성요소가 각각 합금의 약 25 at% 내지 약 95 at%의 농도를 가질 때, 제3 금속 구성요소는 합금의 약 5 at% 내지 약 50 at%의 농도를 가질 수 있다. 예를 들어, 각각의 금속 농도는 적어도 5 at%, 적어도 10 at%, 적어도 15 at%, 적어도 20 at%, 적어도 25 at%, 적어도 30 at%, 적어도 35 at%, 적어도 40 at%, 적어도 45 at%, 적어도 50 at%, 적어도 55 at%, 적어도 60 at%, 적어도 65 at%, 적어도 70 at%, 적어도 75 at%, 적어도 80 at%, 적어도 85 at%, 적어도 90 at%, 또는 적어도 95 at%일 수 있다.

[0063] 또 다른 측면에서, 분말의 나노-상 분리 소결 방법은, 금속 합금을 형성하는 제1 금속 원소 및 제2 금속, 및 금속 합금과의 공용 간격을 갖는 제3 금속을 포함하는 미립 분말을 제공하는 단계, 및 미립 분말을 소결시켜 소결된 생성물을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.

[0064] 또 다른 측면에서, 소결을 위한 금속 합금 분말은 금속 합금을 형성하는 제1 금속 원소 및 제2 금속, 및 금속 합금과의 공용 간격을 갖는 제3 금속을 포함하는 기계적으로 합금된 분말을 포함할 수 있다.

[0065] 특정 상황에서, 소결된 생성물은 적어도 80%, 적어도 85%, 적어도 90%, 적어도 95%, 적어도 97%, 또는 적어도 98% 밀도를 달성한다. 이러한 밀도는 소결 동안 가해지는 압력에 대한 필요성 없이 저온에서 달성될 수 있다. 특정 상황에서, 소결은 나노-상 분리 소결을 포함할 수 있다.

[0066] 특정 실시양태에 따르면, 복수의 입자를 소결시키는 것은 입자를 2200℃ 이하, 2000℃ 이하, 1900℃ 이하, 1800℃ 이하, 1700℃ 이하, 1600℃ 이하, 1500℃ 이하, 1400℃ 이하, 1300℃ 이하, 1200℃ 이하, 1100℃ 이하, 1000℃ 이하, 900℃ 이하, 850℃ 이하, 800℃ 이하, 또는 750℃ 이하의 소결 온도로 가열하는 것을 포함한다. 특정 실시양태에 따르면, 복수의 입자를 소결시키는 것은 입자를 750℃ 이상, 850℃ 이상, 1000℃ 이상, 1200℃ 이상, 1450℃ 이상, 또는 1600℃ 이상의 소결 온도로 가열하는 것을 포함한다. 이러한 범위의 조합이 또한 가능하다. 예를 들어, 일부 실시양태에서, 복수의 입자를 소결시키는 것은 입자를 750℃ 이상 및 2200℃ 이하의 소결 온도로 가열하는 것을 포함한다. 일부 실시양태에서, 소결된 물질의 온도는 소결 시간의 적어도 10%, 적어도 25%, 적어도 50%, 적어도 75%, 적어도 90%, 또는 적어도 99% 동안 이러한 범위 내에 있다.

[0067] 특정 실시양태에 따르면, 복수의 입자를 소결시키는 것은 입자를 72시간 미만, 48시간 미만, 24시간 이하, 12시간 이하, 6시간 이하, 4시간 이하, 3시간 이하, 2시간 이하, 또는 1시간 이하 (및/또는, 일부 실시양태에서는, 적어도 10분, 적어도 20분, 적어도 30분, 적어도 50분, 적어도 3시간, 또는 적어도 6시간) 동안 소결 온도 범위 내로 유지하는 것을 포함한다. 이러한 범위의 조합이 또한 가능하다. 예를 들어, 일부 실시양태에서, 복수의 입자를 소결시키는 것은 입자를 6시간 이상 및 24시간 이하의 소결 시간 동안 600℃ 이상 및 1100℃ 이하의 제1 소결 온도로 가열하는 것을 포함한다.

[0068] 특정 상황에서, 가열 속도는 2℃/min, 3℃/min, 4℃/min, 5℃/min, 10℃/min, 15℃/min, 또는 20℃/min일 수 있다.

[0069] 특정 상황에서, 금속 합금 분말의 결정립 크기와 소결된 분말의 결정립 크기는 실질적으로 동일할 수 있다. 결정립 크기는 나노-규모 결정립 크기일 수 있다. 분말은 미립 분말일 수 있다.

[0070] 본원에 설명된 합금은 Ni-Cu-Fe, Ni-Cu-Co, Ni-Cu-Cr, Ni-Cu-V, Ni-Cu-Ag, Ni-Cu-Mo, Ni-Cu-W, Ni-Cu-Mn, Ni-Cu-Zr, Ni-Cu-Fe-Mn, Ni-Cu-Co-Mn, Ni-Cu-Cr-Mn, Ni-Cu-V-Mn, Ni-Cu-Ag-Mn, Ni-Cu-Mo-Mn, 또는 Ni-Cu-W-Mn 중 적어도 하나일 수 있는 합금일 수 있다.

[0071] 합금에서, Ni 함량은 조성물의 15 at%, 20 at%, 30 at%, 35 at%, 40 at%, 45 at%, 50 at%, 55 at%, 60 at%, 65 at%, 70 at%, 75 at%, 80 at%, 85 at%, 90 at%, 또는 95 at%일 수 있다.

[0072] 합금에서, Cu 함량은 조성물의 15 at%, 20 at%, 30 at%, 35 at%, 40 at%, 45 at%, 50 at%, 55 at%, 60 at%, 65 at%, 70 at%, 75 at%, 80 at%, 85 at%, 90 at%, 또는 95 at%일 수 있다.

[0073] 합금에서, Fe 함량은 조성물의 1 at%, 2 at%, 3 at%, 4 at%, 5 at%, 6 at%, 7 at%, 8 at%, 9 at%, 10 at%, 11 at%, 13 at%, 14 at%, 15 at%, 20 at%, 30 at%, 35 at%, 40 at%, 45 at%, 50 at%, 55 at%, 60 at%, 65 at%, 70 at%, 75 at%, 80 at%, 85 at%, 90 at%, 또는 95 at%일 수 있다.

[0074] 합금에서, Co 함량은 조성물의 1 at%, 2 at%, 3 at%, 4 at%, 5 at%, 6 at%, 7 at%, 8 at%, 9 at%, 10 at%, 11 at%, 13 at%, 14 at%, 15 at%, 20 at%, 30 at%, 35 at%, 40 at%, 45 at%, 50 at%, 55 at%, 60 at%, 65 at%, 70 at%, 75 at%, 80 at%, 85 at%, 90 at%, 또는 95 at%일 수 있다.

[0075] 합금에서, Cr 함량은 조성물의 1 at%, 2 at%, 3 at%, 4 at%, 5 at%, 6 at%, 7 at%, 8 at%, 9 at%, 10 at%, 11 at%, 13 at%, 14 at%, 15 at%, 20 at%, 30 at%, 35 at%, 40 at%, 45 at%, 50 at%, 55 at%, 60 at%, 65 at%, 70 at%, 75 at%, 80 at%, 85 at%, 90 at%, 또는 95 at%일 수 있다.

[0076] 합금에서, V 함량은 조성물의 1 at%, 2 at%, 3 at%, 4 at%, 5 at%, 6 at%, 7 at%, 8 at%, 9 at%, 10 at%, 11 at%, 13 at%, 14 at%, 15 at%, 20 at%, 30 at%, 35 at%, 40 at%, 45 at%, 50 at%, 55 at%, 60 at%, 65 at%, 70 at%, 75 at%, 80 at%, 85 at%, 90 at%, 또는 95 at%일 수 있다.

[0077] 합금에서, Mo 함량은 조성물의 1 at%, 2 at%, 3 at%, 4 at%, 5 at%, 6 at%, 7 at%, 8 at%, 9 at%, 10 at%, 11 at%, 13 at%, 14 at%, 15 at%, 20 at%, 30 at%, 35 at%, 40 at%, 45 at%, 50 at%, 55 at%, 60 at%, 65 at%, 70 at%, 75 at%, 80 at%, 85 at%, 90 at%, 또는 95 at%일 수 있다.

[0078] 합금에서, W 함량은 조성물의 1 at%, 2 at%, 3 at%, 4 at%, 5 at%, 6 at%, 7 at%, 8 at%, 9 at%, 10 at%, 11 at%, 13 at%, 14 at%, 15 at%, 20 at%, 30 at%, 35 at%, 40 at%, 45 at%, 50 at%, 55 at%, 60 at%, 65 at%, 70 at%, 75 at%, 80 at%, 85 at%, 90 at%, 또는 95 at%일 수 있다.

[0079] 특정 상황에서, NiCu는 5 at% 내지 20 at%의 Cr을 가질 수 있거나; NiCu는 5 at% 내지 45 at%의 Fe를 가질 수 있거나; NiCu는 5 at% 내지 45 at%의 Co를 가질 수 있거나; NiFeCu는 5 at% 또는 8 at%의 Mn을 가질 수 있거나; NiCu는 5 at% 내지 15 at%의 V를 가질 수 있거나; NiCu는 5 at% 내지 45 at%의 Co를 가질 수 있다. 예를 들어, 금속 합금 분말은 5 at%, 10 at% 11 at%, 12 at%, 13 at%, 14 at%, 15 at%, 16 at%, 17 at%, 18 at%, 또는 19 at%의 Cr을 갖는 NiCu; 5 at%, 10 at% 12 at%, 14 at%, 16 at%, 18 at%, 20 at%, 22 at%, 24 at%, 26 at%, 28 at%, 30 at%, 32 at%, 34 at%, 36 at%, 38 at%, 40 at%, 또는 42 at%의 Fe를 갖는 NiCu; 5 at%, 10 at% 12 at%, 14 at%, 16 at%, 18 at%, 20 at%, 22 at%, 24 at%, 26 at%, 28 at%, 30 at%, 32 at%, 34 at%, 36 at%, 38 at%, 40 at%, 42 at%, 또는 44 at%의 Co를 갖는 NiCu; 5 at% 또는 8 at%의 Mn을 갖는 NiFeCu; 6 at%, 7 at%, 8 at%, 9 at%, 10 at%, 11 at%, 12 at%, 또는 13 at%의 V를 갖는 NiCu; 또는 5 at%, 10 at% 12 at%, 14 at%, 16 at%, 18 at%, 20 at%, 22 at%, 24 at%, 26 at%, 28 at%, 30 at%, 32 at%, 34 at%, 36 at%, 38 at%, 40 at%, 42 at%, 또는 44 at%의 Co를 갖는 NiCu를 포함할 수 있다.

[0080] 특정 상황에서, 기계적으로 분말은 4원 나노-상 분리 분말이다. 예를 들어, 금속 합금 분말은 5 at%, 10 at% 12 at%, 14 at%, 16 at%, 18 at%, 20 at%, 22 at%, 24 at%, 26 at%, 28 at%, 30 at%, 32 at%, 34 at%, 36 at%, 38 at%, 40 at%, 42 at%, 또는 44 at%의 Co 및 최대 5 at%의 Mn을 갖는 NiCu를 포함할 수 있다.

[0081] 도 1a에는, 상 분리, 목부 형성, 소결 및 고밀화를 포함하는 나노-상 분리 소결에 대한 일반화된 요건이 도시되어 있다. 합금의 특징은 이러한 단계를 수행하는 데 중요하다. 예를 들어, 나노결정성은 입자 표면으로의 빠른 확산을 보장할 수 있다. 더욱이, 과포화는 목부에서의 원하는 2차 상의 형성을 허용할 수 있다. 기계적 합금화는 이러한 중요한 요소 둘 다에 도움이 될 수 있다.

[0082] 도 1b에서, 상평형도는, 본원에 설명된 상 분리 향상된 소결에 최소한 필요한, 농도와 온도와 상 분리와 감소된 표면 에너지와 높은 용해도 사이의 상호작용을 시사한다.

[0083] 도 1c는 Fe를 사용하는 일반적인 공정 예의 한 예를 도시한다.

[0084] 3원 및 고차 Ni-Cu 합금 시스템이 특히 중요하다. 3원 원소를 선택하기 위한 요건은 하기를 포함한다. 3원 원소는 Cu와의 높은 양의 혼합열을 가져야 한다. 이로 인해 공용 간격으로부터 고용체 상 필드로의 전이 온도가 높아질 수 있다. 3원 원소는 또한 이상적으로는 Ni와 고용체를 형성해야 한다. 이러한 특성은 나노-상 분리 소결에 필요한 상호확산을 선호할 수 있다.

[0085] 도 2a는 Ni-Cu 상평형도를 보여준다. 도 2b는 시스템의 거동을 도시한다. 예를 들어, 증가된 이동성은 감소된 과냉각을 야기하고 증가된 과냉각은 감소된 이동성을 야기한다.

[0086] 예를 들어, 70 at% Ni, 15 at% Cu 및 15 at% Co 합금이 연구되었다. 상기 시스템의 상평형도는 도 3에 나와 있다. 합금은 다양한 속도 (5, 10, 15℃/min)에서 1000℃로 가열된 후에 40℃/min에서 냉각되었다. 도 4a는 10 K/min에서 1000℃로 가열시킨 후 40 K/min에서 냉각시킬 때의 고밀화 속도를 보여준다. 도 4b는 상대 밀도의 변화를 보여준다.

[0087] Cr 합금이 또한 연구되었다. 도 5a는 Ni-Cr 상평형도이다. 도 5b는 Cu-Cr 상평형도이다. 다른 Cr 농도에서의 다른 상평형도는 도 6a-6c에 제시되어 있다. 도 6a는 5 at% Cr에서의 Ni-Cu 상평형도이다. 도 6b는 10 at%

Cr에서의 Ni-Cu 상평형도이다. 도 6c는 15 at% Cr에서의 Ni-Cu 상평형도이다.

[0088] 60 at% Ni, 25 at% Cu 및 15 at% Cr의 합금이 연구되었다. 60 at% Ni 및 15% Cr의 상평형도는 도 6d에 나와 있다. 도 6e는 550℃에서 안정한 상의 조성을 보여주는 표이다. 도 6f는 5℃/min에서 1200℃로의 가열 및 40℃/min 냉각 시 고밀화의 온도 의존성을 보여준다.

[0089] Fe 합금이 연구되었다. 도 7a는 Ni-Fe 상평형도이다. 도 7b는 Cu-Fe 상평형도이다. 다른 Fe 농도에서의 다른 상평형도는 도 8a-8c에 제시되어 있다. 도 8a는 5 at% Fe에서의 Ni-Cu 상평형도이다. 도 8b는 20 at% Fe에서의 Ni-Cu 상평형도이다. 도 8c는 42 at% Fe에서의 Ni-Cu 상평형도이다.

[0090] 도 8d는 42 at% Fe에서의 Ni-Cu 상평형도이다. 도 8e는 550℃에서 안정한 상의 조성을 보여주는 표이다. 한 세트의 실험이 15 at% Cu에서 수행되었다. 도 8f는 5℃/min에서 945℃로의 가열 및 40℃/min 냉각 시 고밀화의 온도 의존성을 보여준다. 도 8g는 5℃/min 가열 시 시간에 따른 상대 밀도의 변화를 보여준다. 도 8h는 10℃/min에서 1000℃로의 가열 및 40℃/min 냉각 시 고밀화의 온도 의존성을 보여준다. 도 8i는 0.5864%의 최종 상대 밀도로의 5℃/min 가열 시 시간에 따른 상대 밀도의 변화를 보여준다. 도 8j는 15℃/min에서 1000℃로의 가열 및 40℃/min 냉각 시 고밀화의 온도 의존성을 보여준다. 도 8k는 0.5477%의 최종 상대 밀도로의 15℃/min 가열 시 시간에 따른 상대 밀도의 변화를 보여준다. 도 8l은 20℃/min에서 1000℃로의 가열 및 40℃/min 냉각 시 고밀화의 온도 의존성을 보여준다. 도 8m은 0.4276%의 최종 상대 밀도로의 20℃/min 가열 시 시간에 따른 상대 밀도의 변화를 보여준다.

[0091] 또 다른 실험 세트는 15 at% Cu에서 수행되었다. 도 8n은 5℃/min에서 1100℃로의 가열 및 40℃/min 냉각 시 고밀화의 온도 의존성을 보여준다. 도 8o는 5℃/min 가열 시 온도에 따른 상대 밀도의 변화를 보여준다. 도 8p는 5℃/min 가열 시 시간에 따른 상대 밀도의 변화를 보여준다. 도 8q는 10℃/min에서 1100℃로의 가열 및 40℃/min 냉각 시 고밀화의 온도 의존성을 보여준다. 도 8r은 10℃/min 가열 시 온도에 따른 상대 밀도의 변화를 보여준다. 도 8s는 15℃/min에서 시간에 따른 상대 밀도의 변화를 보여준다. 도 8t는 20℃/min에서 1100℃로의 가열 및 40℃/min 냉각 시 고밀화의 온도 의존성을 보여준다. 도 8u는 20℃/min에서 1100℃로의 가열 및 40℃/min 냉각 시 고밀화의 온도 의존성을 보여준다. 도 8v는 20℃/min에서 시간에 따른 상대 밀도의 변화를 보여준다.

[0092] Co 합금이 연구되었다. 도 9a는 Ni-Co 상평형도이다. 도 9b는 Cu-Co 상평형도이다. 다른 Co 농도에서의 다른 상평형도는 도 10a-10c에 제시되어 있다. 도 10a는 5 at% Co에서의 Ni-Cu 상평형도이다. 도 10b는 20 at% Co에서의 Ni-Cu 상평형도이다. 도 10c는 44 at% Co에서의 Ni-Cu 상평형도이다.

[0093] V 합금이 연구되었다. 도 11a는 Ni-V 상평형도이다. 도 11b는 Cu-V 상평형도이다. 다른 V 농도에서의 다른 상평형도는 도 12a-12c에 제시되어 있다. 도 12a는 6 at% V에서의 Ni-Cu 상평형도이다. 도 12b는 10 at% V에서의 Ni-Cu 상평형도이다. 도 12c는 13 at% V에서의 Ni-Cu 상평형도이다. 도 12d는 Ni-Cu 상평형도 및 13 at% V이다. 15 at% Cu에서, 도 12e는 1150℃에서 안정한 상을 보여준다. 도 12f는 10동안 5℃/min에서 1200℃로의 가열 및 40℃/min 냉각 시 고밀화 속도의 온도 의존성을 보여준다. 도 12g는 상대 밀도 변화의 온도 의존성을 보여준다.

[0094] 본원에 설명된 실험에 기반하여, Ni 자체-확산은 가속된 고밀화의 한계에 영향을 미친다.

[0095] 도 13은 본원에 설명된 금속에 대한 확산 속도 및 온도 범위를 보여주는 차트이다.

[0096] 상평형도에 대한 정보는 데이터 공급원에 따라 다양할 수 있다. 도 14a는 Fe 데이터베이스로부터의 40 at% Ni에서의 Fe-Cu 상평형도이다. 도 14b는 Ni 데이터베이스로부터의 40 at% Ni에서의 Fe-Cu 상평형도이다. 도 14c는 Cu 데이터베이스로부터의 40 at% Ni에서의 Fe-Cu 상평형도이다. 도 14d는 고 엔트로피 합금 데이터베이스로부터의 40 at% Ni에서의 Fe-Cu 상평형도이다.

[0097] 다른 상평형도가 생성될 수 있다. 도 15는 60 at% Ni에서의 Cr-Cu 상평형도이다. 도 16은 40 at% Ni에서의 Co-Cu 상평형도이다. 도 17은 75 at% Ni에서의 Cu-V 상평형도이다.

[0098] 합금을 환원성 분위기에서 전처리하면 합금의 소결 성능이 개선될 수 있다. 예를 들어, 300℃에서 24시간 동안 수소 기체로 전처리하면 팽창이 감소될 수 있다. 도 18a, 18b 및 18c는 다양한 가열 속도에서의 수소 전처리 후의 고밀화를 보여준다.

[0099] 상기에 언급된 바와 같이, 산소 스캐빈저가 합금에 포함될 수 있다. 도 19는 5 at% 및 8 at% Mn이 Ni-Fe-Cu 조

성물에 첨가될 때 밀도에 미치는 영향을 보여준다.

[0100] 또 다른 예에서, 도 20은 1200℃로 가열된 37.5 at% Ni - 37.5 at% Co - 20 at% Cu - 5 at% Mn 조성물에서 Mn 첨가의 고밀화 거동을 보여준다. 미세구조가 도 21, 22, 23 및 24의 이미지에 나와 있다.

[0101] 본원에 설명된 소결된 생성물의 기계적 특성이 시험되었다. 37.5 at% Ni 37.5 at% Fe 20 at% Cu 5 at% Mn의 기계적 시험 결과가 도 25-28에 나와 있다.

[0102] 실험 방법

[0103] 본 연구는, 상기에 요약된 운동역학적 경쟁의 물리학을 집중적으로 연구하기 위해, 표준 투입물을 사용하여 비교적 표준적인 경로를 통해 제조된 모델 나노결정질 물질의 소결을 집중적으로 연구한다. Ni가 기본 금속으로서 선택되는데, 왜냐하면 그의 기술적 관련성 때문뿐만 아니라, 그것은 독특한 위치를 차지하고 있어서, 미세결정질 물질의 경우 탈지가 소결에 앞서 쉽게 진행되지만, 나노결정질 물질의 경우 소결의 개시가 탈지 범위의 하한에 있으므로, 유기물 연소와 소결이 합쳐지는 것은 거의 불가피할 것으로 예상되기 때문이다.

[0104] 나노결정질 Ni-Fe 합금 분말을 고-에너지 볼 밀링을 통해 제조하였다. 니켈 분말 (알파 아에사르(Alfa Aesar), 순도 99.9%, 입자 크기 3-7 μm)을 SPEX 8000D 믹서/밀에서 10:1의 볼 대 분말 비 (5 g 분말 배치)로 경화 강철 바이알 및 매체를 사용하여 밀링하였다. 대기 중 산소 오염을 제한하기 위해 고-에너지 볼-밀링을 초-고순도 Ar 분위기에서 유지되는 글러브 박스에서 수행하였다. 고-에너지 볼 밀링 동안 분말 입자의 파쇄와 냉간-용접을 균형잡기 위해, 대략 5 중량 퍼센트 (wt%)의 에탄올 (C_2H_6O)을 공정 제어제 (PCA)로서 첨가하였다. 이것이 본 연구에서 사용된 유일한 유기 종이며, 그러므로 시스템의 주요 탄소 공급원이라는 것을 유념하도록 한다.

