(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0001374
(43) 공개일자 2022년01월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C22C 30/00 (2006.01) *B22F 3/105* (2006.01)
B33Y 10/00 (2015.01) *B33Y 70/00* (2020.01)
C22C 38/58 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C22C 30/00 (2021.01)
B22F 10/00 (2021.08)
(21) 출원번호 10-2020-0079648
(22) 출원일자 2020년06월29일
심사청구일자 2020년06월29일

(71) 출원인
한국재료연구원
경상남도 창원시 성산구 창원대로 797 (상남동)
포항공과대학교 산학협력단
경상북도 포항시 남구 청암로 77 (지곡동)
(72) 발명자
최중호
경상남도 창원시 성산구 상남동
김경태
부산광역시 북구 화명동
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이원희

전체 청구항 수 : 총 15 항

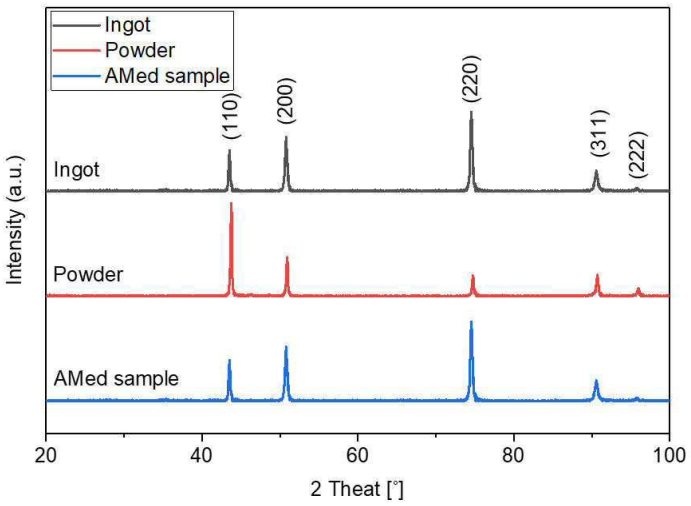
(54) 발명의 명칭 **고엔트로피 합금 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 탄소를 함유한 고강도의 고엔트로피 합금 및 이의 제조방법에 관한 발명으로, 본 발명의 일 측면에서 Co, Cr, Fe, Mn 및 Ni을 포함하는 고엔트로피 합금으로서, C를 0.3 내지 2.0 at% 포함하는 것을 특징으로 하는 고엔트로피 합금을 제공하고, 본 발명의 다른 일 측면에서 Co, Cr, Fe, Mn 및 Ni을 포함하고, C를 0.3 내지 2.0 at% 포함하는 합금 분말을 제조하는 단계; 및 상기 제조된 분말을 레이저 성형하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 고엔트로피 합금 제조방법을 제공한다.

본 발명에 따르면, Co, Cr, Fe, Mn 및 Ni의 5원계 고엔트로피 합금에 C를 포함하여, 우수한 인장강도 및 합리적인 연신율을 갖는 고엔트로피 합금을 제조할 수 있다. 또한, 상기 조성의 고엔트로피 합금을 3D 프린팅에 사용될 수 있는 분말 형상으로 제공하여, 고강도 물성을 갖는 복잡한 형상의 구조물을 형성할 수 있는 효과가 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
B33Y 10/00 (2013.01)
B33Y 70/00 (2013.01)
C22C 38/58 (2013.01)
(72) 발명자
양상선
경상남도 창원시 성산구 대암로 253
유지훈
부산광역시 동래구 명륜동, 명륜쌍용예가
김형섭
경상북도 포항시 남구 지곡로 155 9동 703호(교수아파트)
박정민
경상북도 포항시 남구 청암로 77, 10동 311호(지곡동,포항공과대학교) 남자기숙사