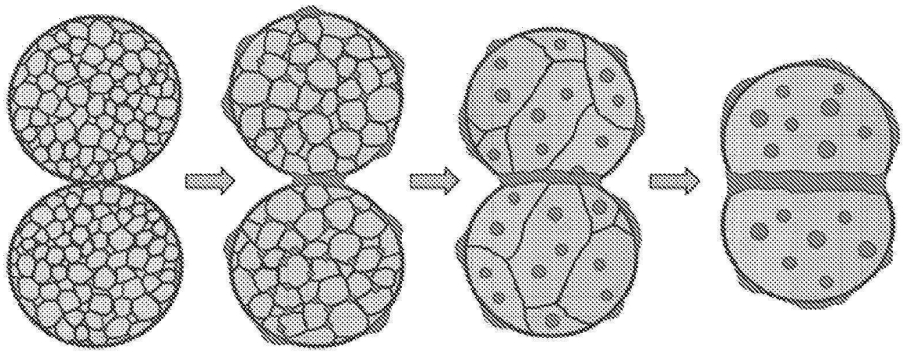
[0105] 분말을 20시간 동안 밀링하고, 이어서 멀린 자이스(Merlin Zeiss) 고-분해능 주사 전자 현미경 (HR-SEM)을 사용하여 2차 전자 (SE) 모드로 이미지화하여, 밀링된 분말 크기를 51 (±23) μm로 추정하였다. 약 23 nm의 밀링된 결정립 크기를, 각각 45 kV 및 40 mA의 전압 및 전류에서 작동되는 0.0167° 의 스텝 크기 및 파장 λ= 1.5418 Å의 Cu-Kα 방사선을 사용하는 파날리티칼 엑스퍼트 PRO(Panalytical X'Pert PRO)에서 결정하였다. 평균 결정립 크기를 참조물로서 NIST LaB6을 사용하는 고전적인 윌리엄슨-홀(Williamson-Hall) 분석 및 기계적 기여를 사용하여 격자 변형에 의해 보정된 피크 넓어짐(peak broadening)으로부터 결정하였다. 이러한 공정에는 순수한 Ni가 투입되지만, 이러한 밀링 조건에서는 강철 매체/바이알의 마모로 인해 Ni-Fe 고용체 합금 분말이 생성된다. 분말의 최종 조성을 SEM에 사용되는 에너지 분산 X-선 (EDX) 분광계 검출기를 사용하여 상기에 설명된 것과 동일한 조건에서 결정하였다. 볼-밀링 시간의 함수로서의 Fe 오염 축적. 본 문헌에 기재된 모든 분말은 동일한 20시간 밀링 조건에서 제조되었고 일반적으로 파장 분산 분광법 측정을 통해 확인된 9.75 원자 퍼센트 (at%) (±0.41)의 철 함량을 갖는다. 파장 분산 분광법 (WDS) 분석은 모두 서로 유사한 네 개의 개별 측정에 기반하였다. 분석을 옥스포드 웨이브(Oxford Wave) WDS 분광계 (전압 20 kV, 프로브 전류 1.25 nA)가 장착된 JEOL JSM7900F 주사 전자 현미경에서 수행하였다. 분석된 각각의 원소에 대해, Kα 선을, 분쇄 매체에 의한 초기 Ni 분말의 마모를 통해 합금의 일부가 될 것으로 예상되는 모든 원소에 대한 표준 참조물과 함께 사용하였다. 하기에 기재되는 가압된 압분체에 대한 실험은 독립적이지만 다른 면에서는 동일한 세 가지의 볼-밀링 배치로부터의 분말을 포함한다. X-선 회절을 통해, 밀링된 분말이 FCC 고용체임을 확인하였다.

[0106] 볼-밀링된 분말을, 추가적인 결합제 상을 첨가하지 않고서, 펠릿에 작용하는 압력이 ~ 400-450 MPa인 단축 유압 프레스 (엠티아이 코포레이션(MTI Corporation)으로부터의 모델 YLJ-15 L)를 사용하여 ~ 55.8-58.9%의 범위의 초기 상대 밀도로 가압하여, 직경 및 높이가 각각 대략 6 mm 및 1.5 mm인 치수를 갖는 원통형 견본을 형성하였다. 가압된 견본의 초기 상대 밀도를 질량 및 치수 측정값에 기반하여 초기 밀도 및 이론적 밀도 (8.80 g/cm^3, Fe 함량을 고려함)의 비로부터 결정하였다. TMA 데이터는 길이의 원시 변화를, 일반적으로 각각의 실험 후에 캘리퍼 측정을 통해 확인되는, 등방성 형상 변화를 가정한 상대 밀도로 변환함으로써 제시된다.

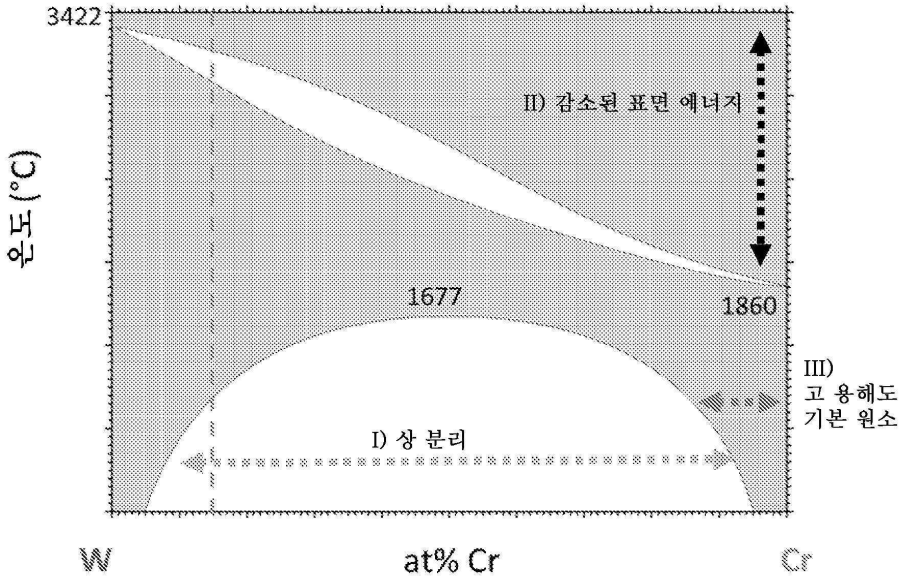
[0107] 하나 이상의 실시양태에 대한 세부 사항은 첨부된 도면 및 설명에 제시되어 있다. 다른 특징, 대상, 및 이점은 설명, 도면, 및 청구범위로부터 명백해질 것이다. 본 발명의 여러 실시양태가 설명되었지만, 본 발명의 진의 및 범위를 벗어나지 않게 다양한 수정이 이루어질 수 있다는 것을 이해해야 한다. 또한, 첨부된 도면은 반드시 축척에 맞는 것은 아니며, 본 발명의 다양한 특징 및 기본 원리를 다소 단순화하여 표현한 것임을 이해해야 한다.

도면

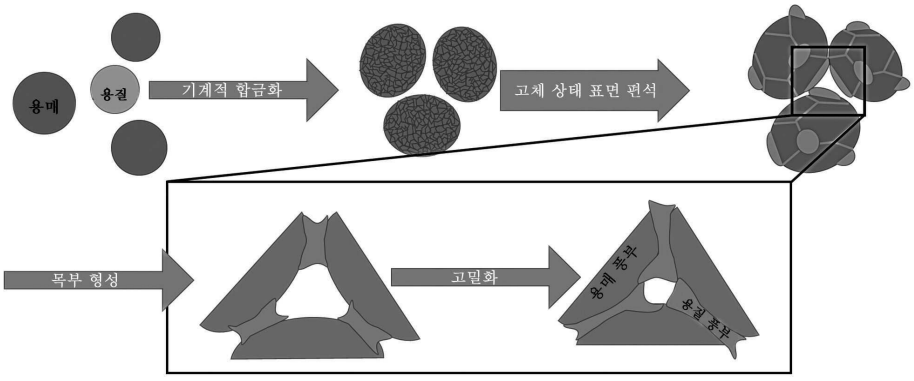
도면1a



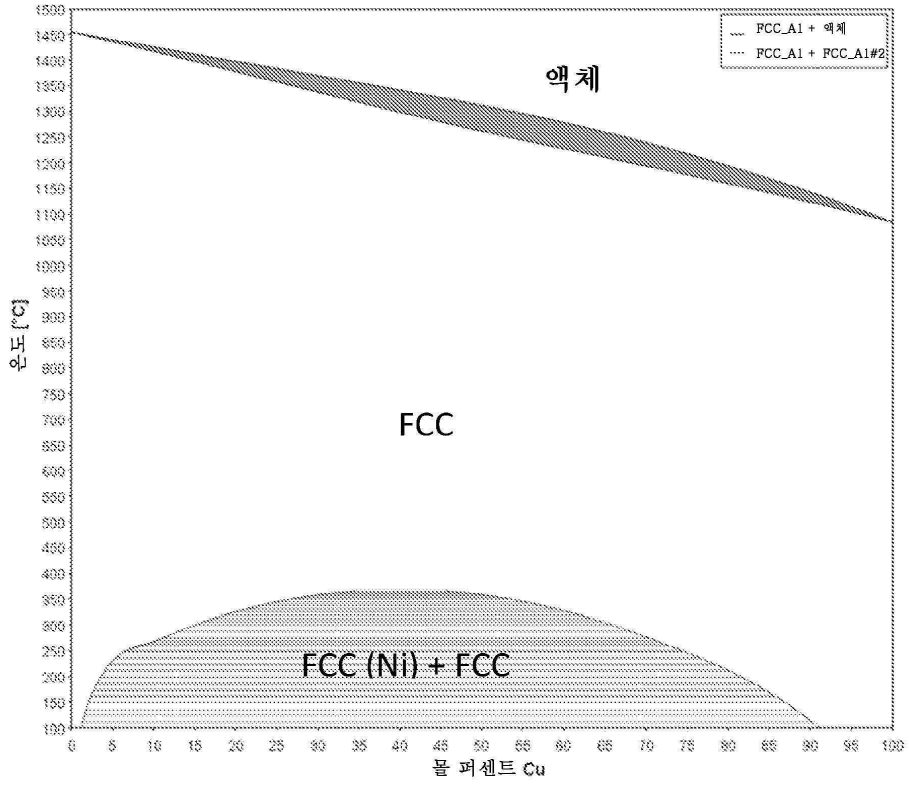
도면1b



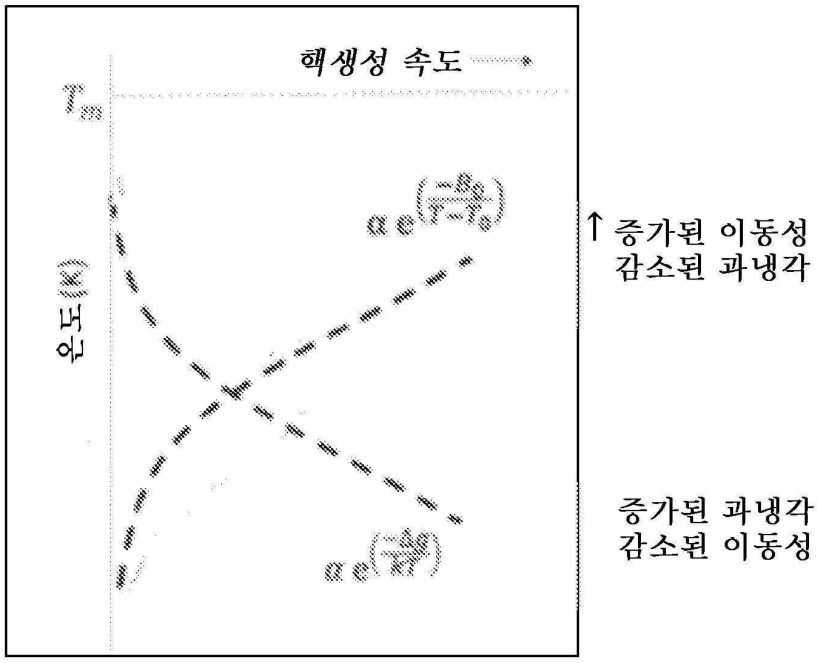
도면1c



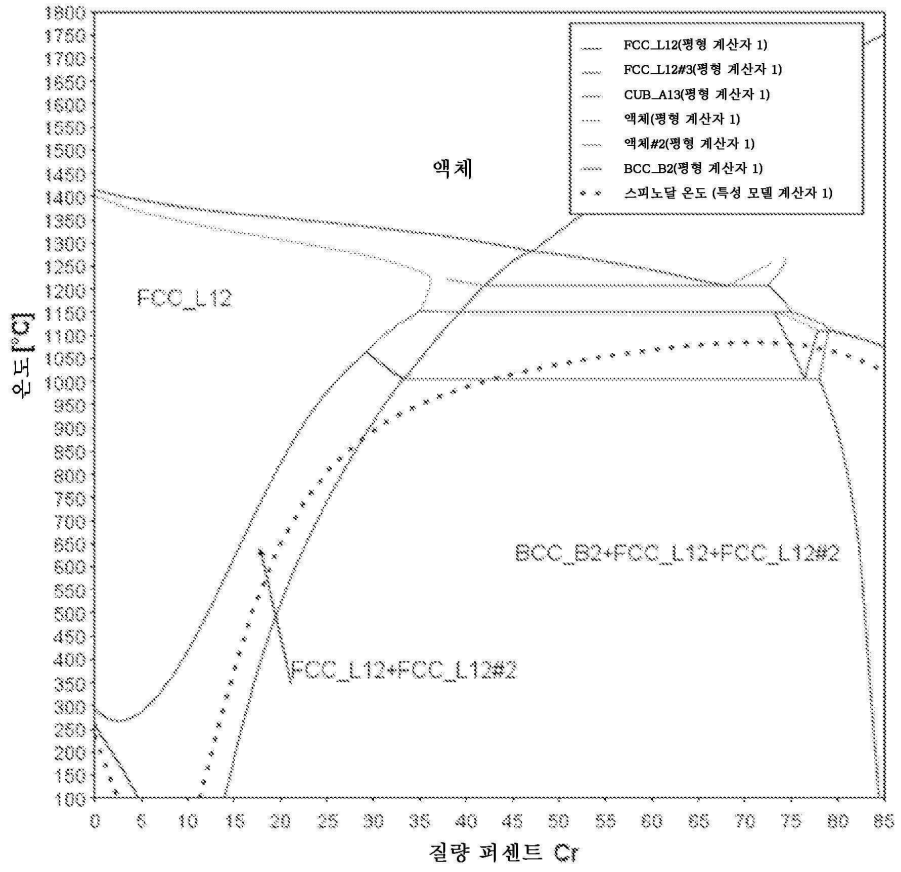
도면2a


FCC_A1 + 액체
FCC_A1 + FCC_A1#2
액체
FCC
FCC (Ni) + FCC
온도 [°C]
몰 퍼센트 Cu

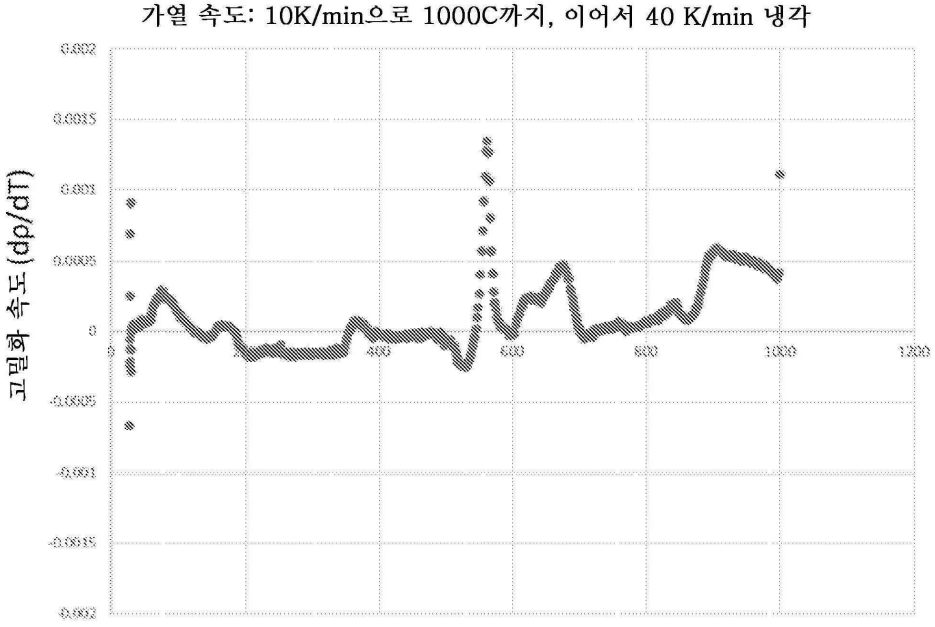
도면2b


핵생성 속도
T_m
$\alpha e^{\left(\frac{-E_a}{T-T_0}\right)}$
$\alpha e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)}$
온도 (K)
↑ 증가된 이동성
감소된 과냉각
증가된 과냉각
감소된 이동성

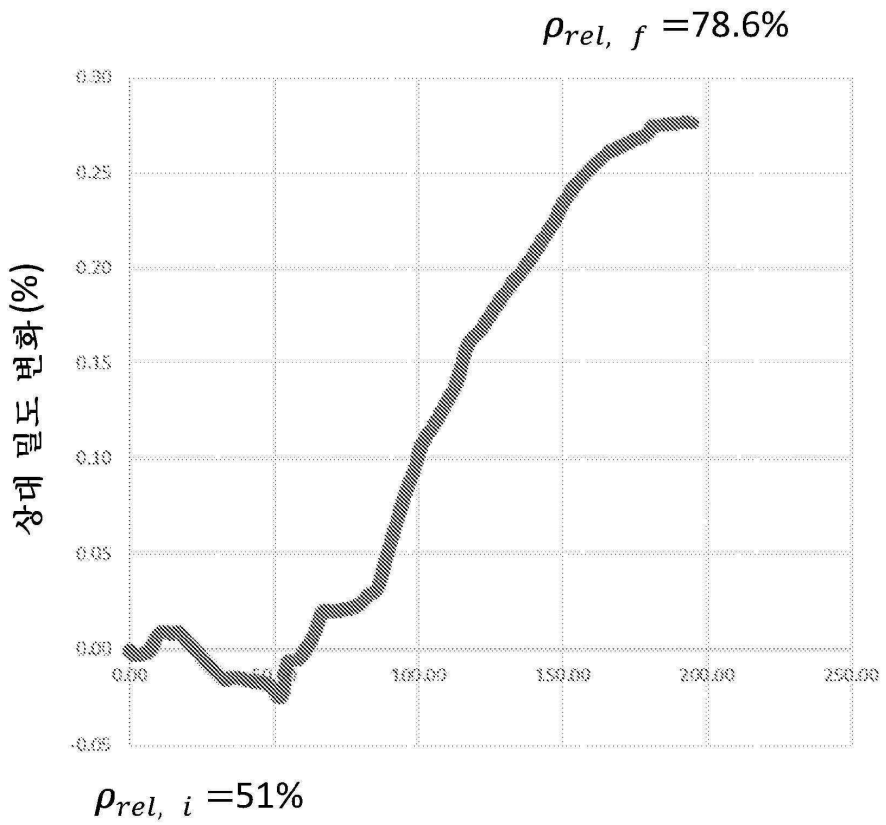
도면3


FCC_L12(평형 계산자 1)
FCC_L12#3(평형 계산자 1)
CUB_A13(평형 계산자 1)
액체(평형 계산자 1)
액체#2(평형 계산자 1)
BCC_B2(평형 계산자 1)
스피노달 온도 (특성 모델 계산자 1)
액체
FCC_L12
BCC_B2+FCC_L12+FCC_L12#2
FCC_L12+FCC_L12#2
온도 [C]
질량 퍼센트 Cr

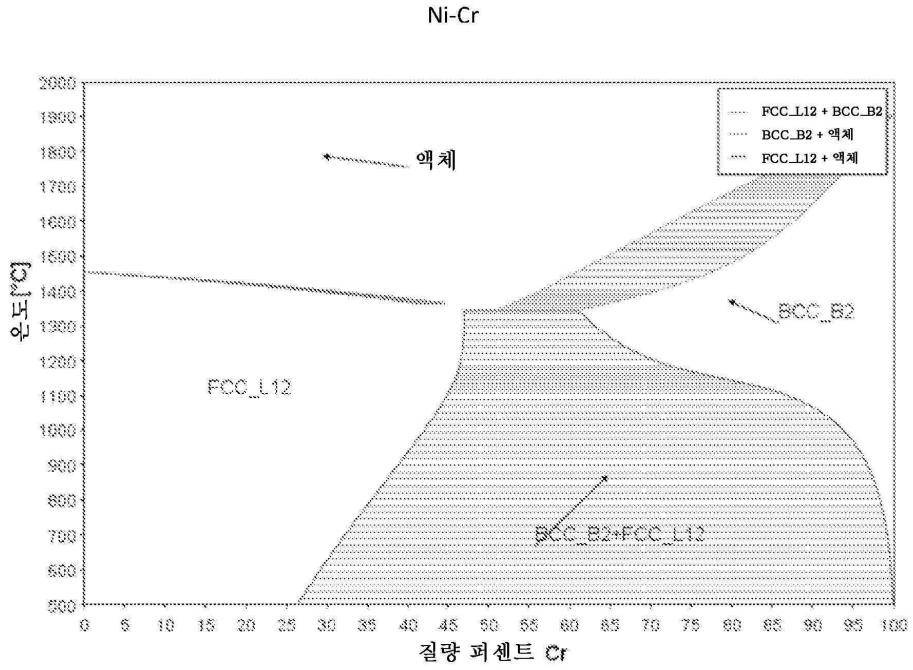
도면4a


가열 속도: 10K/min으로 1000C까지, 이어서 40 K/min 냉각
고밀화 속도 (dρ/dT)

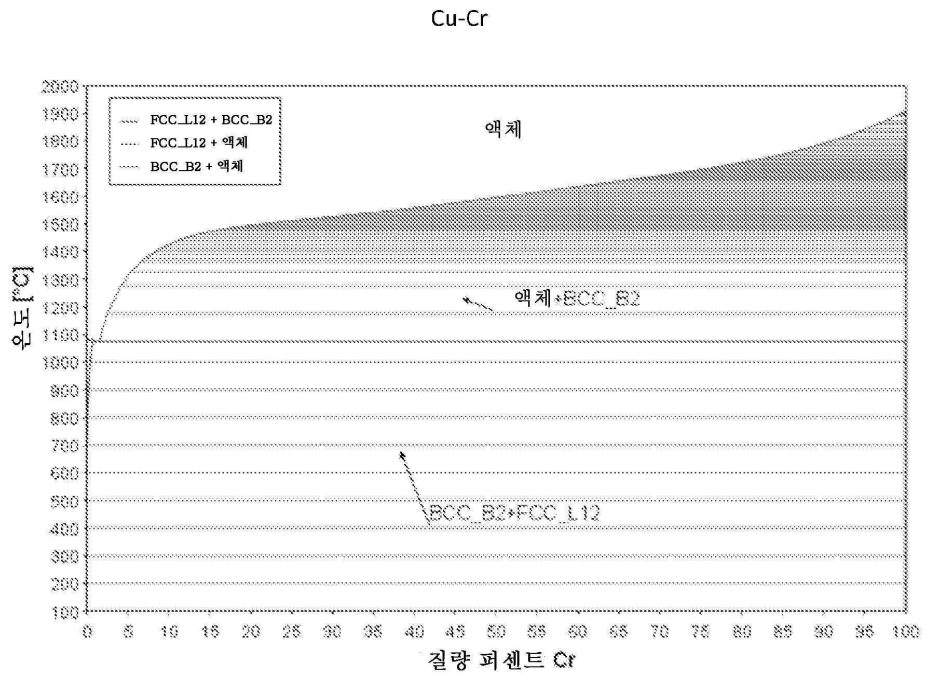
도면4b


$\rho_{rel,\ f}$ =78.6%
상대 밀도 변화 (%)
0.30
0.25
0.20
0.15
0.10
0.05
0.00
-0.05
0.00
100.00
150.00
200.00
250.00
$\rho_{rel,\ i}$ =51%