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 PNK7040
과제번호 PNK7040
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 국가과학기술연구회
연구사업명 재료연구소 운영비지원사업
연구과제명 금속 3D 프린팅용 분말소재 및 부품제조 공정 기반 기술 개발(5/5)
기 여 율 50/100
과제수행기관명 한국기계연구원 부설 재료 연구소
연구기간 2020.01.01 ~ 2020.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711104101
과제번호 2016M3DD1A1023384
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 미래소재디스커버리지원
연구과제명 Multi-Physics Full-Scale 통합형 모델링 기반 극한환경용 다기능 고엔트로피합금 창제
기 여 율 50/100
과제수행기관명 포항공과대학교
연구기간 2020.01.01 ~ 2020.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

Co, Cr, Fe, Mn 및 Ni을 포함하는 고엔트로피 합금으로서, C를 0.3 내지 2.0at% 포함하는 것을 특징으로 하는 고엔트로피 합금.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 합금은 분말형상인 것을 특징으로 하는 고엔트로피 합금.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 합금은 Co: 5 내지 35 at%, Cr: 5 내지 35 at%, Fe: 5 내지 35 at%, Mn: 5 내지 35 at%, Ni: 5 내지 35 at% 를 포함하는 것을 특징으로 하는 고엔트로피 합금.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 합금은 C를 0.6 내지 1.5 at% 포함하는 것을 특징으로 하는 고엔트로피 합금.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 합금은 C를 0.8 내지 1.2 at% 포함하는 것을 특징으로 하는 고엔트로피 합금.

청구항 6

제 2항에 있어서,

상기 합금 분말은 3D 프린트용인 것을 특징으로 하는 고엔트로피 합금.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 합금은 제 1항의 조성을 갖는 금속 분말을 레이저 성형하여 제조되는 것을 특징으로 하는 고엔트로피 합금.

청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 합금은 인장강도가 600 내지 1200 MPa 인 것을 특징으로 하는 고엔트로피 합금.

청구항 9

제 1항에 있어서,

상기 합금은 연신율이 20 내지 40%인 것을 특징으로 하는 고엔트로피 합금.

청구항 10

제 1항에 있어서,

상기 합금은 20 내지 50 ㎛의 그레인 사이즈를 갖는 것을 특징으로 하는 고엔트로피 합금.

청구항 11

제 1항에 있어서,

상기 합금은 셀 조직의 경계에 크기 10 내지 100 nm 인 카바이드상이 분포되어 있는 것을 특징으로 하는 고엔트로피 합금.

청구항 12

Co, Cr, Fe, Mn 및 Ni을 포함하고, C를 0.3 내지 2.0 at% 포함하는 합금 분말을 제조하는 단계; 및

상기 제조된 분말을 레이저 성형하는 단계;

를 포함하는 것을 특징으로 하는 고엔트로피 합금 제조방법.

청구항 13

제 12항에 있어서,

상기 합금 분말은 Co: 5 내지 35 at%, Cr: 5 내지 35 at%, Fe: 5 내지 35 at%, Mn: 5 내지 35 at%, Ni: 5 내지 35 at%를 포함하는 것을 특징으로 하는 고엔트로피 합금 제조방법.

청구항 14

제 12항에 있어서,

상기 합금 분말은 C를 0.6 내지 1.5 at% 포함하는 것을 특징으로 하는 고엔트로피 합금 제조방법.

청구항 15

제 12항에 있어서,

상기 레이저 성형은 선택적 레이저 용융(SLM) 방식으로 수행되는 것을 특징으로 하는 고엔트로피 합금 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 탄소를 함유한 고강도 고엔트로피 합금 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 고엔트로피 합금은 기존 상용합금시스템의 단일 주 원소 중심의 합금과 달리 다수의 금속 원소가 유사한 분율로 구성되어 다수의 원소가 주요 원소로 작용하는 합금 시스템이다. 2004년 High Entropy Alloy(HEA)의 이름으로 학계에 처음 발표되었다.

[0004] 기존의 다원소 금속 합금의 경우, 합금 원소의 수와 양이 증가할수록 재료의 기계적 성질을 취약하게 하는 금속간 화합물을 형성한다.