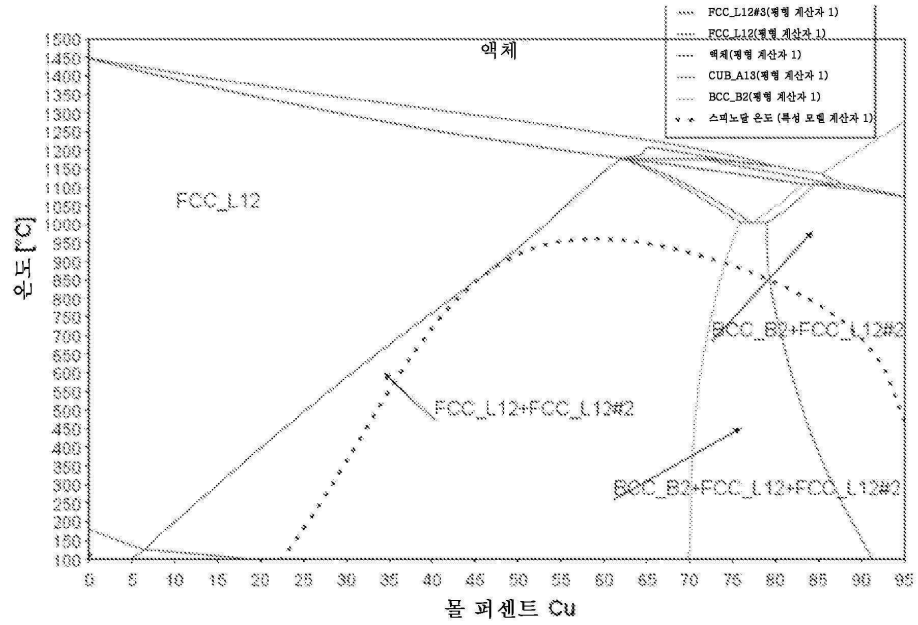
도면5a


Ni-Cr
FCC_L12 + BCC_B2
BCC_B2 + 액체
FCC_L12 + 액체
액체
BCC_B2
FCC_L12
BCC_B2+FCC_L12
온도 [°C]
2000
1900
1800
1700
1600
1500
1400
1300
1200
1100
1000
900
800
700
600
500
0
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65
70
75
80
85
90
95
100
질량 퍼센트 Cr

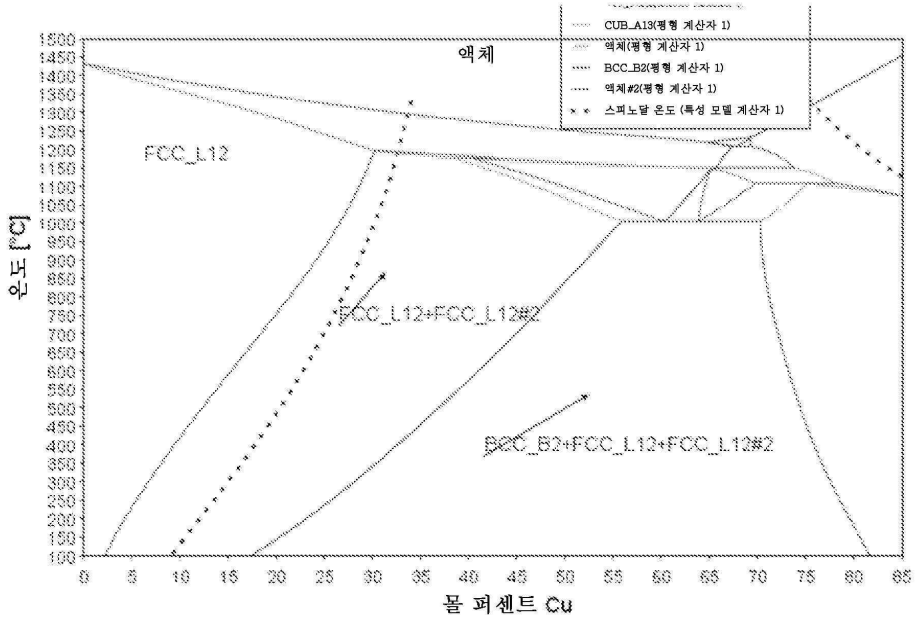
도면5b


Cu-Cr
FCC_L12 + BCC_B2
FCC_L12 + 액체
BCC_B2 + 액체
액체
액체+BCC_B2
BCC_B2+FCC_L12
온도 [C]
질량 퍼센트 Cr

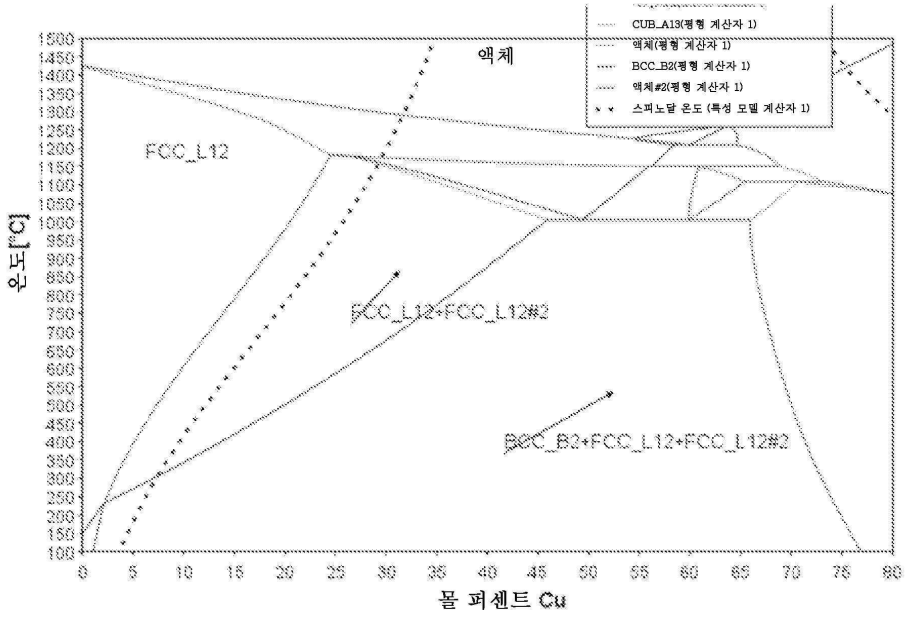
도면6a


FCC_L12#3(평형 계산자 1)
FCC_L12(평형 계산자 1)
액체(평형 계산자 1)
CUB_A13(평형 계산자 1)
BCC_B2(평형 계산자 1)
스피노달 온도 (특성 모델 계산자 1)
액체
FCC_L12
BCC_B2+FCC_L12#3
FCC_L12+FCC_L12#2
BCC_B2+FCC_L12+FCC_L12#2
온도 [C]
몰 퍼센트 Cu

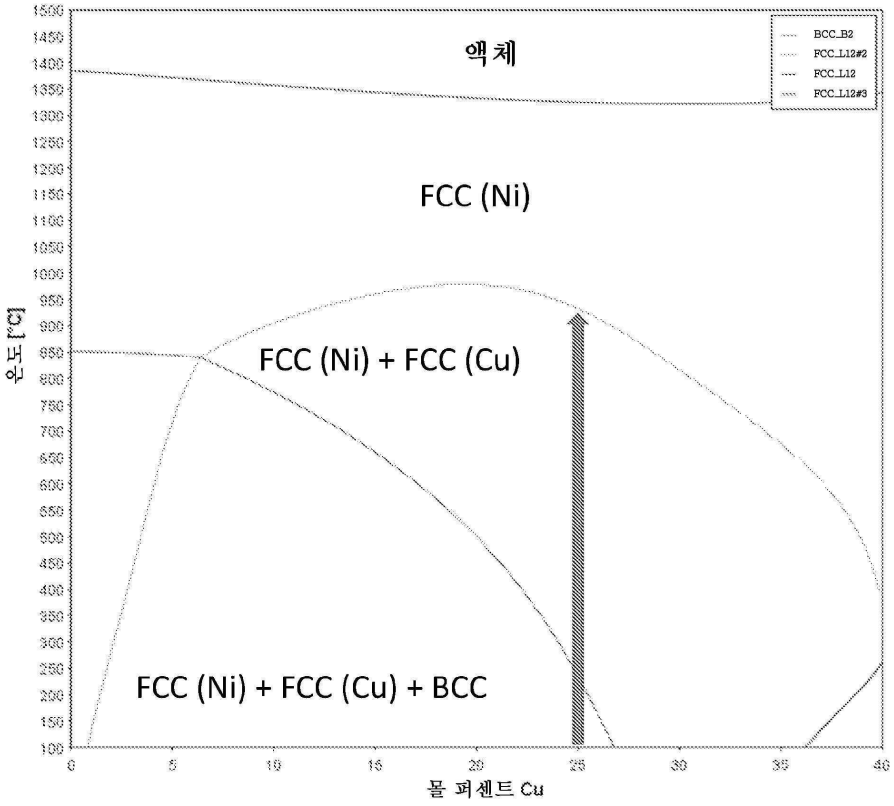
도면6b


CUB_A13(평형 계산자 1)
액체(평형 계산자 1)
BCC_B2(평형 계산자 1)
액체#2(평형 계산자 1)
스피노달 온도 (특성 모델 계산자 1)
액체
FCC_L12
FCC_L12+FCC_L12#2
BCC_B2+FCC_L12+FCC_L12#2
온도 [C]
몰 퍼센트 Cu

도면6c


CUB_A13(평형 계산자 1)
액체(평형 계산자 1)
BCC_B2(평형 계산자 1)
액체#2(평형 계산자 1)
스피노달 온도 (특성 모델 계산자 1)
액체
FCC_L12
FCC_L12+FCC_L12#2
BCC_B2+FCC_L12+FCC_L12#2
온도 [C]
몰 퍼센트 Cu

도면6d



도면6e

550C

안정한 상

	몰	질량	부피 분율
FCC (Cu)	0.20654	12.95992	0.21317

조성

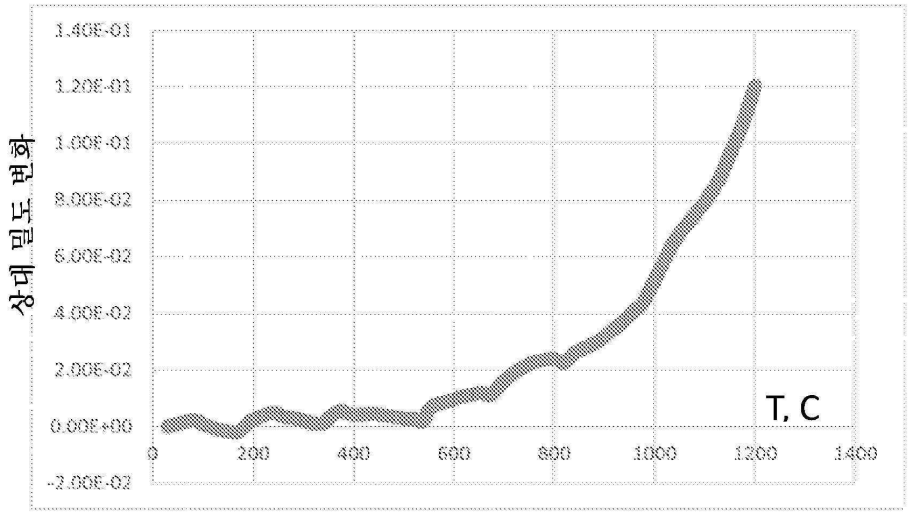
구성요소	몰 분율	질량 분율
Cu	0.83685	0.84750
Ni	0.16221	0.15172
Cr	0.00094	0.00078

	몰	질량	부피 분율
FCC (Ni,Cr)	0.79346	45.93274	0.78683

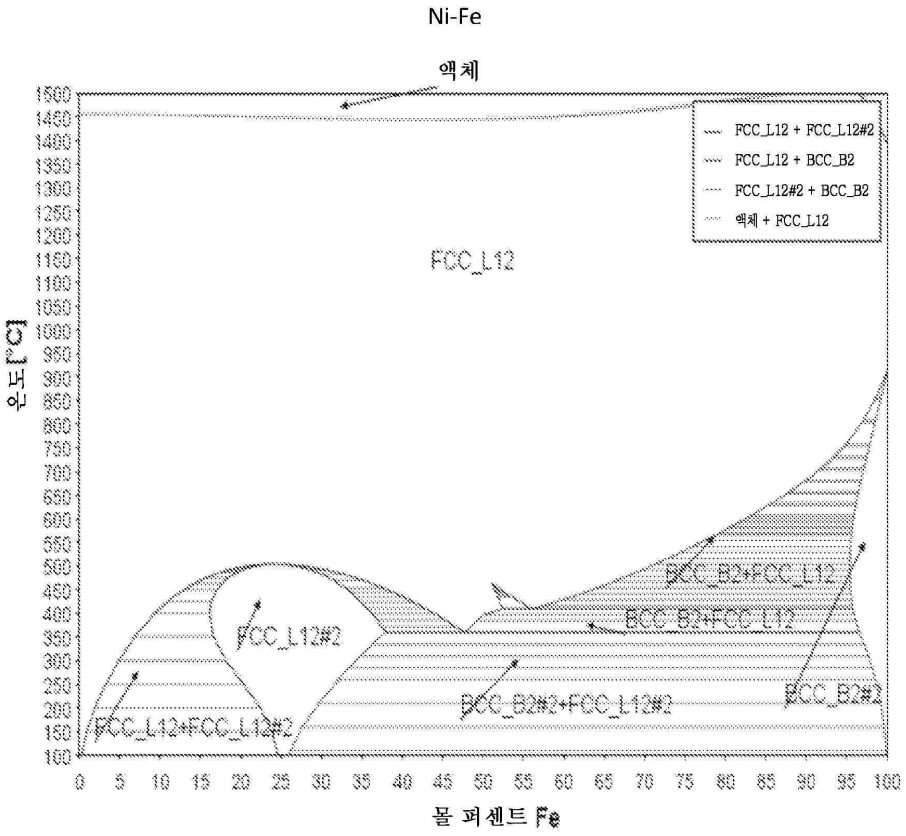
조성

구성요소	몰 분율	질량 분율
Ni	0.71396	0.72383
Cr	0.18959	0.17029
Cu	0.09645	0.10588

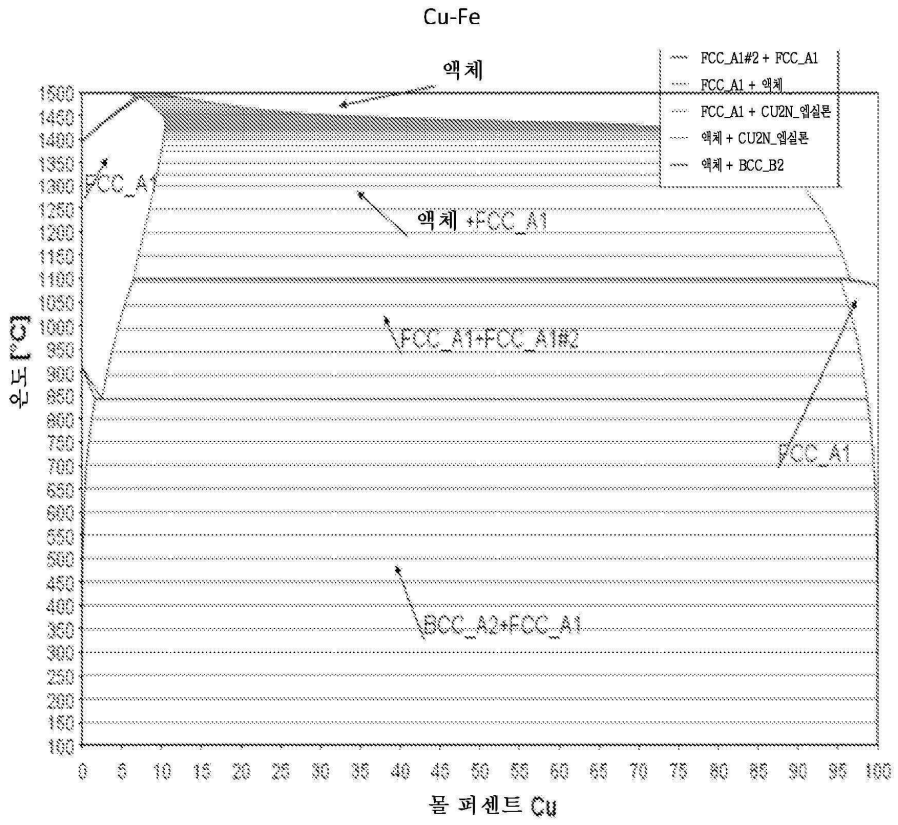
도면6f


상대 밀도 변화
1.40E-01
1.20E-01
1.00E-01
8.00E-02
6.00E-02
4.00E-02
2.00E-02
0.00E+00
-2.00E-02
0
200
400
600
800
1000
1200
1400
T, C

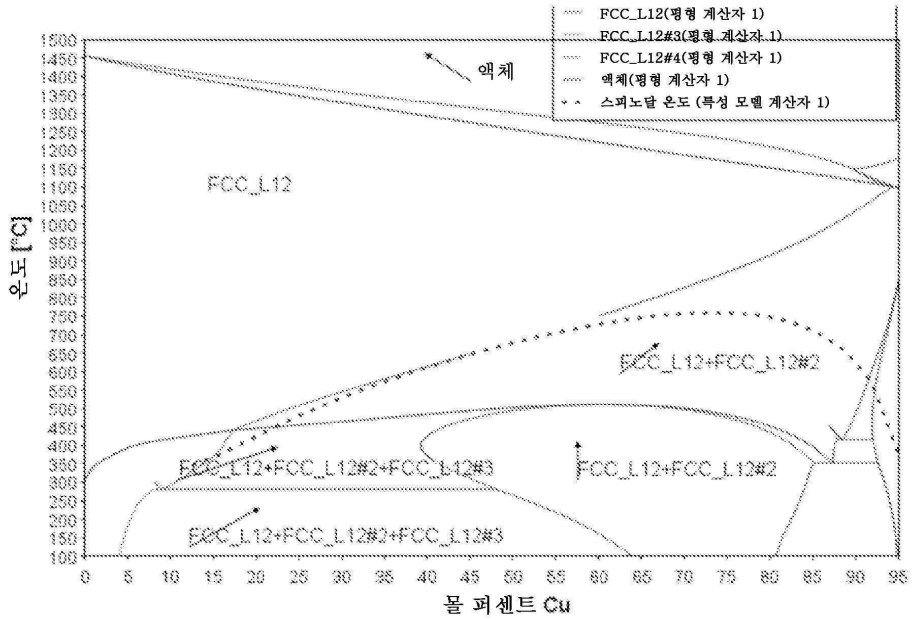
도면7a


Ni-Fe
액체
FCC_L12 + FCC_L12#2
FCC_L12 + BCC_B2
FCC_L12#2 + BCC_B2
액체 + FCC_L12
FCC_L12
FCC_L12#2
BCC_B2+FCC_L12
BCC_B2+FCC_L12
BCC_B2#2+FCC_L12#2
BCC_B2#2
FCC_L12+FCC_L12#2
온도[°C]
몰 퍼센트 Fe

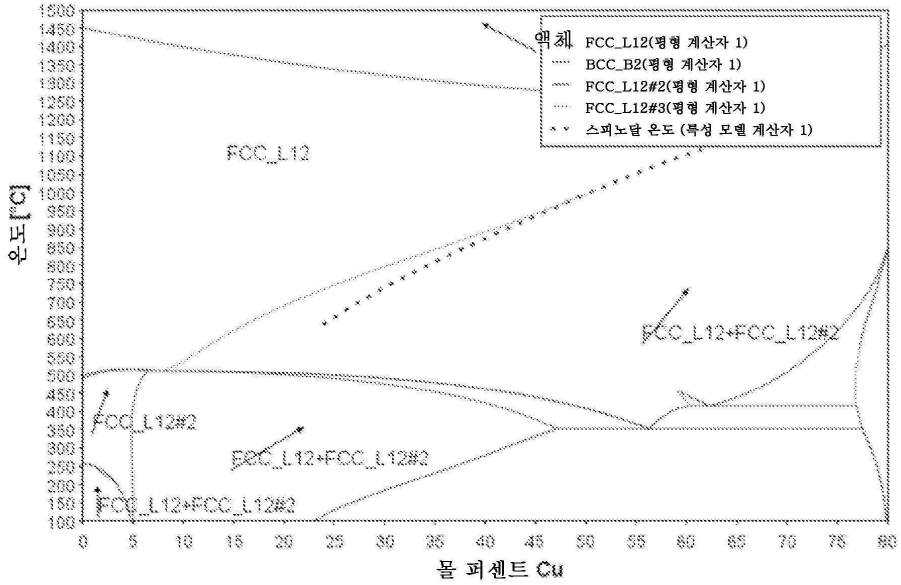
도면7b


Cu-Fe
액체
FCC_A1#2 + FCC_A1
FCC_A1 + 액체
FCC_A1 + CU2N_엡실론
액체 + CU2N_엡실론
액체 + BCC_B2
FCC_A1
액체 +FCC_A1
FCC_A1+FCC_A1#2
FCC_A1
BCC_A2+FCC_A1
온도 [C]
몰 퍼센트 Cu

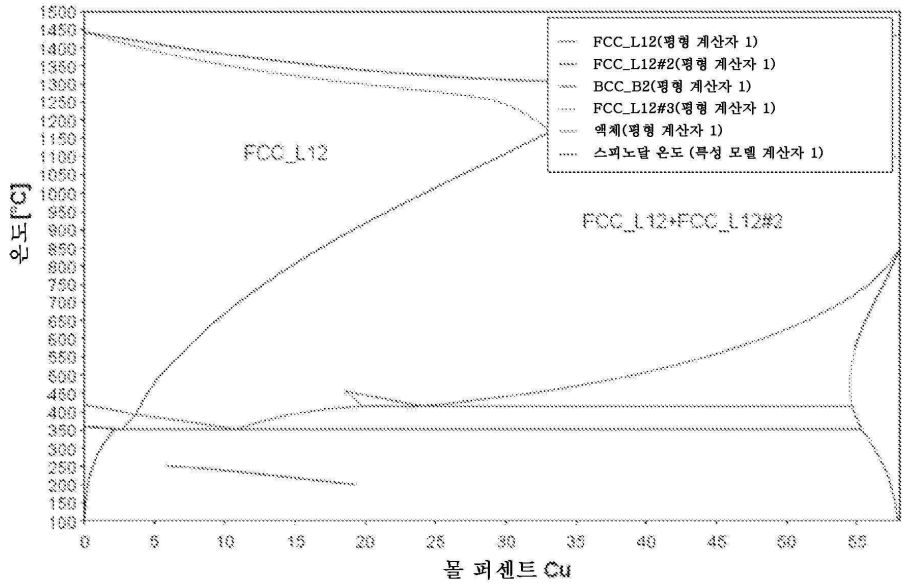
도면8a


FCC_L12(평형 계산자 1)
FCC_L12#3(평형 계산자 1)
FCC_L12#4(평형 계산자 1)
액체(평형 계산자 1)
스피노달 온도 (특성 모델 계산자 1)
액체
FCC_L12
FCC_L12+FCC_L12#2
FCC_L12+FCC_L12#2+FCC_L12#3
FCC_L12+FCC_L12#2
FCC_L12+FCC_L12#2+FCC_L12#3
온도 [C]
몰 퍼센트 Cu