[0005] 반면, 고엔트로피 합금(HEA)은 합금 내 다수의 원소가 유사한 원자 분율을 가져 주요 원소로 작용하여 높은 혼합 엔트로피가 유발된다. 따라서 금속간 화합물(Intermetallic compound) 혹은 중간상(Intermediate phase)를 형성하지 않고, 안정한 면심입방정(FCC) 또는 체심입방정(BCC) 계열의 단상의 고용체를 형성한다.

[0006] 즉, 여러 원소의 혼합에 의한 혼합 엔트로피(Configuration entropy)의 증가가 커서 전체 자유에너지를 감소시켜, 여러 합금 원소가 혼합된 고용체를 형성한다.

[0008] 이러한 고엔트로피 합금은 우수한 기계적 물성을 가져 금속 분야 신소재로 주목 받고 있으며, 최근 극저온 등의 극한의 환경에서 우수한 물성을 나타내는 사실이 알려져 응용 분야에서 연구가 이어지고 있다. 또한 고엔트로피 합금의 강도 향상 등 물성을 더욱 개선하기 위한 연구 개발도 지속적으로 수행되고 있다.

[0009] 고엔트로피 합금 관련 선행문헌으로 특허문헌 1(대한민국 공개특허공보 제10-2020-0030892호)은 고용강화 효과를 확보하여 강도를 향상시킨 고엔트로피 합금에 관한 것으로, Ⅰ: 10 ~ 12 at%, Co: 26 ~ 28 at%, Cr: 45 ~ 47 at%, Ni: 15 ~ 17 at% 및 불가피한 불순물을 포함한 조성의 합금을 개시한다.

[0011] FCC계열의 HEA의 일종인 칸토 합금(CoCrFeMnNi)은 연성이 우수한 것에 비해 인장강도, 항복강도가 충분히 높지 않은 기계적 물성을 갖는 단점이 있다.

[0012] 이에 본 발명에서는, 이와 같은 Co,Cr,Fe,Mn,Ni를 주요 원소로 하는 5원계 고엔트로피 합금의 기계적 물성을 개선하고 고엔트로피 합금의 활용도를 높이기 위해, 탄소를 함유한 합금 조성 및 합금화 공정을 연구하여 본 발명에 이르게 되었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0014] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허공보 제10-2020-0030892호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0015] 본 발명은 탄소를 함유한 고강도 고엔트로피 합금 및 이의 제조방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0017] 상기 목적을 달성하기 위하여,

[0018] 본 발명의 일 측면에서는,

[0019] Co, Cr, Fe, Mn 및 Ni을 포함하는 고엔트로피 합금으로서, C를 0.3 내지 2.0at% 포함하는 것을 특징으로 하는 고엔트로피 합금을 제공하고,

[0021] 본 발명의 다른 일 측면에서는,

[0022] Co, Cr, Fe, Mn 및 Ni을 포함하고, C를 0.3 내지 2.0 at% 포함하는 합금 분말을 제조하는 단계; 및

[0023] 상기 제조된 분말을 레이저 성형하는 단계;

[0024] 를 포함하는 것을 특징으로 하는 고엔트로피 합금 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0026] 본 발명에 따르면, Co, Cr, Fe, Mn 및 Ni의 5원계 고엔트로피 합금에 C를 포함하여, 우수한 인장강도 및 합리적인 연신율을 갖는 고엔트로피 합금을 제조할 수 있다.

[0027] 또한, 상기 조성의 고엔트로피 합금을 3D 프린팅에 사용될 수 있는 분말 형상으로 제공하여, 고엔트로피 합금의 이용성 및 가공성을 향상시키고, 3D프린팅 하는 경우 고강도 물성을 갖는 정밀도 높은 복잡한 형상의 구조물을 형성할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0029] 도 1은 본 발명의 실시예 1 합금의 XRD 이미지이다.

도 2는 본 발명의 실시예 1 내지 3 및 비교예 2 합금의 미세 조직을 관찰한 EBSD 이미지이다.