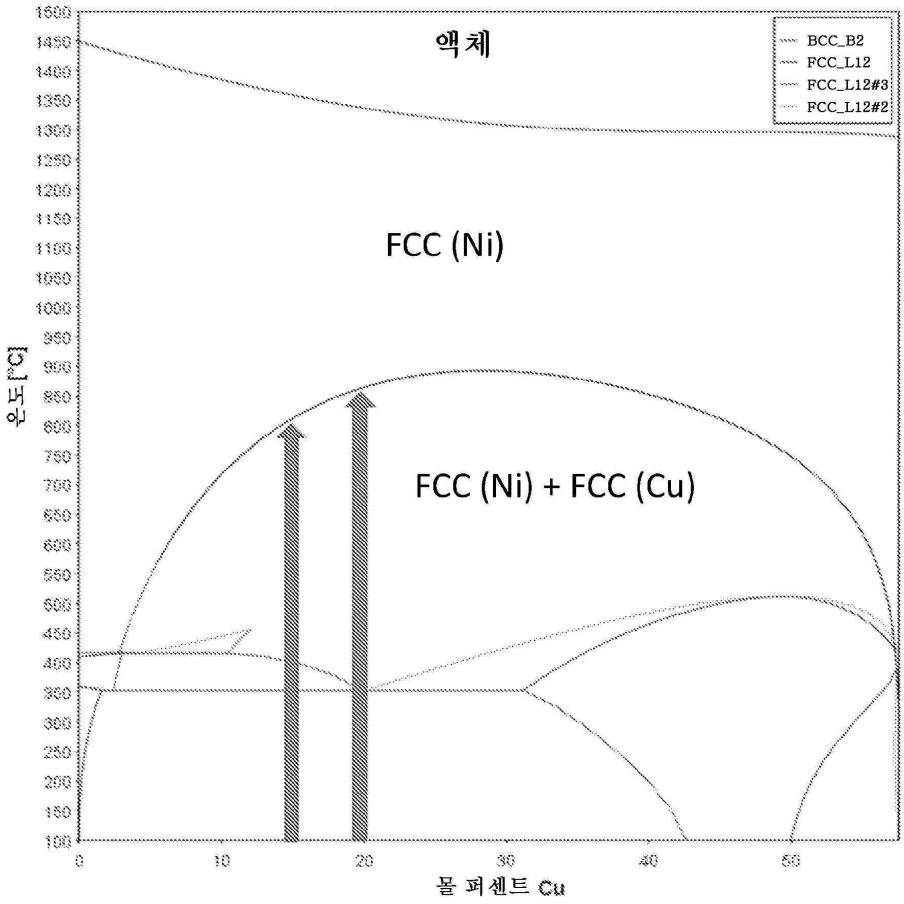
도면8b


액체
FCC_L12(평형 계산자 1)
BCC_B2(평형 계산자 1)
FCC_L12#2(평형 계산자 1)
FCC_L12#3(평형 계산자 1)
스피노달 온도 (특성 모델 계산자 1)
FCC_L12
FCC_L12+FCC_L12#2
FCC_L12#2
FCC_L12+FCC_L12#2
FCC_L12+FCC_L12#2
온도 [C]
몰 퍼센트 Cu

도면8c


FCC_L12(평형 계산자 1)
FCC_L12#2(평형 계산자 1)
BCC_B2(평형 계산자 1)
FCC_L12#3(평형 계산자 1)
액체(평형 계산자 1)
스피노달 온도 (특성 모델 계산자 1)
FCC_L12
FCC_L12+FCC_L12#2
온도 [C]
몰 퍼센트 Cu

도면8d


액체
BCC_B2
FCC_L12
FCC_L12#3
FCC_L12#2
FCC (Ni)
FCC (Ni) + FCC (Cu)
온도 [°C]
몰 퍼센트 Cu

도면8e

550C의 경우:

안정한 상

	몰	질량	부피 분율
FCC (Cu)	0.10254	6.48378	0.10503

조성

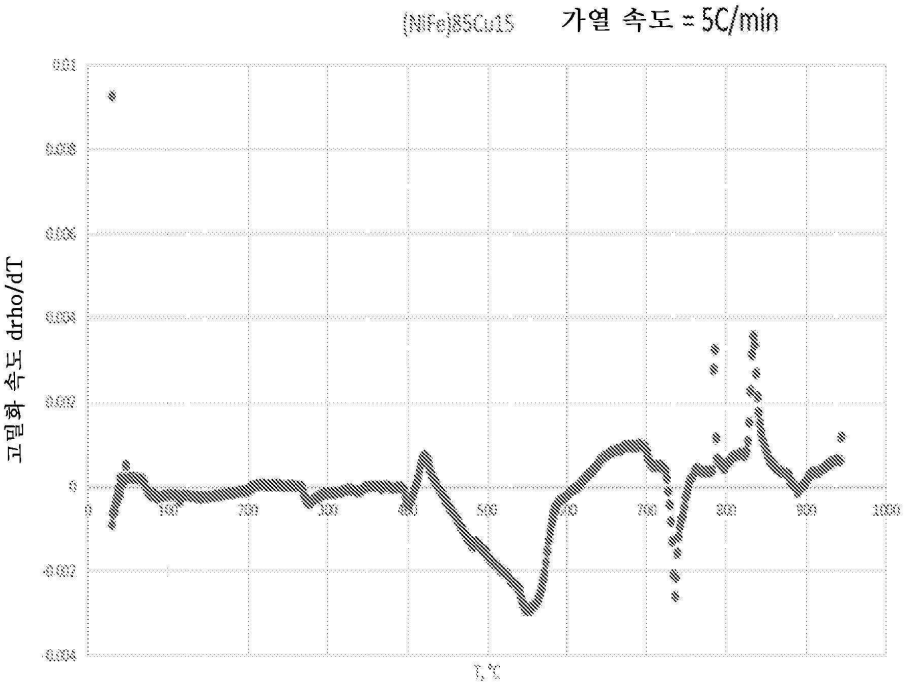
구성요소	몰 분율	질량 분율
Cu	0.93710	0.94171
Ni	0.06074	0.05638
Fe	0.00216	0.00191

	몰	질량	부피 분율
FCC (Ni,Fe)	0.89746	51.72665	0.89497

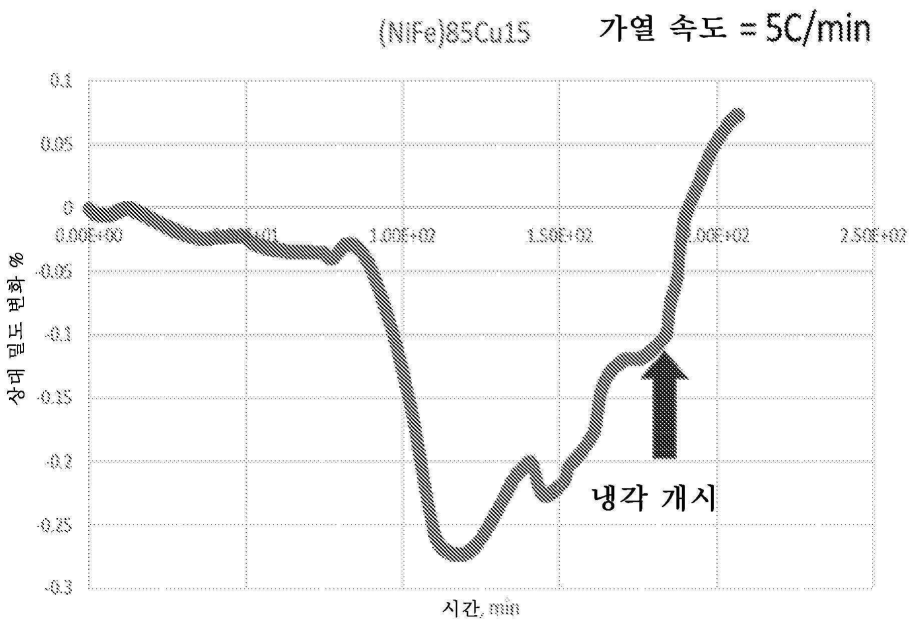
조성

구성요소	몰 분율	질량 분율
Ni	0.46662	0.47515
Fe	0.47327	0.45857
Cu	0.06012	0.06628

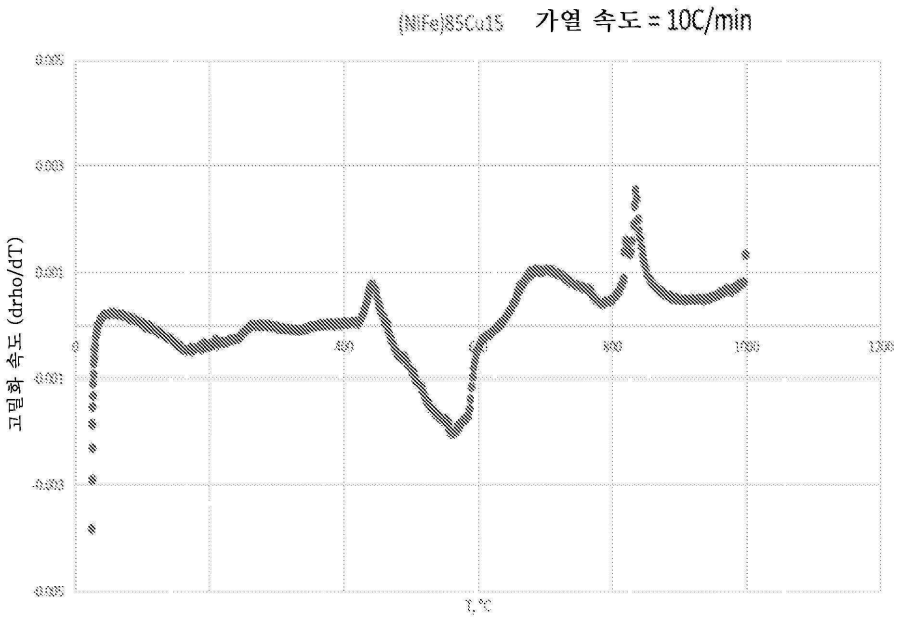
도면8f



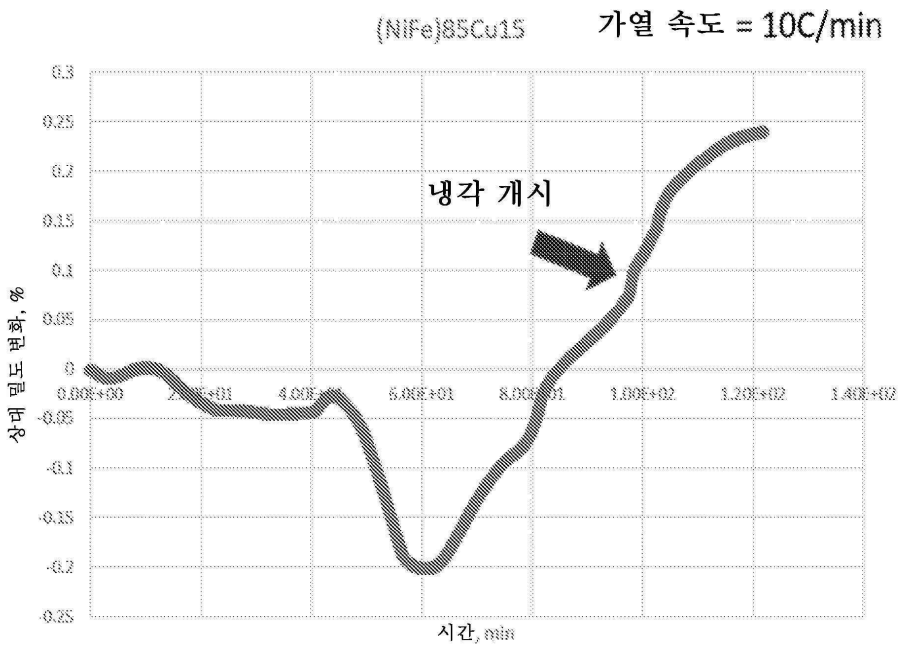
도면8g


(NiFe)85Cu15
가열 속도 = 5C/min
0.1
0.05
0
-0.05
-0.1
-0.15
-0.2
-0.25
-0.3
0.00E+00
1.00E+02
1.50E+02
2.00E+02
2.50E+02
상대 밀도 변화 %
냉각 개시
시간, min

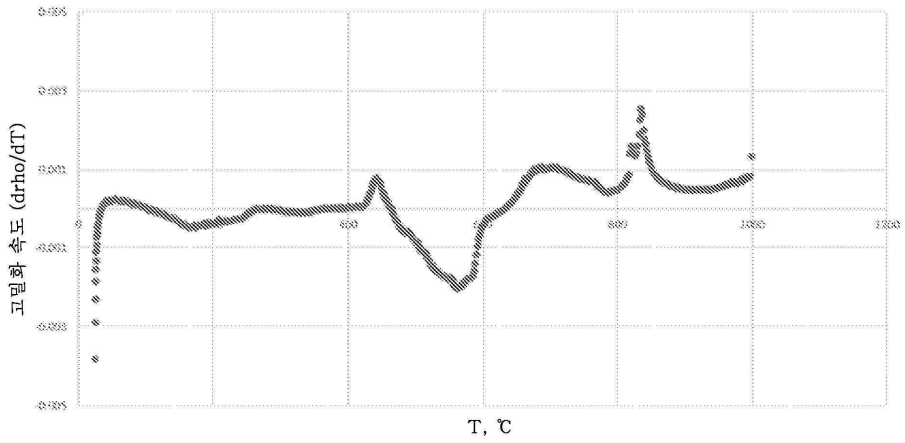
도면8h


(NiFe)85Cu15
가열 속도 = 10C/min
고밀화 속도 (drho/dT)
T, °C

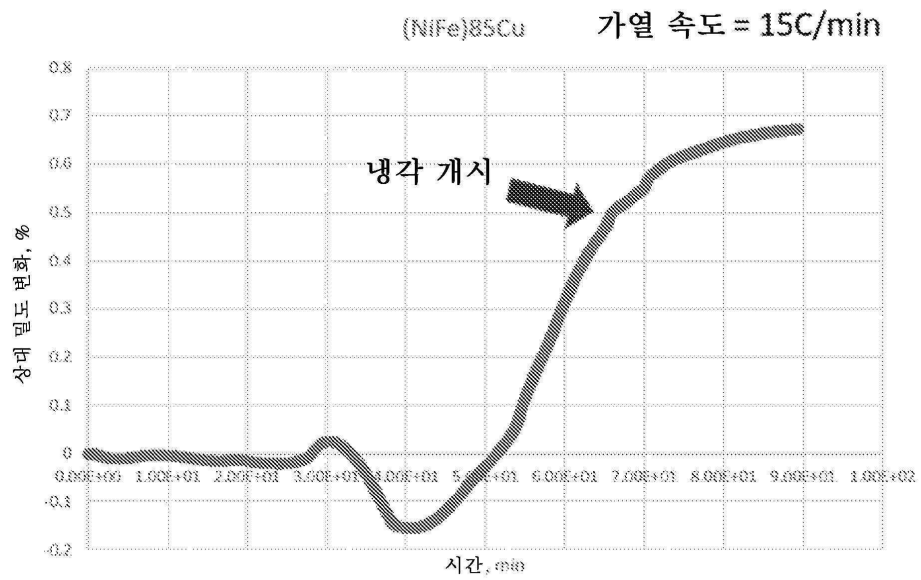
도면8i



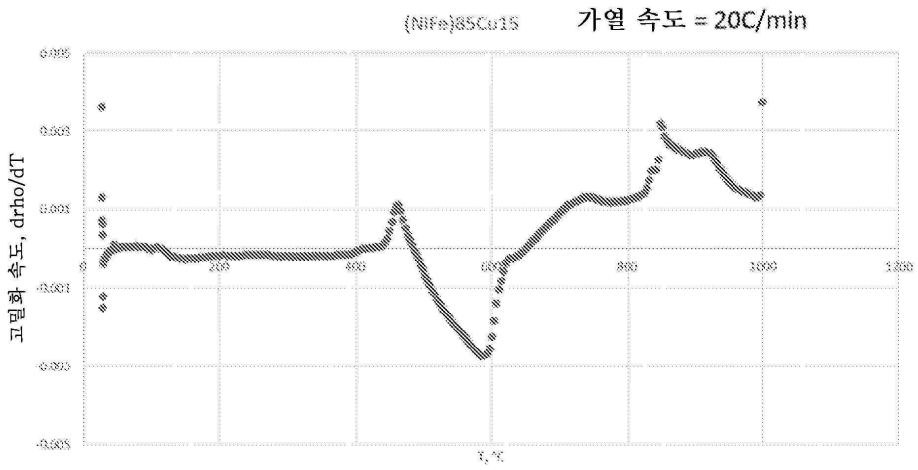
도면8j



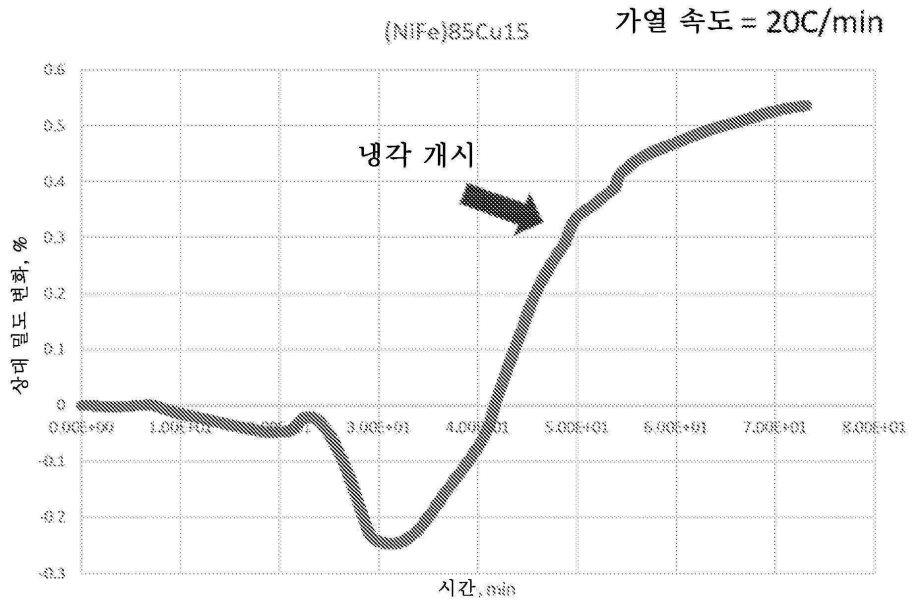
도면8k


(NiFe)85Cu
가열 속도 = 15C/min
냉각 개시
상대 밀도 변화, %
시간, min

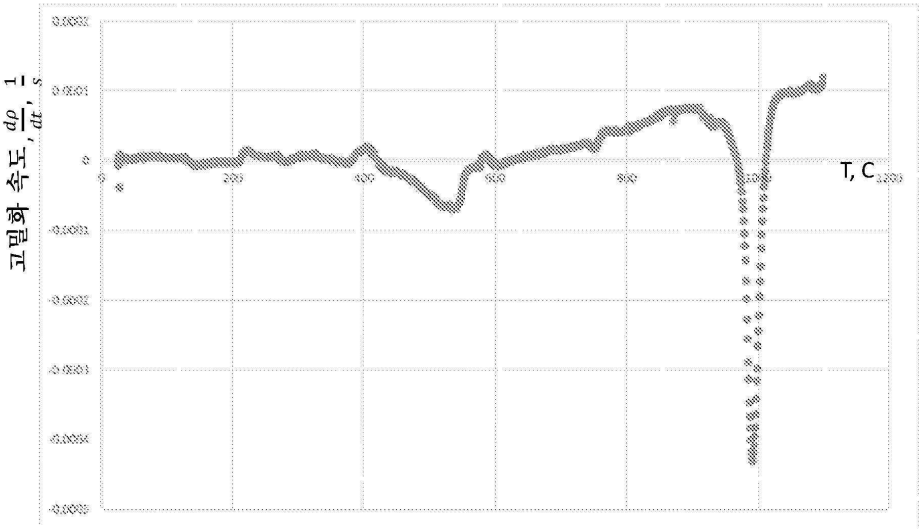
도면81


(NiFe)85Cu15
가열 속도 = 20C/min
고밀화 속도, drho/dT
T, °C

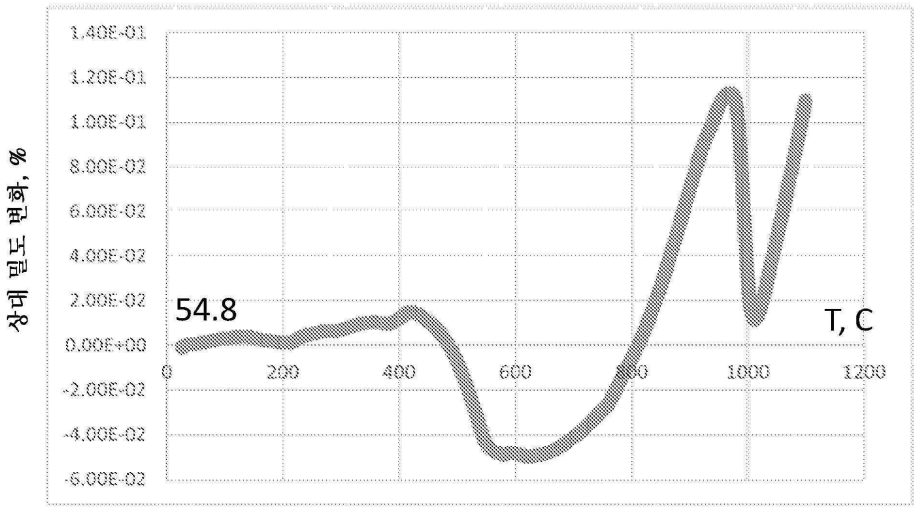
도면8m


(NiFe)85Cu15
가열 속도 = 20C/min
냉각 개시
상대 밀도 변화, %
시간, min

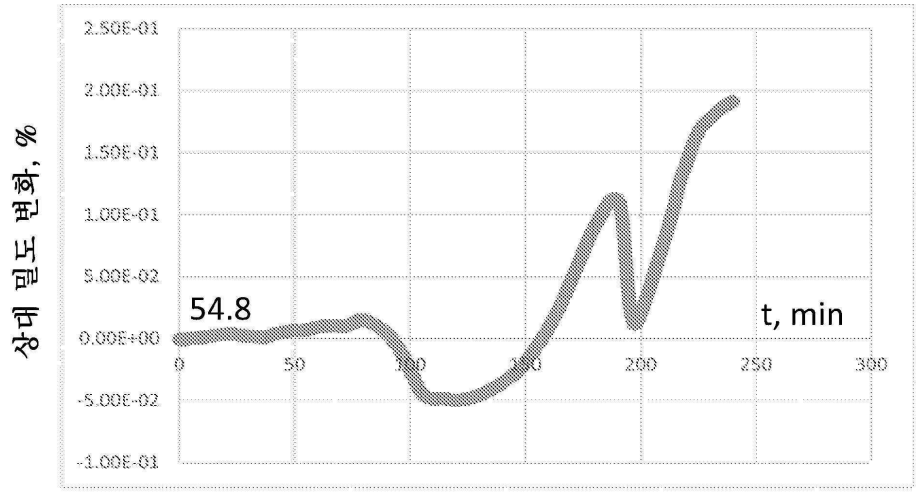
도면8n


고밀화 속도, $\frac{d\rho}{dt}, \frac{1}{s}$
T, C

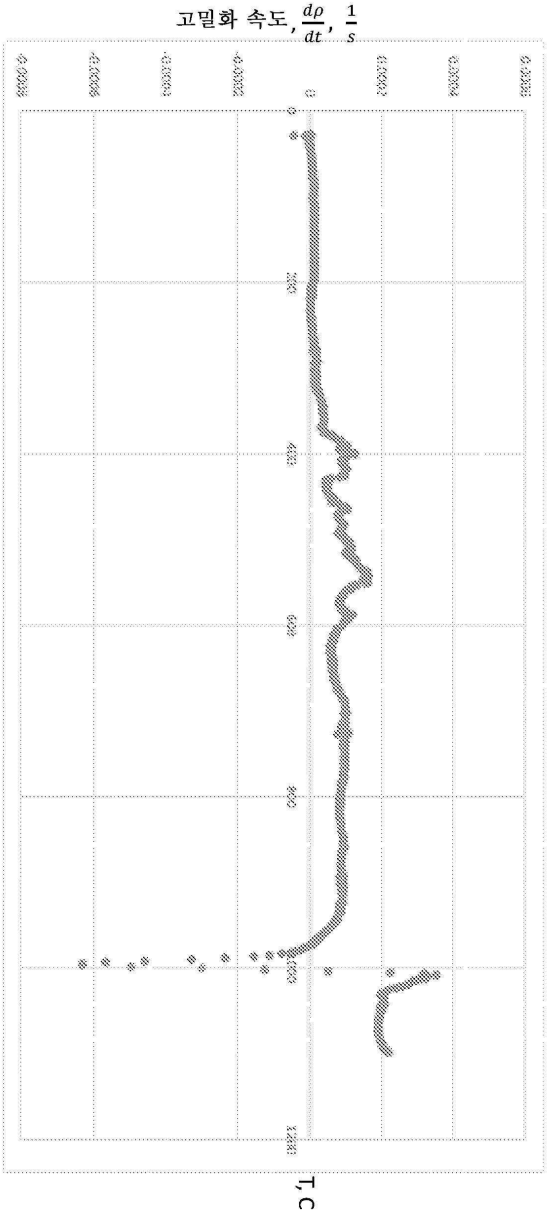
도면8o


상대 밀도 변화, %
1.40E-01
1.20E-01
1.00E-01
8.00E-02
6.00E-02
4.00E-02
2.00E-02
0.00E+00
-2.00E-02
-4.00E-02
-6.00E-02
54.8
T, C
0
200
400
600
800
1000
1200