도 3은 실시예 1 내지 3 및 비교예 1의 탄소 함량에 따른 결정립 크기(grain size) 변화 그래프이다.

도 4는 본 발명의 실시예 1 합금의 석출물을 주사 투과전자현미경(STEM)으로 관찰한 이미지이다.

도 5는 본 발명의 실시예 1 합금의 석출물의 성분을 분석한 3차원 원자 탐침 단층촬영 (APT) 이미지이다.

도 6은 본 발명의 실시예 1 합금의 셀 구조를 투과전자현미경(TEM)으로 관찰한 이미지이다.

도 7은 실시예 1 내지 3 및 비교예 1에 따른 합금 시편의 strain-stress 그래프이다.

도 8은 실시예 1 내지 3 및 비교예 1의 탄소 함량에 따른 인장 강도 변화 그래프이다.

도 9는 실시예 1 내지 3 및 비교예 1의 탄소 함량에 따른 연신율 변화 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 본 발명은 여러 변경을 가할 수 있으며 이에 따라 다양한 실시예가 나올 수 있는 바, 특정 실시예를 하단에 제시하고 상세하게 설명하고자 한다.

[0031] 또한 특별히 정의가 되지 않은 본 명세서의 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술분야의 통상적인 지식을 가진 자 모두에게 이해가 가능한 의미로 사용할 수 있을 것이다.

[0032] 그러나 이는 본 발명은 하단에 기술될 특정한 실시예에만 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0033] 따라서 본 명세서에 기재된 실시예와 다른 균등물과 변형 예들이 있을 수 있으며, 본 명세서에서 제시하는 실시예는 가장 바람직한 실시예 일 뿐이다.

[0035] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0037] Co, Cr, Fe, Mn, Ni 원소들을 동일 분율로 구성한, $Ni_{20}Co_{20}Fe_{20}Mn_{20}Cr_{20}$ 조성의 합금(칸토 합금, Cantor alloy)은 우수한 파괴인성, 극저온 특성, 높은 탄도 저항을 갖는 등 일 측면에서 기계적 성능이 우수하나, 연성에 비해 강도가 떨어지는 문제점을 보인다.

[0038] 본 발명은, 상기 동일 또는 유사한 분율의 5원소계 고엔트로피 합금에 C를 첨가하여 고엔트로피 합금의 기계적 물성을 개선하고자 한다. 구체적으로, 탄소를 함유한 합금 조성, 분말 형상 레이저 소결을 이용한 합금화 공정을 통해 강도를 향상시키고 합리적인 연성을 갖는 고강도 고엔트로피 합금을 제공한다.

[0040] 본 발명의 일 측면에서,

[0041] Co, Cr, Fe, Mn 및 Ni을 포함하는 고엔트로피 합금으로서, C를 0.3 내지 2.0at% 포함하는 것을 특징으로 하는 고엔트로피 합금을 제공한다.

[0042] 이하의 기재에서 특별한 언급이 없는 한 조성범위의 단위로 기재되는 %는 at%를 의미한다.

[0044] 본 발명의 고엔트로피 합금에서, Co, Cr, Fe, Mn, Ni는 합금을 구성하는 주요 원소(기본 성분계)이며, C는 결정 격자 내의 공간에 침입하는 침입형 고용원소(interstitial element)이다.

[0045] Fe, Ni, Mn, Co 및 Cr은 4주기 전이원소 그룹이며, 원자간 크기가 10% 이하로 유사하고, 가까운 혼합열 관계를 가지므로 고용체를 이루기 적합한 원소이다. 구체적으로, 상기 Fe, Mn 및 Ni는 면심 입방(FCC) 고용체를 촉진하는 원소이며, Co는 조직의 미세화, Cr는 내식성을 향상시킨다.

[0046] C는 금속 원자에 비하여 크기가 작기 때문에 침입형으로 고용될 수 있고, 고용되면 금속의 본래 물성에 영향을 미친다. 구체적으로, C를 첨가하면 고용 강화, 석출 강화 등으로 인해 합금의 기계적 강도가 개선될 수 있다.

[0048] 상기 합금은 C를 0.3 내지 2.0 at% 포함한다.

[0049] C의 함량이 0.3 at% 보다 적으면, C 첨가에 따른 강화 효과가 작아서 최종 고엔트로피 합금의 강도 특성이 개선되지 않는 문제가 있다. 반면, C의 함량이 2.0 at% 보다 많으면, 과도한 C 첨가에 따라 강도 측면에서 불리한 결정 방위를 갖는 (Taylor factor 측정값 저하) 결정립들이 주로 형성되어 탄화물에 의한 강화 효과가 현저히 상쇄되는 문제가 있다.

[0051] 상기 합금은 Co: 5 내지 35 at%, Cr: 5 내지 35 at%, Fe: 5 내지 35 at%, Mn: 5 내지 35 at%, Ni: 5 내지 35 at%를 포함할 수 있다.

[0053] 상기 Fe 함량이 5 내지 35 at% 이면, 혼합에 의한 배열 엔트로피를 극대화하고, 기지가 FCC 특성을 갖도록 할 수 있다.

[0054] 상기 Ni 함량이 5 내지 35 at% 이면, 혼합에 의한 배열 엔트로피를 극대화하고, 기지가 FCC 특성을 갖도록 할 수 있다.

[0055] 상기 Mn 함량이 5 내지 35 at% 이면, 혼합에 의한 배열 엔트로피를 극대화하고, 기지가 FCC 특성을 갖도록 할 수 있다.

[0056] 상기 Co 함량이 5 내지 35 at% 이면, 혼합에 의한 배열 엔트로피를 극대화하고, 조직을 미세화 할 수 있고, 상기 Cr 함량이 5 내지 35 at% 이면, 혼합에 의한 배열 엔트로피를 극대화하고, 내식성을 최적화할 수 있다.

[0058] 바람직하게는 상기 합금은 C를 0.6 내지 1.5 at% 포함할 수 있다.

[0059] 상기 C의 함량이 0.6 at% 미만인 경우에는 C 첨가에 따른 강화 효과가 작아 최종 고엔트로피 합금의 강도 특성이 크게 개선되지 않는 문제점이 있고, 반면, 1.5 at% 초과인 경우에는 강도 측면에서 불리한 결정 방위를 갖는 (Taylor factor 측정값 저하) 결정립들이 주로 형성되어 탄화물에 의한 강화 효과가 상쇄되는 문제점이 있다. 더 바람직하게는, 상기 합금은 C를 0.7 내지 1.3 at% 포함할 수 있다.

[0060] 더욱 바람직하게는, 상기 합금은 C를 0.8 내지 1.2 at% 포함할 수 있다. 상기 C의 함량이 0.8 at% 미만인 경우에는 C 첨가에 따른 강화 효과가 현저하지 않아 최종 고엔트로피 합금의 강도 특성이 우수하게 개선되지 않는 문제점이 있고, 반면, 1.2 at% 초과인 경우에는 강도 측면에서 불리한 결정 방위를 갖는 (Taylor factor 측정값 저하) 결정립들이 주로 형성되는 문제와 결정립이 조대화하여 결정립 미세화에 의한 강화 효과가 저하되는 문제점이 있다. 더욱 바람직하게는, 상기 합금은 C를 0.8 내지 1.1 at%, 0.9 내지 1.2 at% 또는 0.9 내지 1.1 at% 포함할 수 있다.

[0062] 또한, 바람직하게는 상기 합금은 C를 1.2 내지 1.8 at% 포함할 수 있다. 상기 C의 함량이 1.2 at% 미만인 경우에는 C 첨가에 따라 합금의 연신율이 감소하는 문제점이 있고, 반면, 1.8 at% 초과인 경우에는 강도 측면에서 불리한 결정 방위를 갖는 (Taylor factor 측정값 저하) 결정립들이 주로 형성되어 탄화물에 의한 강화 효과가 현저히 상쇄되는 문제점이 있다.