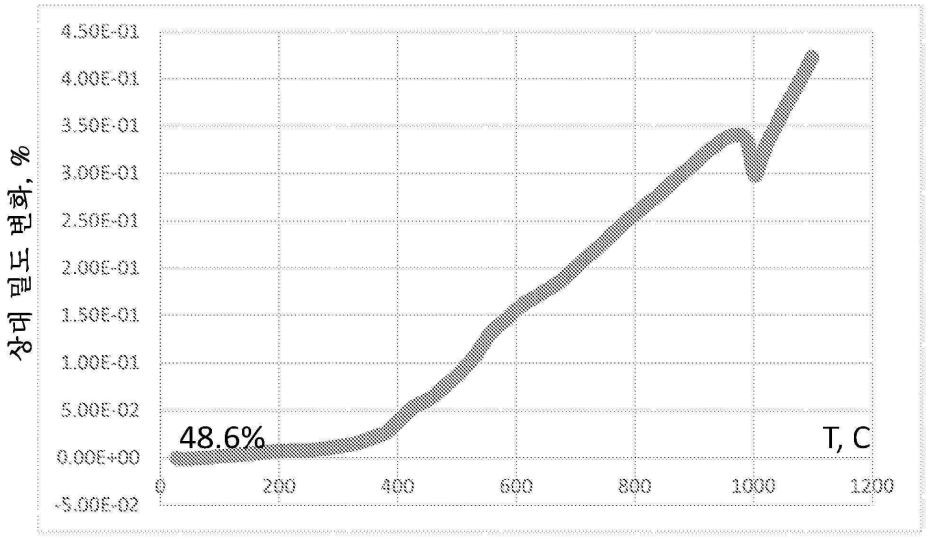
도면8p


상대 밀도 변화, %
2.50E-01
2.00E-01
1.50E-01
1.00E-01
5.00E-02
0.00E+00
-5.00E-02
-1.00E-01
54.8
t, min
0
50
200
250
300

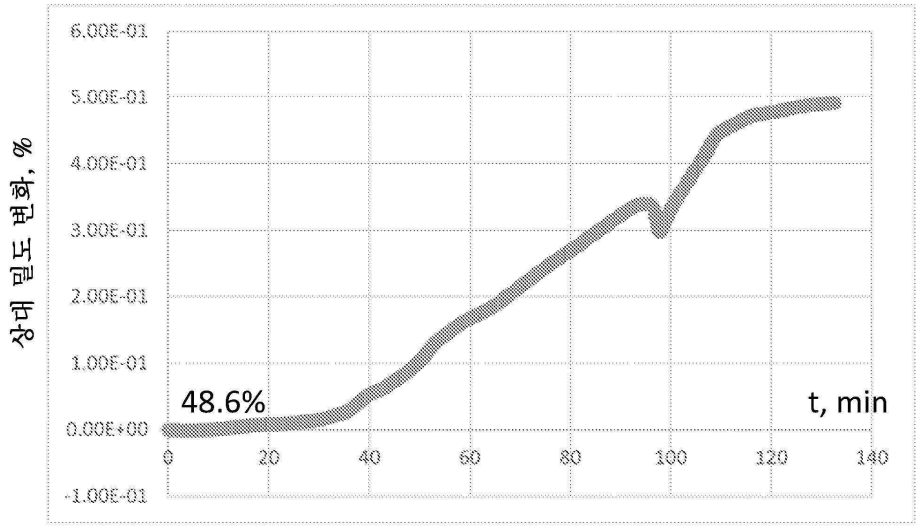
도면8q



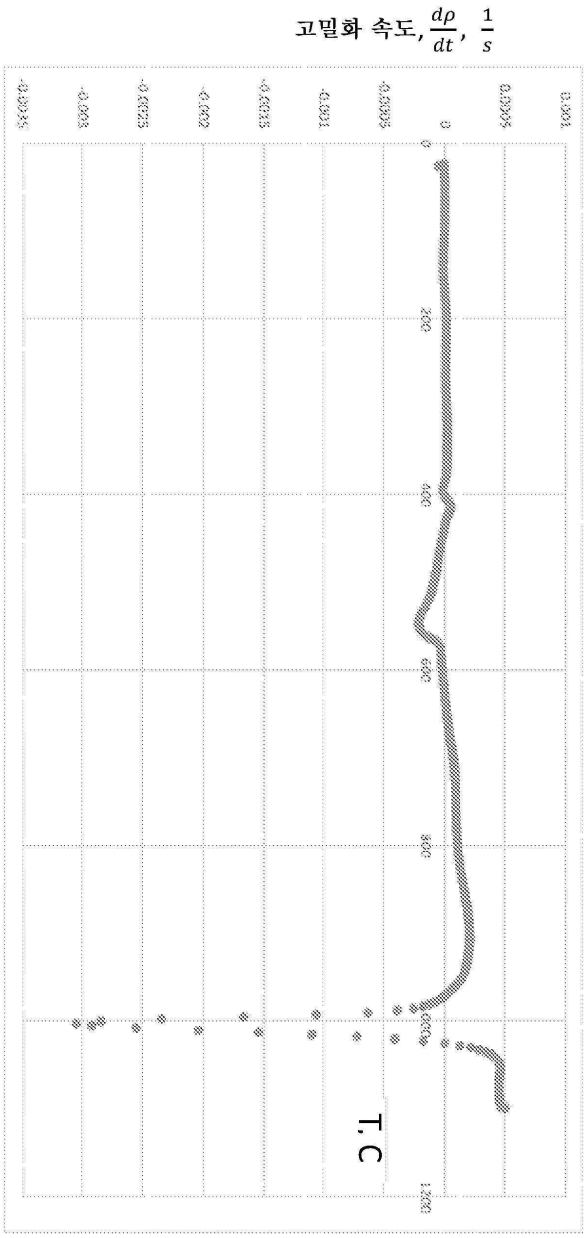
도면8r


4.50E-01
4.00E-01
3.50E-01
3.00E-01
2.50E-01
2.00E-01
1.50E-01
1.00E-01
5.00E-02
0.00E+00
-5.00E-02
상대 밀도 변화, %
48.6%
T, C
0
200
400
600
800
1000
1200

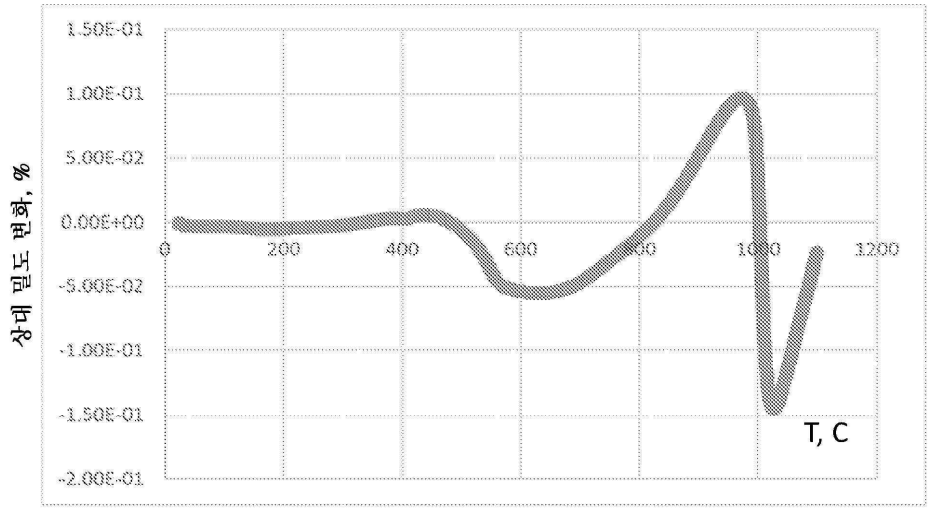
도면8s


6.00E-01
5.00E-01
4.00E-01
3.00E-01
2.00E-01
1.00E-01
0.00E+00
-1.00E-01
상대 밀도 변화, %
48.6%
t, min
0
20
40
60
80
100
120
140

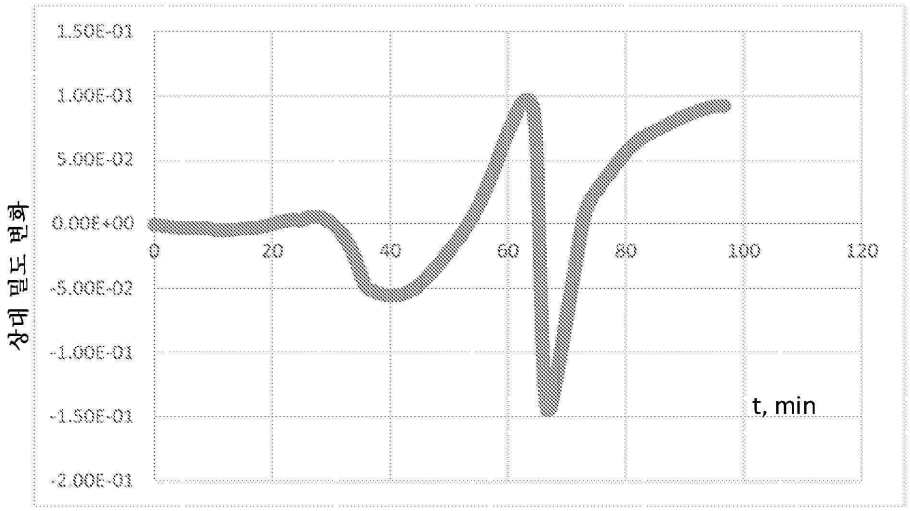
도면8t


고밀화 속도, $\frac{d\rho}{dt}$, $\frac{1}{s}$
-0.0045
-0.004
-0.0035
-0.003
-0.0025
-0.002
-0.0015
-0.001
-0.0005
0
0.0005
0.001
0
200
400
600
800
1000
1200
T, C

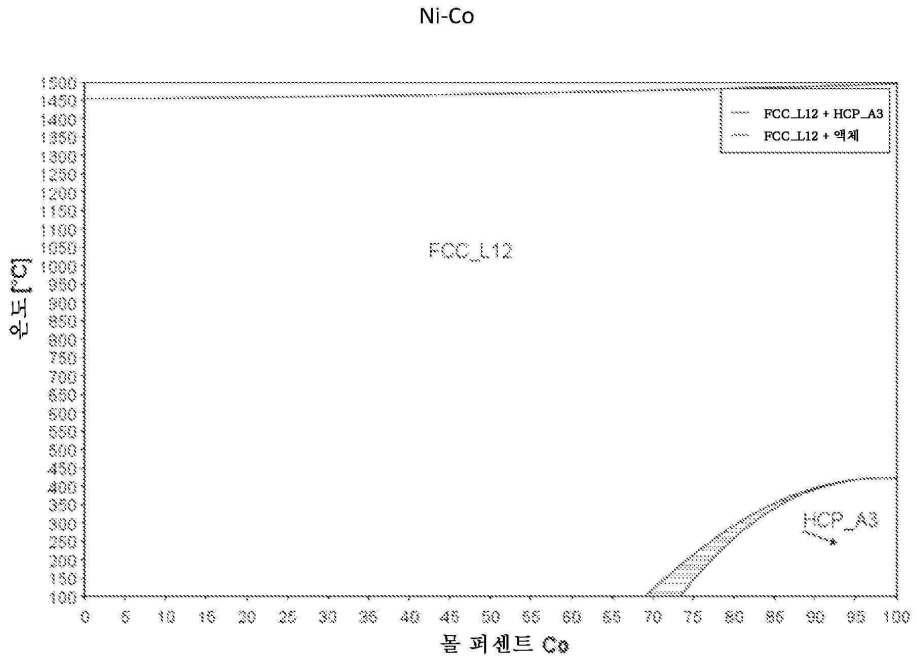
도면8u


1.50E-01
1.00E-01
5.00E-02
0.00E+00
-5.00E-02
-1.00E-01
-1.50E-01
-2.00E-01
상대 밀도 변화, %
0
200
400
600
800
1000
1200
T, C

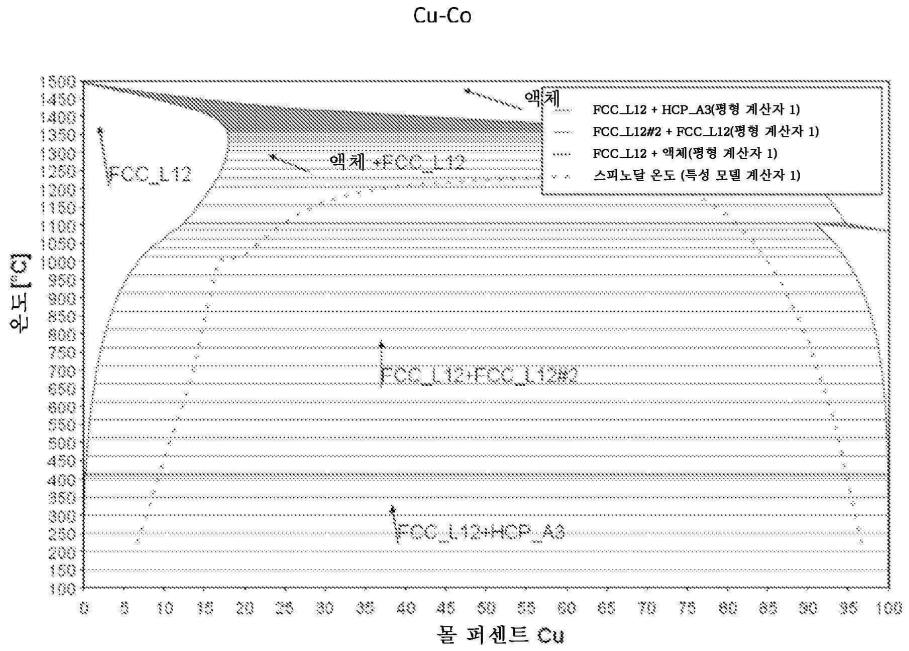
도면8v


1.50E-01
1.00E-01
5.00E-02
0.00E+00
-5.00E-02
-1.00E-01
-1.50E-01
-2.00E-01
상대 밀도 변화
0
20
40
60
80
100
120
t, min

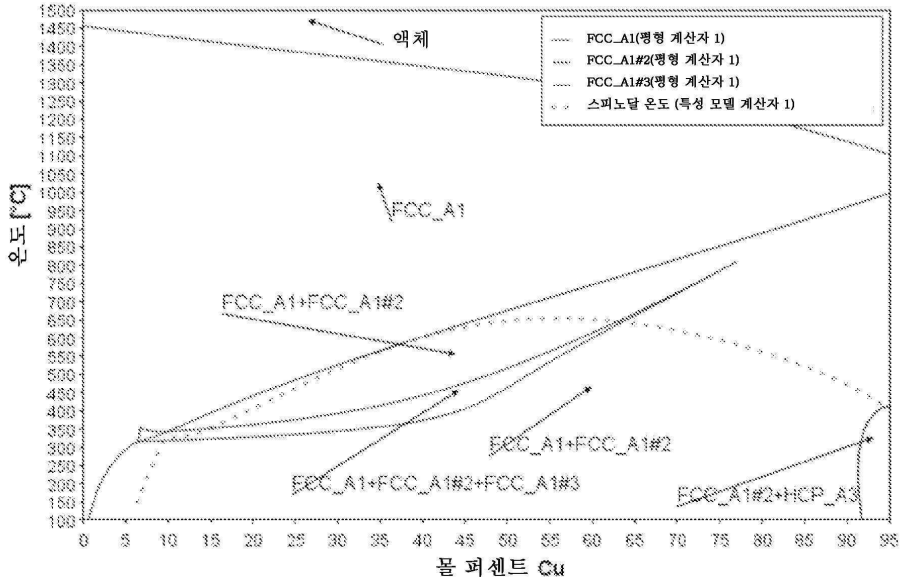
도면9a


Ni-Co
FCC_L12 + HCP_A3
FCC_L12 + 액체
FCC_L12
HCP_A3
온도 [°C]
몰 퍼센트 Co

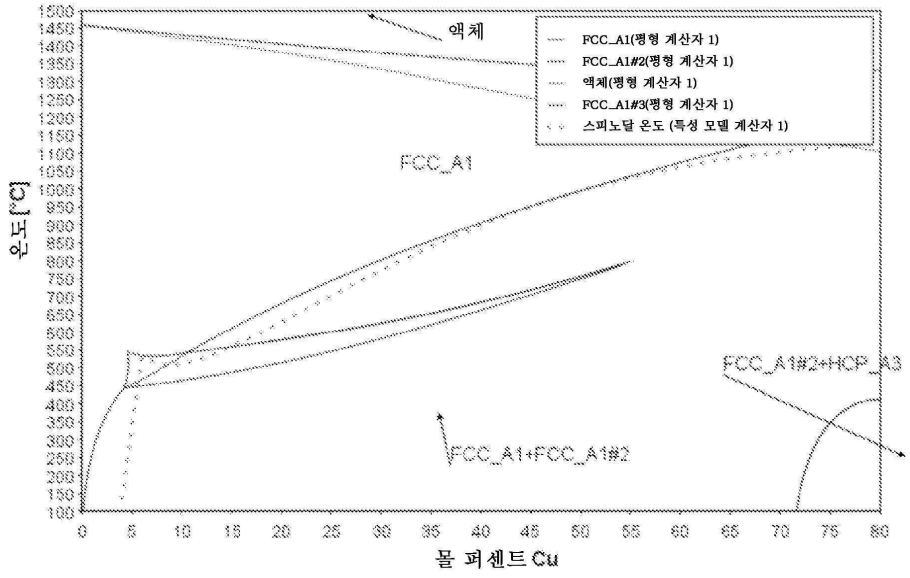
도면9b


Cu-Co
액체
FCC_L12 + HCP_A3(평형 계산자 1)
FCC_L12#2 + FCC_L12(평형 계산자 1)
FCC_L12 + 액체(평형 계산자 1)
스피노달 온도 (특성 모델 계산자 1)
FCC_L12
액체 +FCC_L12
FCC_L12+FCC_L12#2
FCC_L12+HCP_A3
온도 [°C]
몰 퍼센트 Cu

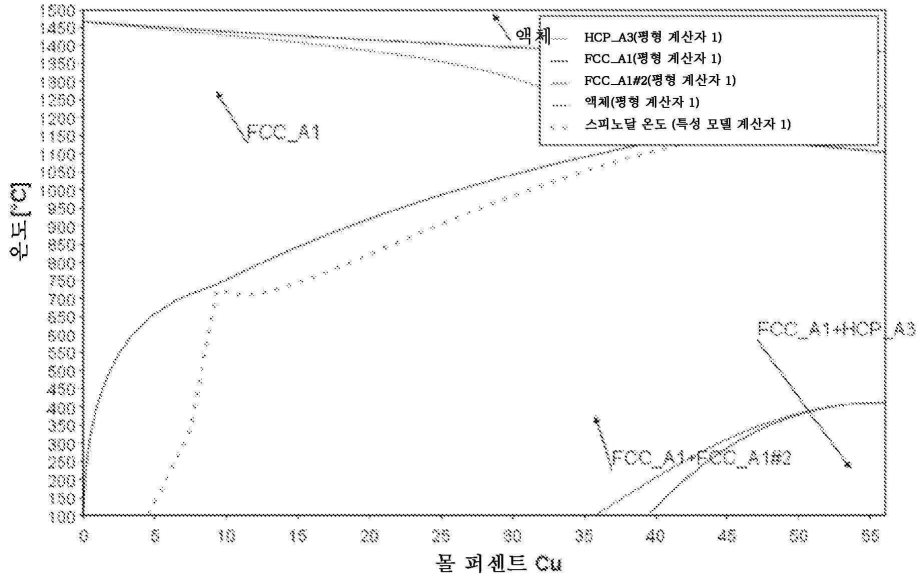
도면10a


액체
FCC_A1(평형 계산자 1)
FCC_A1#2(평형 계산자 1)
FCC_A1#3(평형 계산자 1)
스피노달 온도 (특성 모델 계산자 1)
FCC_A1
FCC_A1+FCC_A1#2
FCC_A1+FCC_A1#2
FCC_A1+FCC_A1#2+FCC_A1#3
FCC_A1#2+HCP_A3
온도 [°C]
몰 퍼센트 Cu

도면10b

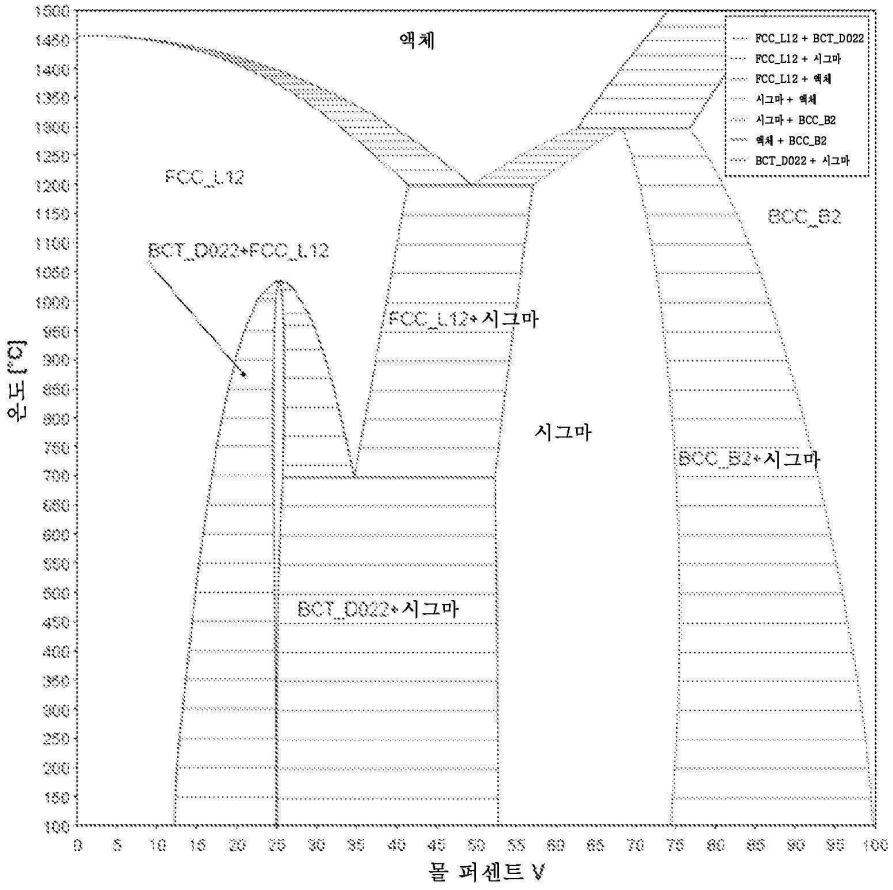

액체
FCC_A1(평형 계산자 1)
FCC_A1#2(평형 계산자 1)
액체(평형 계산자 1)
FCC_A1#3(평형 계산자 1)
스피노달 온도 (특성 모델 계산자 1)
FCC_A1
FCC_A1#2+HCP_A3
FCC_A1+FCC_A1#2
온도 [°C]
몰 퍼센트 Cu

도면10c

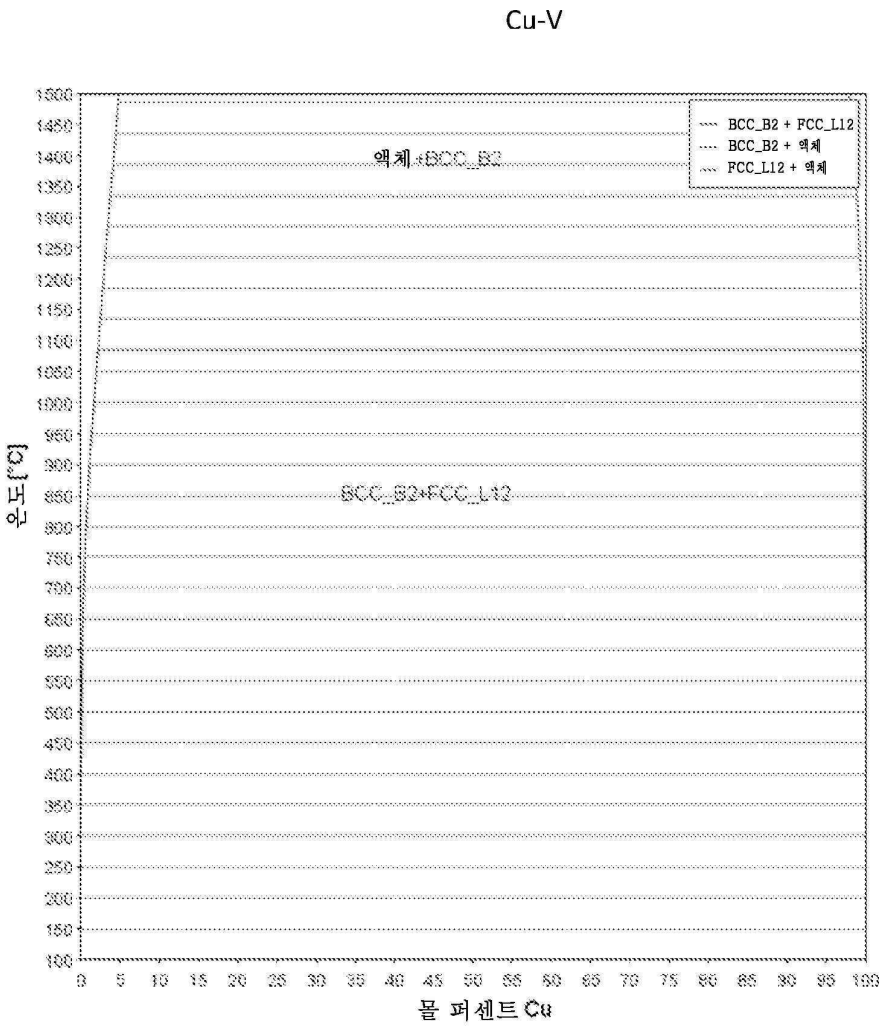


도면11a

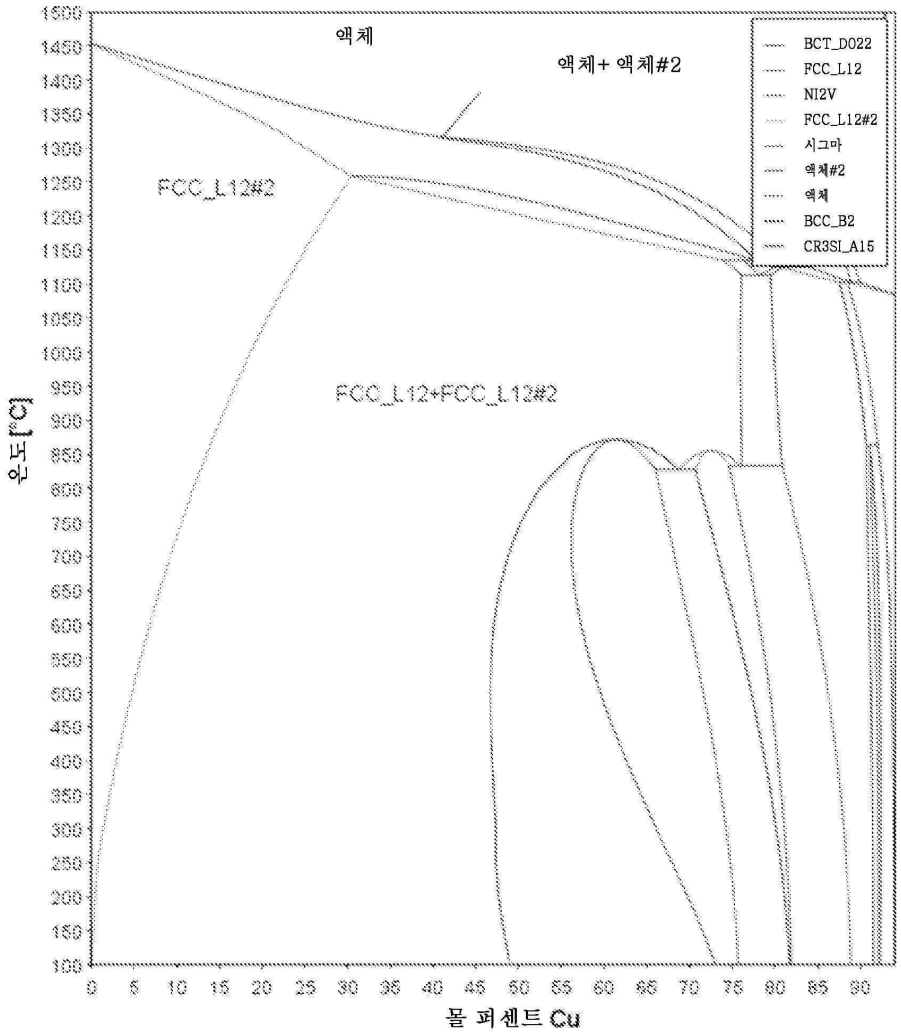
Ni-V



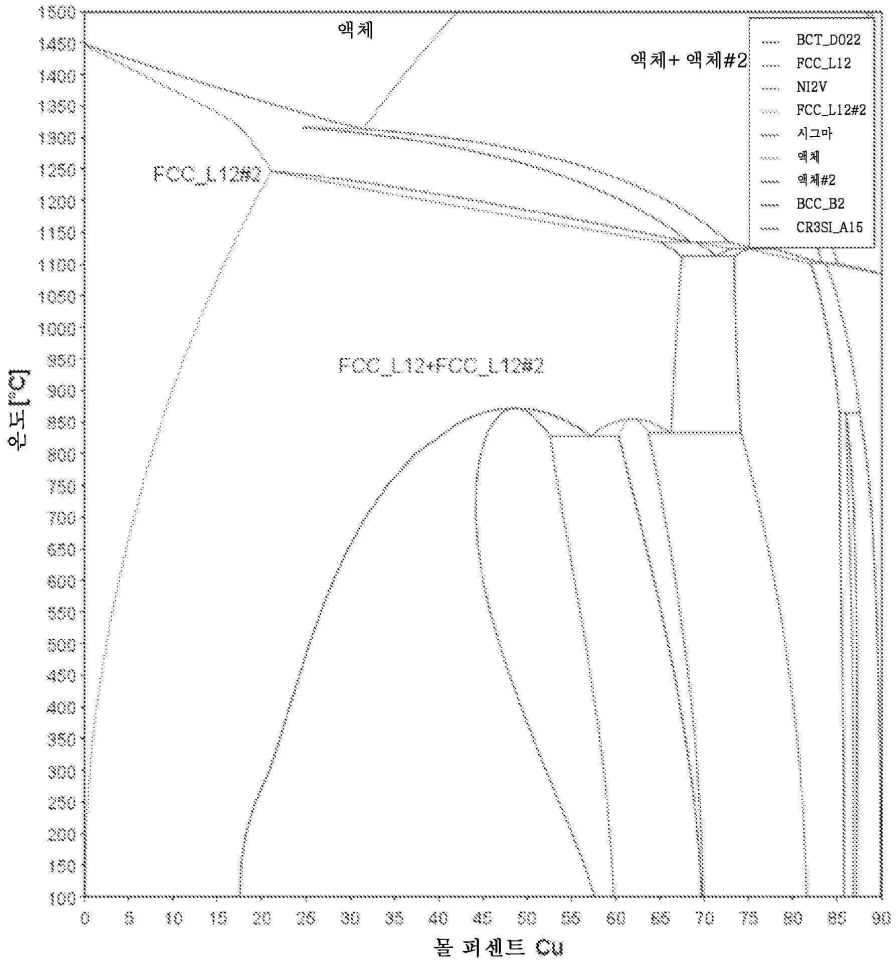
도면11b


Cu-V
BCC_B2 + FCC_L12
BCC_B2 + 액체
FCC_L12 + 액체
액체+BCC_B2
BCC_B2+FCC_L12
온도[°C]
몰 퍼센트 Cu

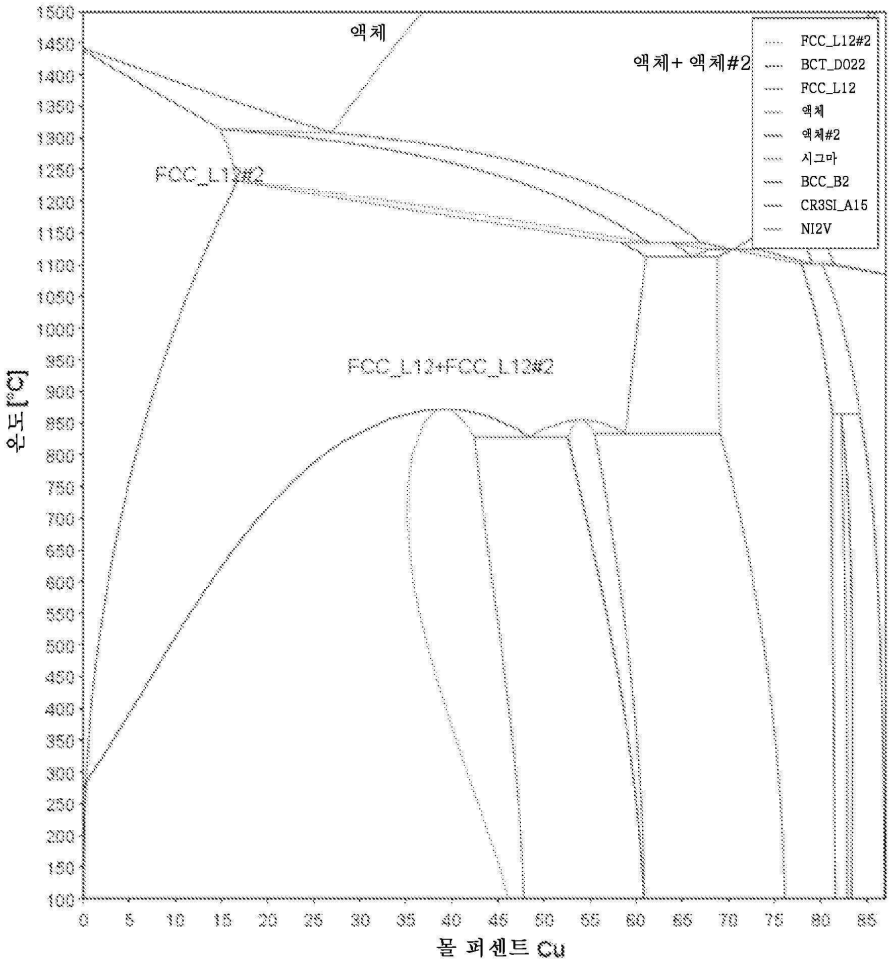
도면12a


액체
액체+ 액체#2
FCC_L12#2
FCC_L12+FCC_L12#2
BCT_D022
FCC_L12
NI2V
FCC_L12#2
시그마
액체#2
액체
BCC_B2
CR3SI_A15
온도[°C]
몰 퍼센트 Cu

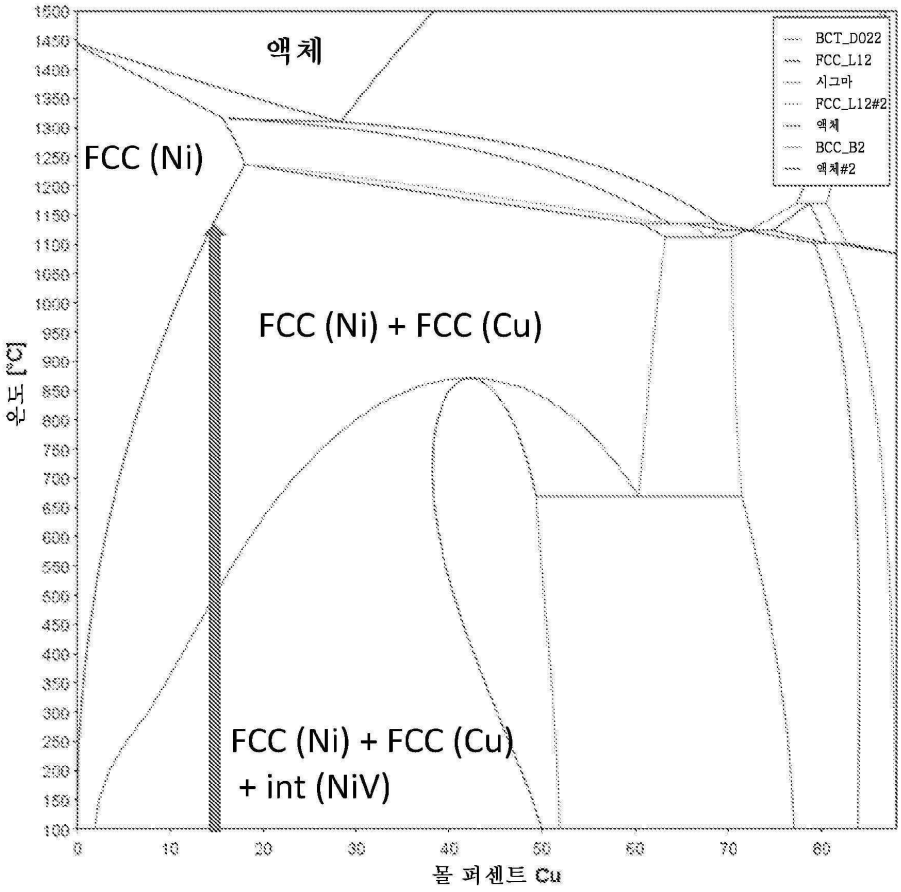
도면12b


액체
액체+ 액체#2
FCC_L12#2
FCC_L12+FCC_L12#2
BCT_D022
FCC_L12
NI2V
FCC_L12#2
시그마
액체
액체#2
BCC_B2
CR3SI_A15
온도[C]
몰 퍼센트 Cu

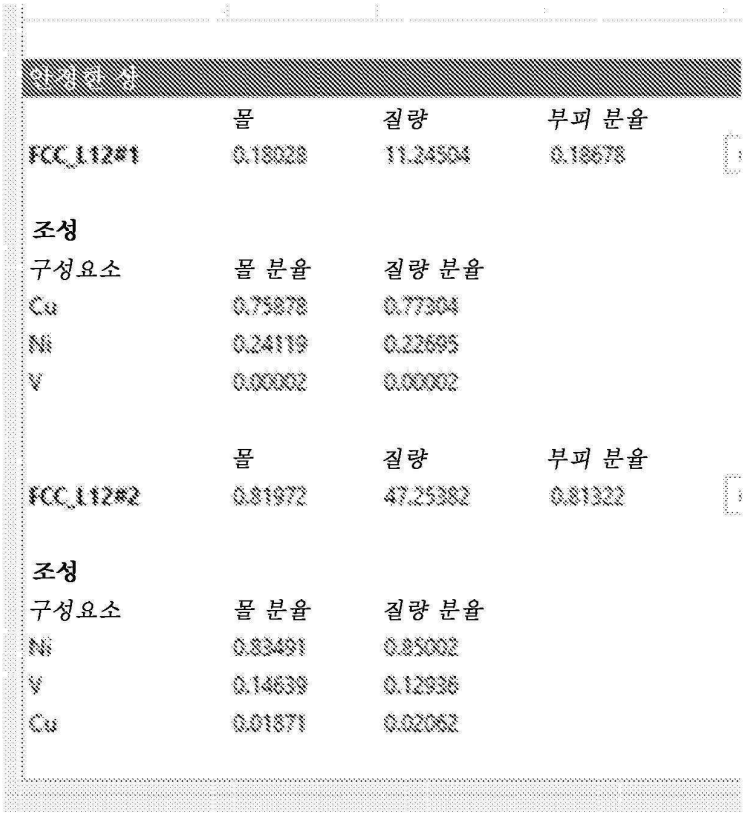
도면12c


액체
액체+ 액체#2
FCC_L12#2
FCC_L12+FCC_L12#2
FCC_L12#2
BCT_D022
FCC_L12
액체
액체#2
시그마
BCC_B2
CR3SI_A15
NI2V
온도[°C]
몰 퍼센트 Cu

도면12d

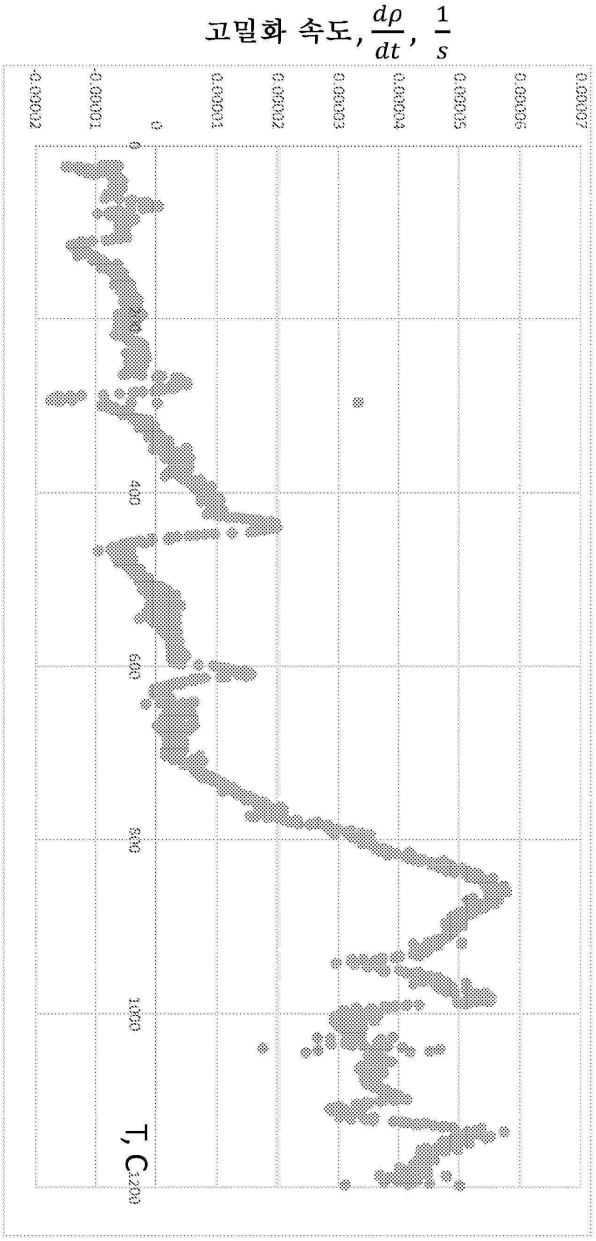

액체
FCC (Ni)
FCC (Ni) + FCC (Cu)
FCC (Ni) + FCC (Cu)
+ int (NiV)
BCT_D022
FCC_L12
시그마
FCC_L12#2
액체
BCC_B2
액체#2
온도 [°C]
몰 퍼센트 Cu