[0064] 상기 합금은 분말 형상일 수 있다.

[0066] 상기 합금 분말은 3D 프린트용일 수 있다.

[0068] 상기 합금은 상술한 Fe, Ni, Mn, Co, Cr, 및 C의 조성을 갖는 금속 분말을 레이저 성형하여 제조될 수 있다.

[0069] 상기 합금은 분말 형상의 합금 재료를 레이저 성형하여 합금화하여 제조할 수 있고, 레이저 성형 과정에서 미세 구조 형성 및 높은 잔류 전위 밀도로 인해 합금의 기계적 강도가 향상될 수 있다.

[0071] 상기 레이저 성형은 선택적 레이저 용융(SLM) 방식으로 수행될 수 있다.

[0072] 상기 선택적 레이저 용융 방식은 분말재를 적층 가공하는 3D 프린팅 기술의 일종으로, 금속 분말과 고출력의 레이저가 사용된다. 선택적 레이저 용융을 통해 높은 표면조도, 고밀도(>99%), 높은 기계적 성질을 지닌 구조물을 형성할 수 있다.

[0074] 상기 선택적 레이저 용융은 조형체의 충분한 밀도 확보를 위해, 50 내지 1000 W 출력의 레이저를 사용할 수 있고, 50 내지 4000 mm/s의 스캔 속도로 수행될 수 있다. 바람직하게는 200 mm/s 내지 600 mm/s의 스캔 속도로 수행될 수 있다.

[0076] 상기 합금은 인장강도가 600 내지 1200 MPa 일 수 있고, 바람직하게는 750 내지 1100 MPa 일 수 있고, 더 바람직하게는 840 내지 1000 MPa 일 수 있고, 더욱 바람직하게는 900 내지 1000 MPa 일 수 있다.

[0078] 상기 합금은 연신율은 20 내지 40% 일 수 있다.

[0079] 더 바람직하게는 상기 합금의 연신율은 22내지 30%일 수 있고, 더욱 바람직하게는 24 내지 28% 일 수 있다.

[0080] 또한, 더 바람직하게는 상기 합금의 연신율은 25 내지 35% 일 수 있다.

[0082] 상기 합금은 20 내지 60 ㎛의 그레인 사이즈를 가질 수 있다. 더 바람직하게는 35 내지 45 ㎛의 그레인 사이즈를 가질 수 있다. 그레인 크기 미세화로 합금의 기계적 강도를 향상시킬 수 있다.

[0084] 상기 합금은 셀 조직의 경계에 크기 10 내지 100 nm인 카바이드상이 분포될 수 있다. 더 바람직하게는 30 내지 70 nm인 카바이드 상이 분포될 수 있다.

[0085] 도 3 및 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 석출물 및 그 성분을 분석 결과를 나타낸 이미지이다.

[0086] 후술할 바와 같이, 도 3 및 도 4에 따르면, 이는 고용된 C가 금속 원소와 결합하여 카바이드 상을 형성한 것을 나타낸다. 구체적으로, 주요 금속 원소 중 Cr과 결합한 Cr-rich 카바이드 상이 결정립계 근방에 석출되어 분포될 수 있다. 석출 강화로 합금의 기계적 강도를 개선할 수 있다.

[0088] 본 발명에 따르면, Co, Cr, Fe, Mn 및 Ni의 5원계 고엔트로피 합금에 C를 포함하여, 우수한 인장강도 및 합리적인 연신율을 갖는 고엔트로피 합금을 얻을 수 있다.

[0089] 또한, 상기 조성의 고엔트로피 합금을 3D 프린팅에 사용될 수 있는 분말 형상으로 제공하여, 고엔트로피 합금의 이용성 및 가공성을 향상시킬 수 있고, 3D프린팅 하는 경우 고강도 물성을 갖는 정밀도 높은, 복잡한 형상의 구조물을 형성할 수 있는 효과가 있다.