도면12e

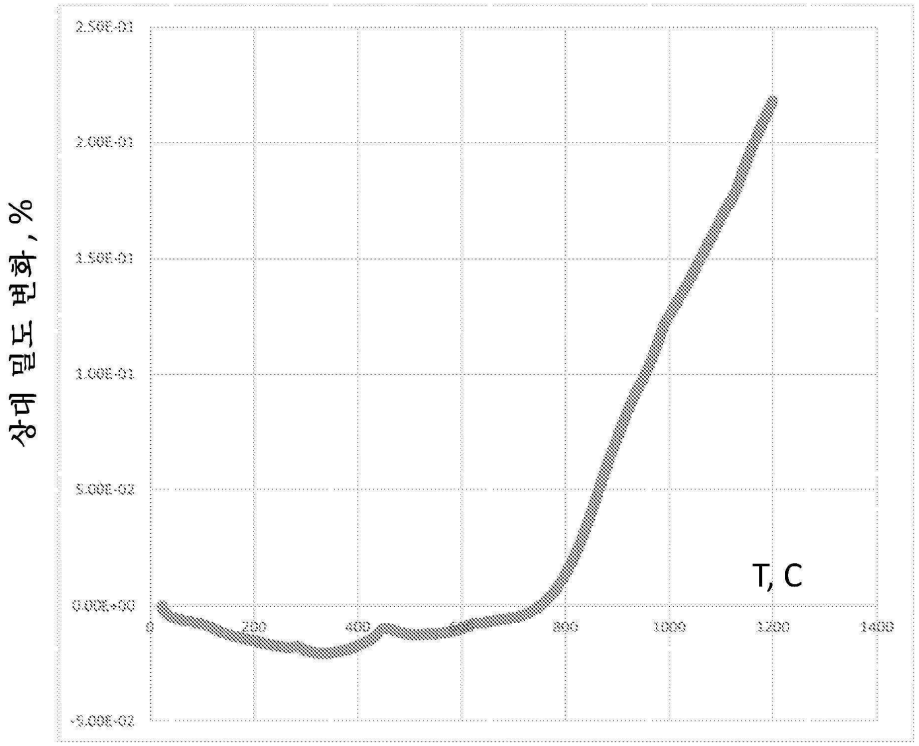


안정한 상			
	몰	질량	부피 분율
FCC_L12#1	0.18028	11.24504	0.18678
조성			
구성요소	몰 분율	질량 분율	
Cu	0.75878	0.77304	
Ni	0.24119	0.22695	
V	0.00002	0.00002	
	몰	질량	부피 분율
FCC_L12#2	0.81972	47.25382	0.81322
조성			
구성요소	몰 분율	질량 분율	
Ni	0.83491	0.85002	
V	0.14639	0.12936	
Cu	0.01871	0.02062	

도면12f


고밀화 속도, $\frac{d\rho}{dt}$, $\frac{1}{s}$
-0.00002
-0.00001
0
0.00001
0.00002
0.00003
0.00004
0.00005
0.00006
0.00007
0
400
600
800
1000
1200
T, C

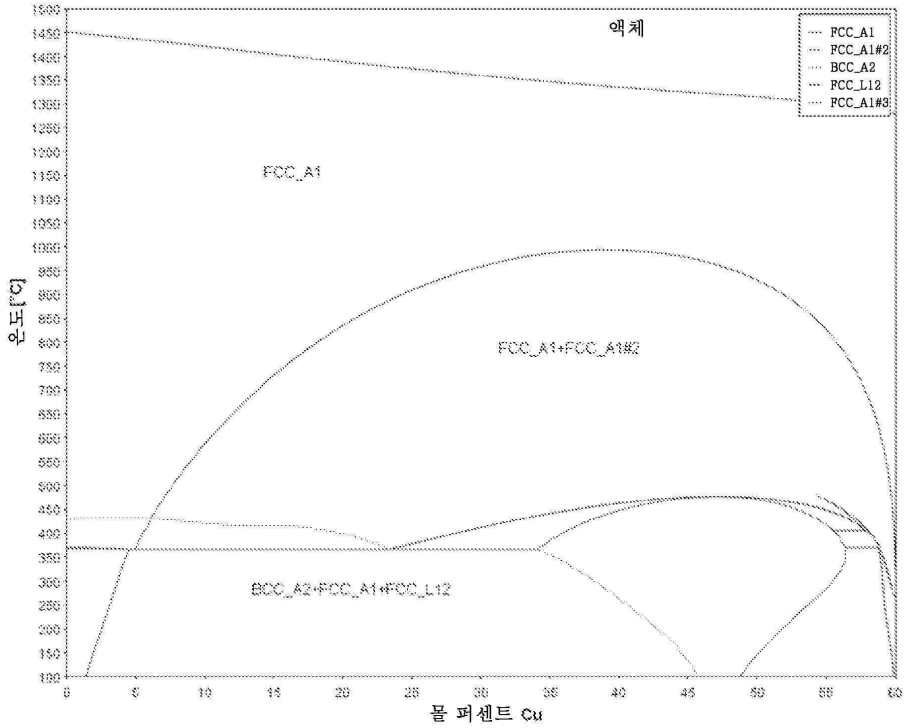
도면12g



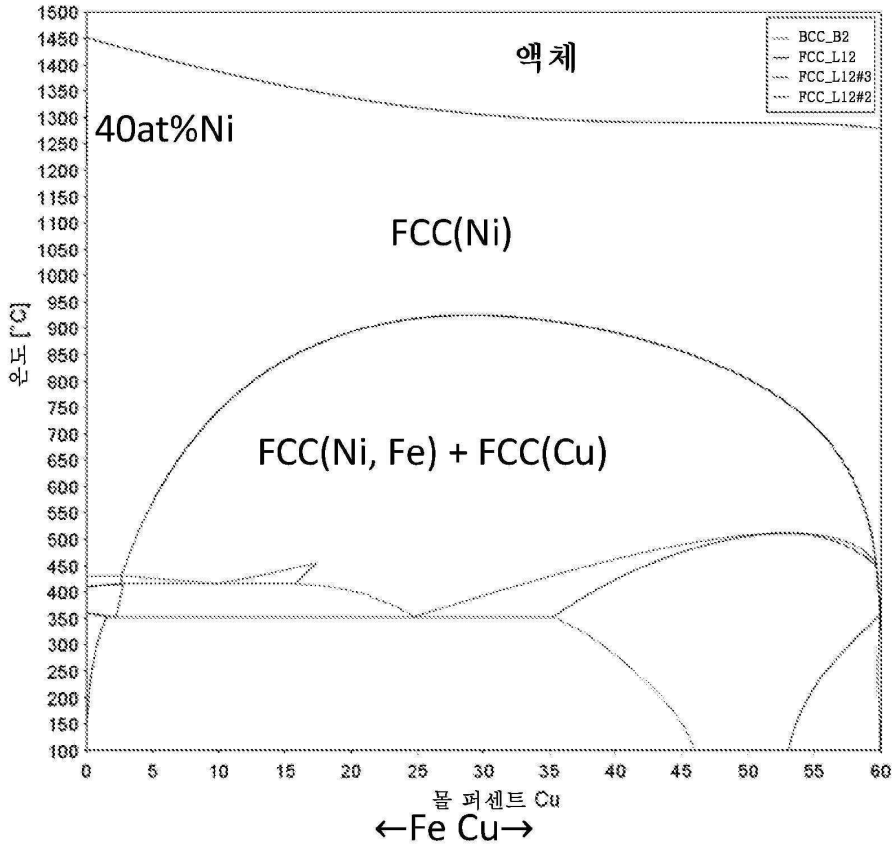
도면13

용질	D_0	Q		T 범위
Cu	1.5 x 10^-4	258.3		
		257		
		255.5		
	7.24 x 10^-5	250.1		850° 내지 1050°C
	2.7 x 10^-5	250.1		775-1050C
	5 x 10^-5	231.7		700--1000C
Fe	1 x 10-5	269.4		1200 내지 1400C
		252.9		
	4.05 x 10 ⁵	254.9	50:50 Ni-Fe 중	810 - 1110 °C
	4.8 x 10^-5	256.3		970.5°C 내지 1200°C
	8 x 10^-5	254.4		900 내지 1150C
	3.8 x 10^-5	255.4	50:50 Ni-Fe 중	1000 내지 1426C
Cr		272.6		
	1.1 x 10^-4	272-278		1100-1268 C
	1.9x 10^-4	277.6		
	2x 10^-4	270.6		
V		278.4		
	8.7 x 10^-5	272.7		800-1300
Ni	9.2 x 10^-5	276.5		540-920
		273.9		
		284		

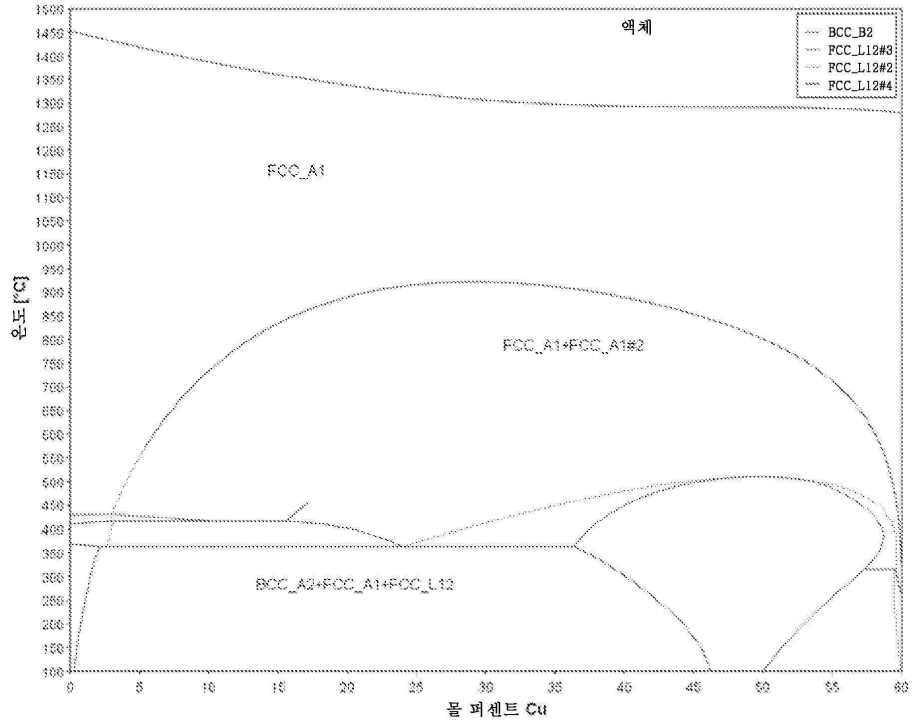
도면14a


액체
FCC_A1
FCC_A1+FCC_A1#2
BCC_A2+FCC_A1+FCC_L12
FCC_A1
FCC_A1#2
BCC_A2
FCC_L12
FCC_A1#3
온도 [C]
몰 퍼센트 Cu

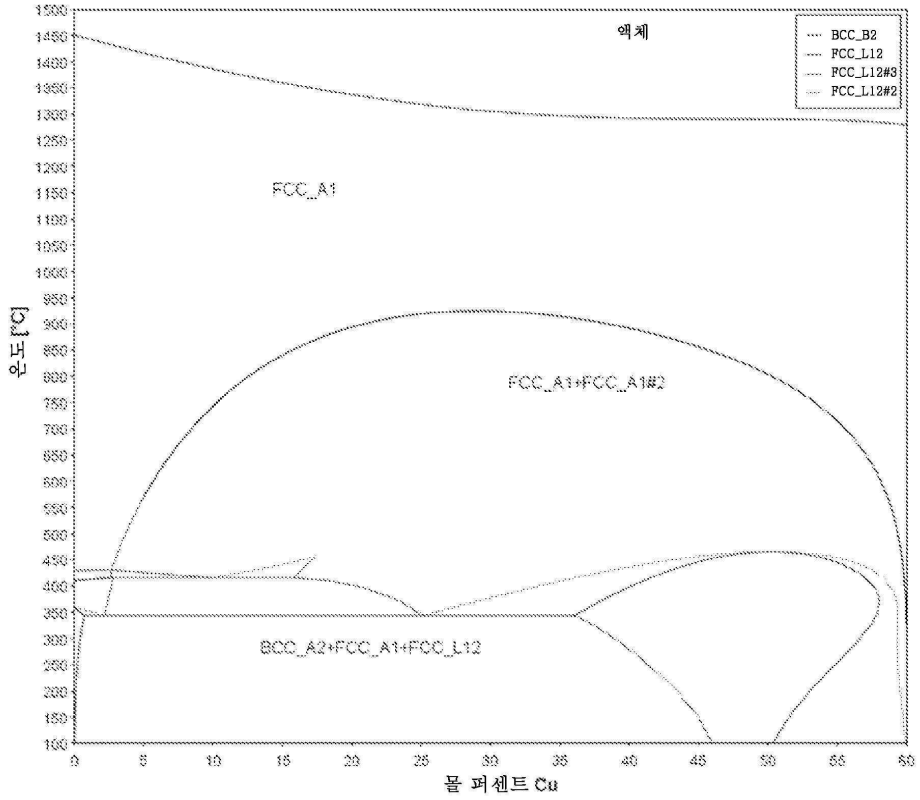
도면14b


액체
40at%Ni
FCC(Ni)
FCC(Ni, Fe) + FCC(Cu)
BCC_B2
FCC_L12
FCC_L12#3
FCC_L12#2
온도 [C]
몰 퍼센트 Cu
←Fe Cu→

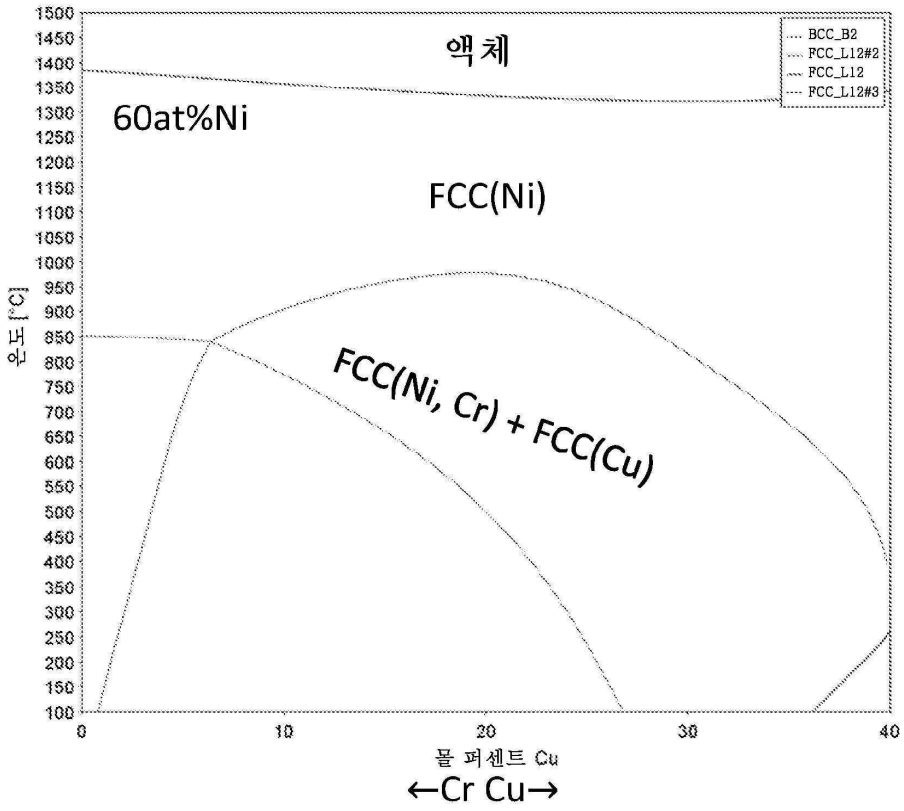
도면14c


액체
BCC_B2
FCC_L12#3
FCC_L12#2
FCC_L12#4
FCC_A1
FCC_A1+FCC_A1#2
BCC_A2+FCC_A1+FCC_L12
온도[°C]
몰 퍼센트 Cu

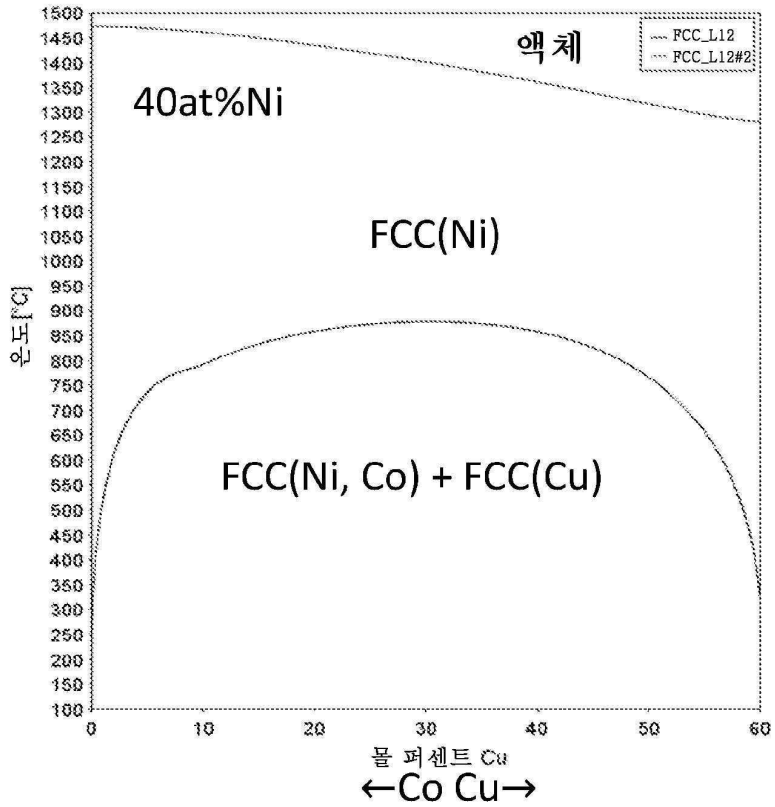
도면14d


액체
BCC_B2
FCC_L12
FCC_L12#3
FCC_L12#2
FCC_A1
FCC_A1+FCC_A1#2
BCC_A2+FCC_A1+FCC_L12
온도[°C]
몰 퍼센트 Cu

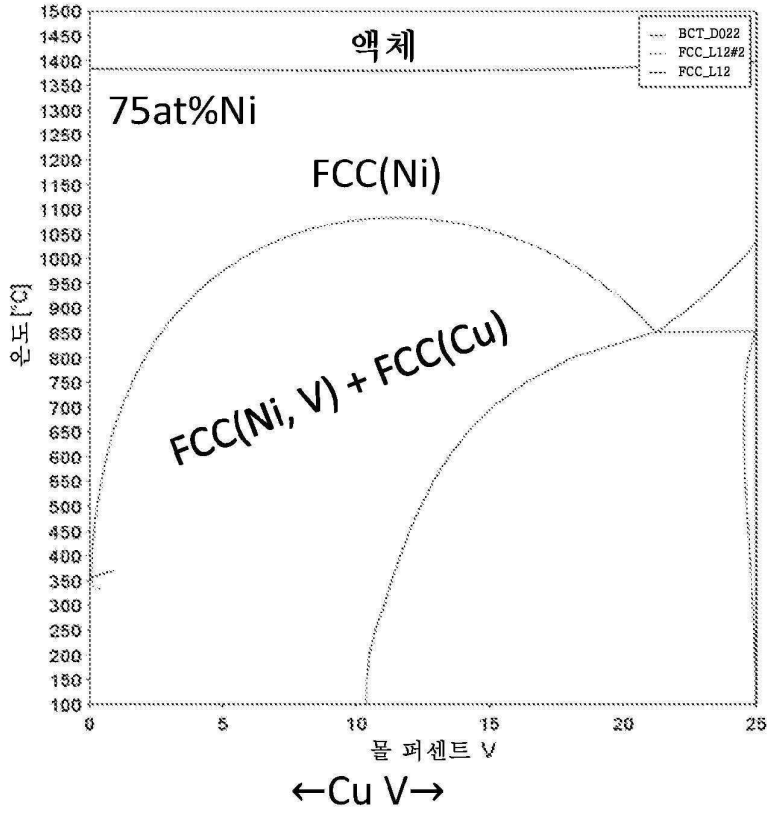
도면15


액체
60at%Ni
FCC(Ni)
FCC(Ni, Cr) + FCC(Cu)
BCC_B2
FCC_L12#2
FCC_L12
FCC_L12#3
온도 [°C]
몰 퍼센트 Cu
←Cr Cu→

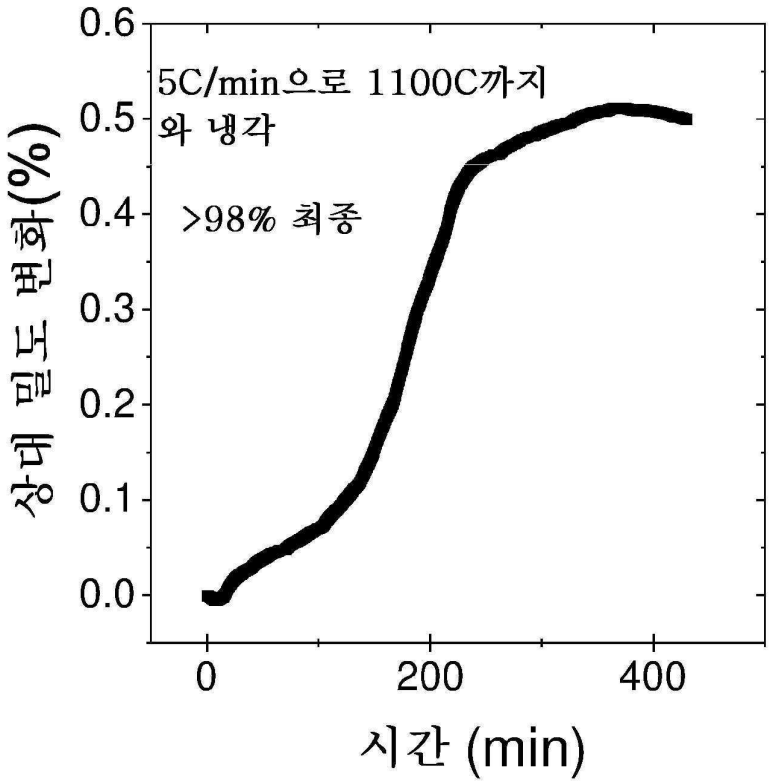
도면16


액체
40at%Ni
FCC(Ni)
FCC(Ni, Co) + FCC(Cu)
FCC_L12
FCC_L12#2
온도 [°C]
몰 퍼센트 Cu
←Co Cu→

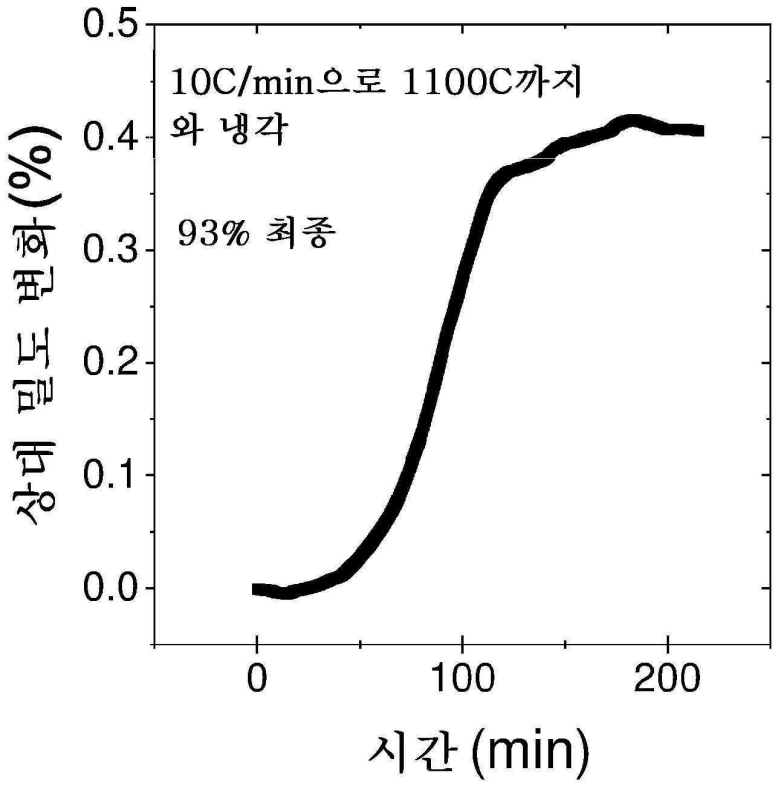
도면17


액체
75at%Ni
FCC(Ni)
FCC(Ni, V) + FCC(Cu)
BCT_D022
FCC_L12#2
FCC_L12
온도 [C]
몰 퍼센트 V
←Cu V→