[0091] 본 발명의 다른 일 측면에서는,

[0092] Co, Cr, Fe, Mn 및 Ni을 포함하고, C를 0.3 내지 2.0 at% 포함하는 합금 분말을 제조하는 단계; 및

[0093] 상기 제조된 분말을 레이저 성형하는 단계;

[0094] 를 포함하는 것을 특징으로 하는 고엔트로피 합금 제조방법을 제공한다.

[0096] 이하, 본 발명의 제조방법을 각 단계별로 상세히 살펴본다.

[0098] 본 발명의 제조방법은 Co, Cr, Fe, Mn 및 Ni을 포함하고, C를 0.3 내지 2.0at% 포함하는 합금 분말을 제조하는 단계를 포함한다.

[0100] 상기 합금 분말은 Co: 5 내지 35 at%, Cr: 5 내지 35 at%, Fe: 5 내지 35 at%, Mn: 5 내지 35 at%, Ni: 5 내지 35 at%를 포함할 수 있다.

[0102] 바람직하게 상기 합금은 C를 0.6 내지 1.5 at%를 포함할 수 있고, 더 바람직하게, 상기 합금은 C를 0.7 내지 1.3 at% 포함할 수 있다.

[0103] 더욱 바람직하게는 상기 합금은 C를 0.8 내지 1.2 at% 포함할 수 있다. 더욱 바람직하게는, 상기 합금은 C를 0.8 내지 1.1 at%, 0.9 내지 1.2 at%, 또는 0.9 내지 1.1 at% 포함할 수 있다.

[0105] 또한, 바람직하게는 상기 합금은 C를 1.2 내지 1.8 at% 포함할 수 있다.

[0107] 상기 합금의 구성 원소 및 조성 범위에 대해서는 앞서 설명하였는바 중복하여 설명하지 않는다.

[0109] 상기 분말의 제조는 상기 조성의 합금 재료를 분말 형상으로 만드는 단계로, 본 발명에서는 그 방법에 대해서는

특별히 한정하지 않으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상 행해지는 방법에 의한다. 예를 들어, 금속 또는 합금의 잉곳(ingot)을 가스 아토마이징(gas atomizing)하는 방법으로 수행될 수 있다.

[0111] 본 발명의 제조방법은 상기 제조된 분말을 레이저 성형하는 단계를 포함한다. 이는 분말 형상의 합금 재료를 레이저 성형하여 특정 형상의 재료로 합금화하는 단계이다. 레이저 성형 과정에서 미세구조 형성 및 높은 잔류 전위 밀도로 인해 기계적 강도가 향상될 수 있다.

[0113] 상기 레이저 성형은 선택적 레이저 용융(SLM) 방식으로 수행될 수 있다.

[0114] 상기 선택적 레이저 용융 방식은 분말재를 적층 가공하는 3D 프린팅 기술의 일종으로, 금속 분말과 고출력의 레이저가 사용된다. 선택적 레이저 용융을 통해 높은 표면조도, 고밀도(>99%), 높은 기계적 성질을 지닌 구조물을 형성할 수 있다.

[0115] 상기 선택적 레이저 용융은 조형체의 충분한 밀도 확보를 위해, 50 내지 1000 W 출력의 레이저를 사용할 수 있고, 50 내지 4000 mm/s의 스캔 속도로 수행될 수 있다. 바람직하게는 200 mm/s 내지 600 mm/s의 스캔 속도로 수행될 수 있다.

[0116] 도 6은 발명의 일 실시예에 따라 SLM 방식으로 제조된 합금 샘플의 셀 구조를 투과 전자 현미경으로 관찰한 BF(Bright field) 이미지이다. 도 6에 따르면, 결정립계(grain boundary)에 높은 잔류 응력으로 인한 높은 밀도의 전위들이 관찰된다.

[0118] 상술한 내용을 종합하면, 본 발명의 고엔트로피 합금 강화 기구를 세가지로 설명할 수 있다.