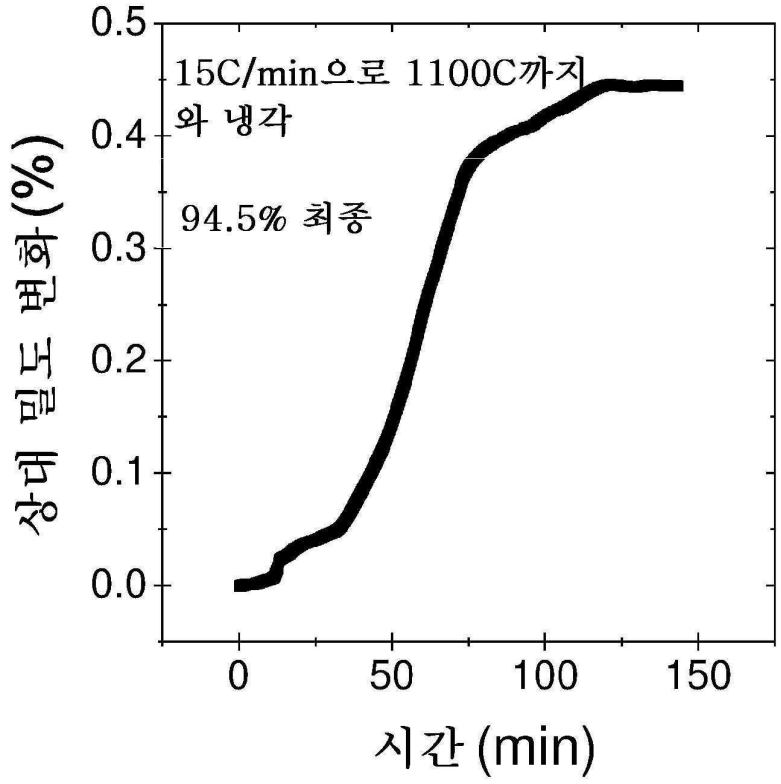
도면18a


5C/min으로 1100C까지
와 냉각
>98% 최종
상대 밀도 변화(%)
시간 (min)

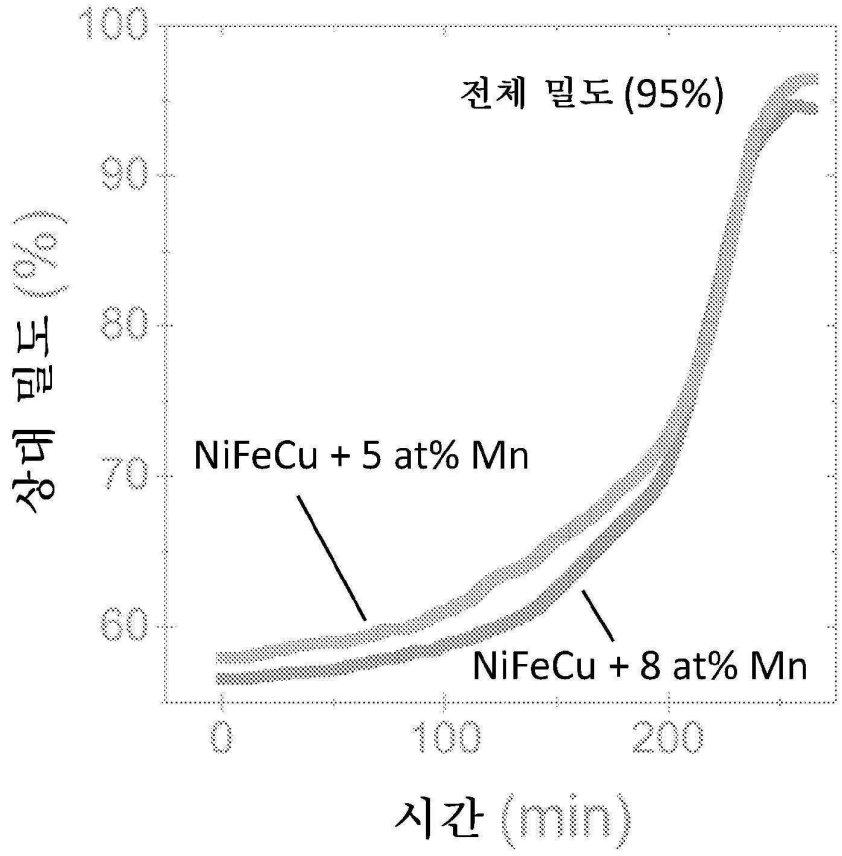
도면18b


10C/min으로 1100C까지
와 냉각
93% 최종
상대 밀도 변화(%)
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0.0
0
100
200
시간 (min)

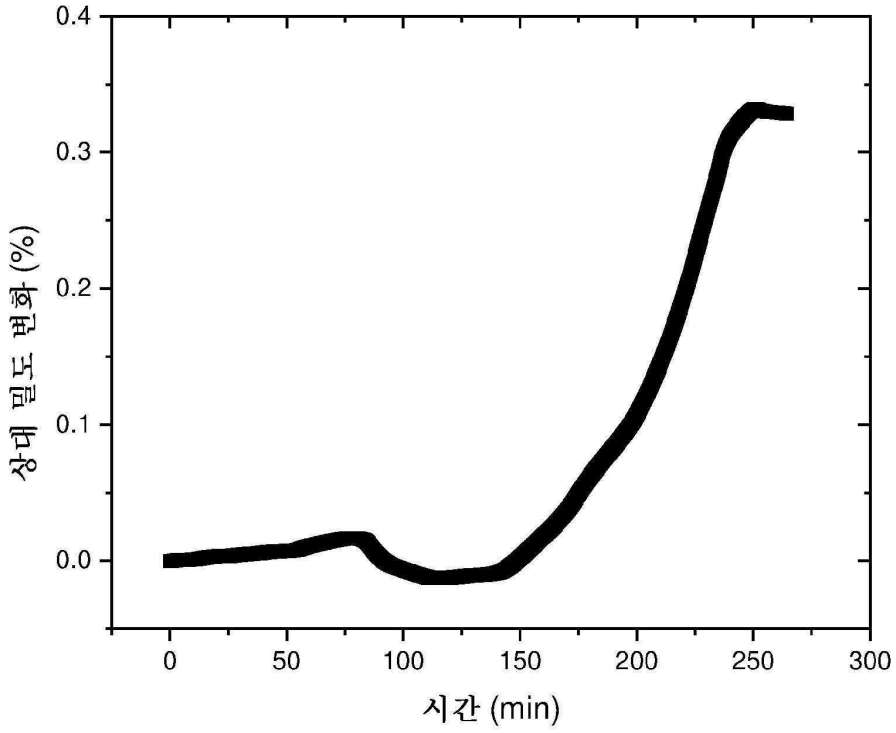
도면18c


15C/min으로 1100C까지
와 냉각
94.5% 최종
상대 밀도 변화(%)
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0.0
0
50
100
150
시간 (min)

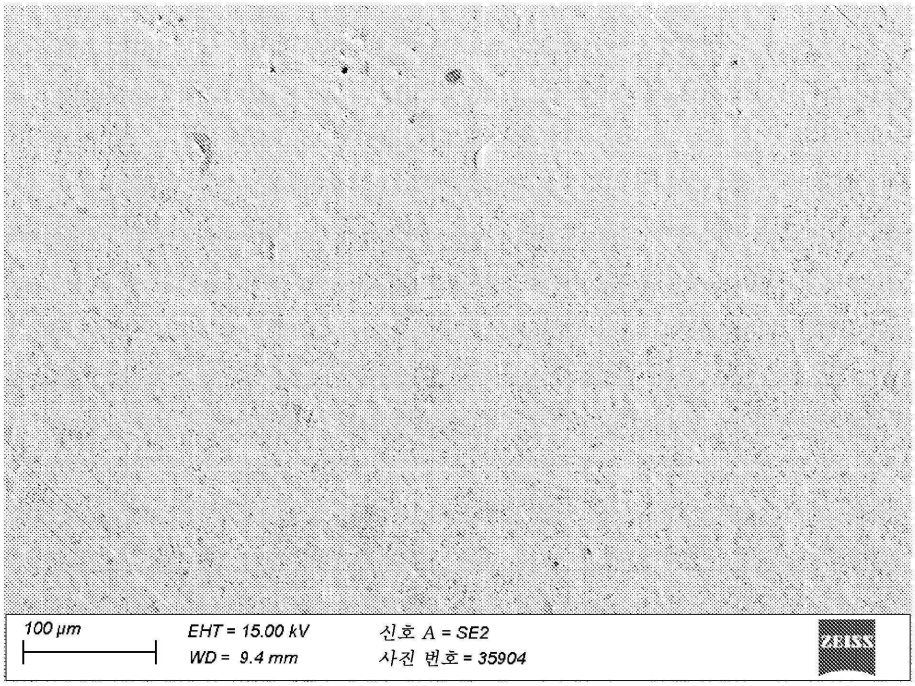
도면19


100
90
80
70
60
상대 밀도 (%)
전체 밀도 (95%)
NiFeCu + 5 at% Mn
NiFeCu + 8 at% Mn
0
100
200
시간 (min)

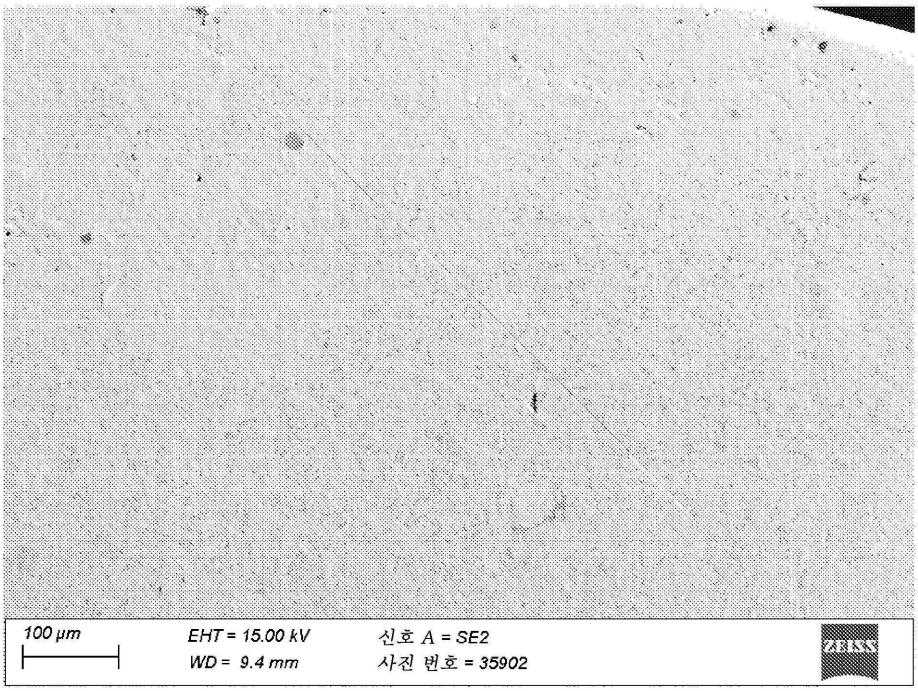
도면20


0.4
0.3
0.2
0.1
0.0
상대 밀도 변화 (%)
0
50
100
150
200
250
300
시간 (min)

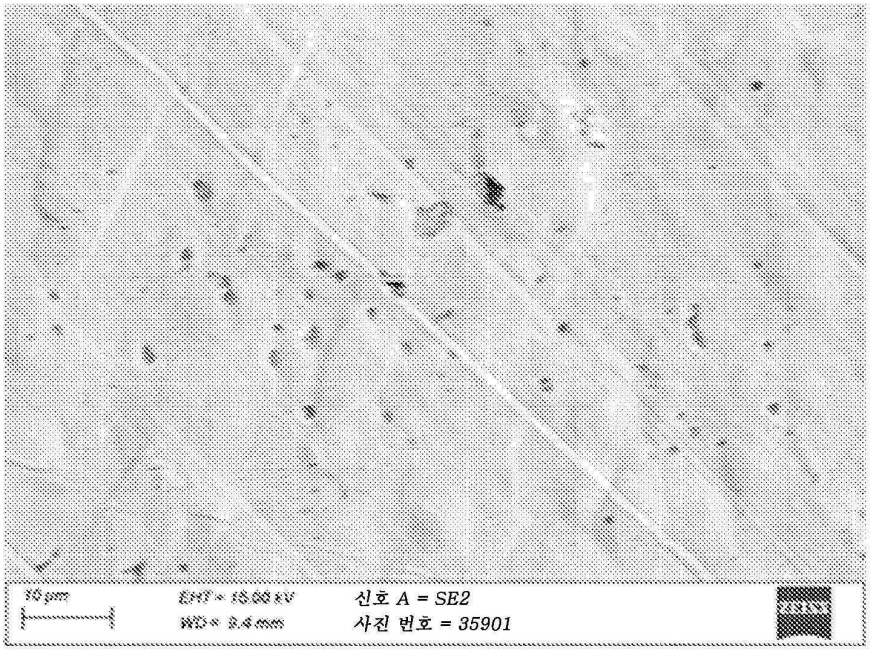
도면21


100 µm
EHT = 15.00 kV
WD = 9.4 mm
신호 A = SE2
사진 번호 = 35904
ZEISS

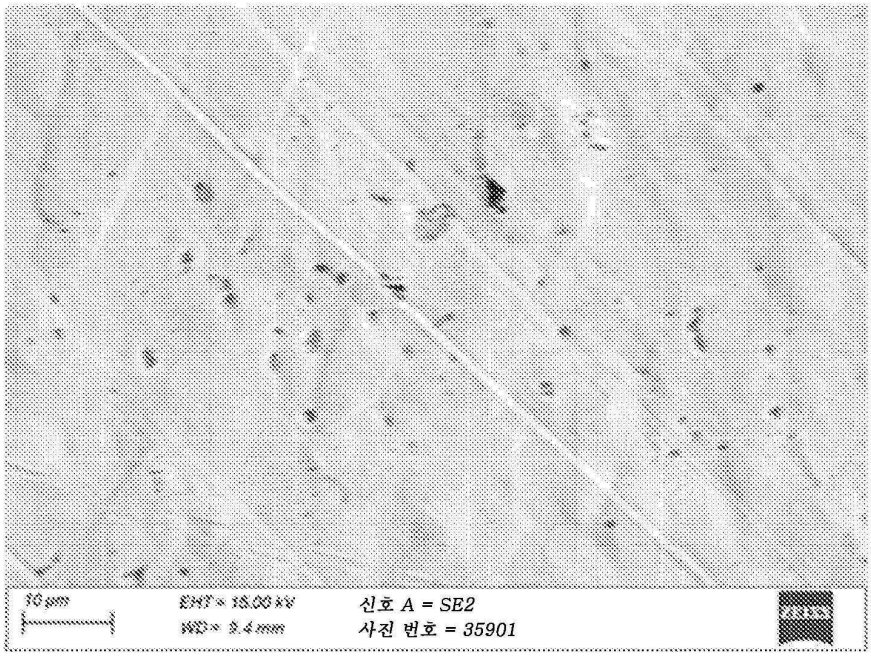
도면22


100 µm
EHT = 15.00 kV
WD = 9.4 mm
신호 A = SE2
사진 번호 = 35902
ZEISS

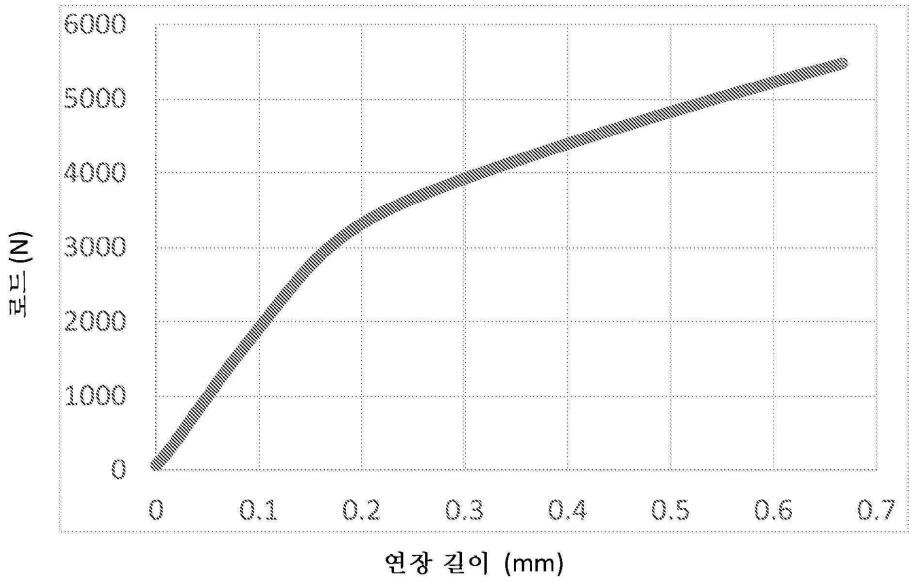
도면23


10 μm
EHT = 15.00 kV
WD = 9.4 mm
신호 A = SE2
사진 번호 = 35901

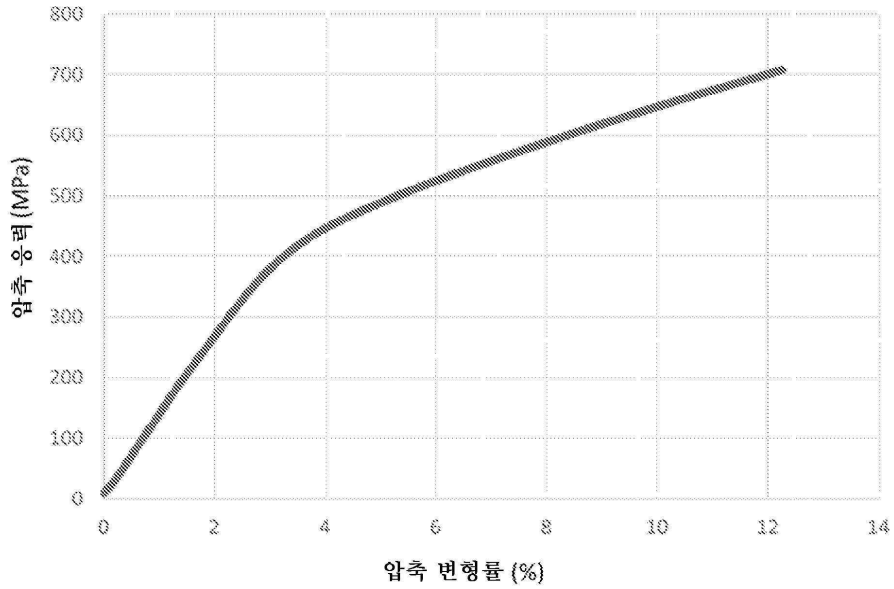
도면24


10 μm
EHT = 15.00 kV
WD = 9.4 mm
신호 A = SE2
사진 번호 = 35901

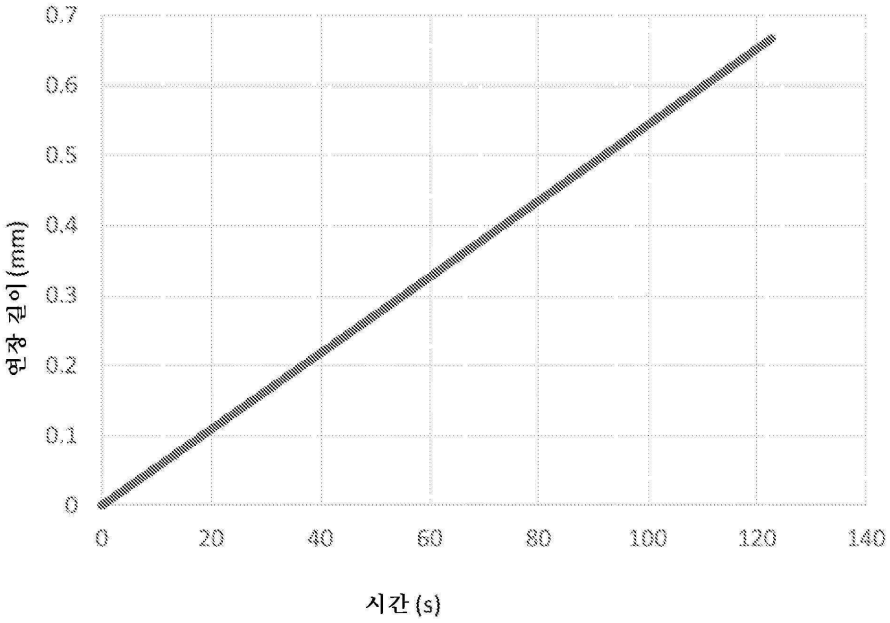
도면25


6000
5000
4000
3000
2000
1000
0
로드 (N)
0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
연장 길이 (mm)

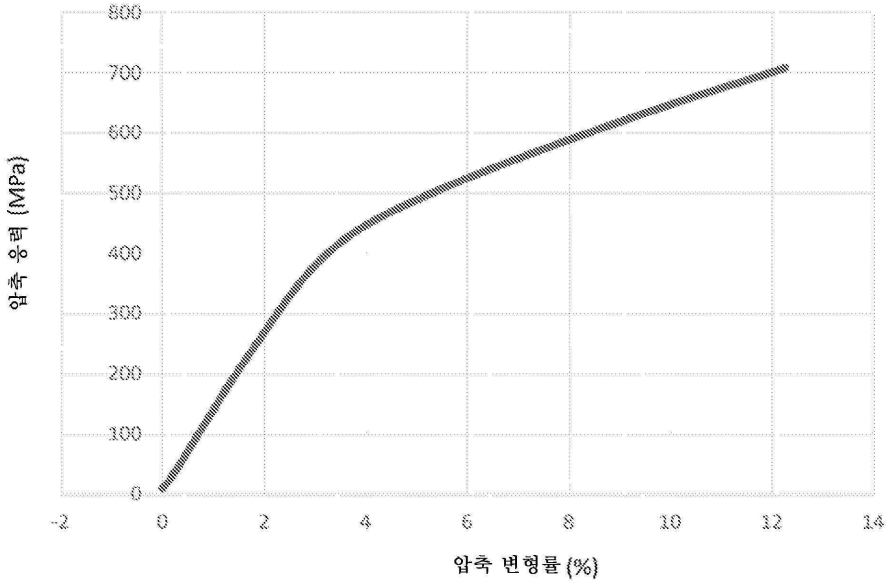
도면26


800
700
600
500
400
300
200
100
0
압축 응력 (MPa)
0
2
4
6
8
10
12
14
압축 변형률 (%)

도면27


0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
연장 길이 (mm)
0
20
40
60
80
100
120
140
시간 (s)

도면28


800
700
600
500
400
300
200
100
0
압축 응력 (MPa)
-2
0
2
4
6
8
10
12
14
압축 변형률 (%)