[0119] 먼저, 본 발명은 합금 내에 미세 결정립이 균일하게 분포할 수 있다. 결정립 크기가 작아지면, 단위 체적당 결정립 수가 증가하고, 전위 운동은 다수의 결정립에 의해 방해 받게 되어, 강도 및 인성이 증가할 수 있다.

[0120] 그 다음, 본 발명은 결정립 내 카바이드 상 석출물이 형성될 수 있다. 결정립 내부에 응고 셀 조직이 형성되고, 결정립 경계부에 카바이드 상이 형성되면, 해당 입자들이 전위의 움직임을 방해하여 강도가 개선될 수 있다.

[0121] 또한, 본 발명은 레이저 성형을 통한 합금화 이후 급랭 과정에서 높은 잔류 전위 밀도가 발생할 수 있다. 잔류 전위 밀도가 높아지면, 전위의 이동이 어려워지므로, 강도가 향상될 수 있다.

[0123] 본 발명의 제조방법에 따르면, Co, Cr, Fe, Mn 및 Ni의 5원계 고엔트로피 합금에 C를 포함하여, 우수한 인장강도 및 합리적인 연신율을 갖는 고엔트로피 합금을 제조할 수 있다.

[0124] 또한, 상기 조성의 고엔트로피 합금을 3D 프린팅에 사용될 수 있는 분말 형상으로 제공하여, 고엔트로피 합금의 이용성 및 가공성을 향상시키고, 3D프린팅 하는 경우 고강도 물성을 갖는 정밀도 높은, 복잡한 형상의 구조물을 형성할 수 있는 효과가 있다.

[0126] 이하, 실험예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 본 발명의 범위는 특정 실시예, 실험예에 한정되는 것은 아니며, 첨부된 청구범위에 의하여 해석되어야 할 것이다. 또한, 이 기술분야에서 통상의 지식을 습득한 자라면, 본 발명의 범위에서 벗어나지 않으면서도 많은 수정과 변형이 가능함을 이해해야 할 것이다.

[0128] **<실시예 1>**

[0129] 먼저 본 발명은 진공 유도 용해(Vacuum induction melting, VIM)로 제조한 잉곳을 가스 아토마이징(gas atomizing) 하여 $(CoCrFeMnNi)_{99}C_1$(at%) 조성의 구형 입자 합금 분말을 제조하였다.

[0130] 상기 제조한 분말을, SLM 장치(Mlab, Concept Laser Ltd.)를 이용하여 레이저 출력 90 W, hatch 간격 80 ㎛, 레이저 두께 25 ㎛, 스캔 속도 200 mm/s 조건으로, 선택적 레이저 용융(Selective Laser Melting, SLM)하여 직

사각형(30×6×6 mm^3)의 고엔트로피 합금 샘플을 제조하였다.

[0132] **<실시예 2>**

[0133] 상기 실시예 1에서 상기 합금의 조성이 $(CoCrFeMnNi)_{99.4}C_{0.6}$(at%)인 것을 제외하고는 동일한 방법으로 고엔트로피 합금 샘플을 제조하였다.

[0135] **<실시예 3>**

[0136] 상기 실시예 1에서 상기 합금의 조성이 $(CoCrFeMnNi)_{98.5}C_{1.5}$(at%)인 것을 제외하고는 동일한 방법으로 고엔트로피 합금 샘플을 제조하였다.

[0138] **<비교예 1>**

[0139] 상기 실시예 1에서 합금의 조성이 C를 첨가하지 않은 $Co_{20}Cr_{20}Fe_{20}Mn_{20}Ni_{20}$(at%) 인 것을 제외하고는 동일한 방법으로 고엔트로피 합금 샘플을 제조하였다.

[0141] **<비교예 2>**

[0142] 주조 방식(Casting)으로 제조된 $(CoCrFeMnNi)_{99}C_1$(at%)의 잉곳(ingot)을 가공하여 고엔트로피 합금 샘플을 제작하였다.

[0144] **<실험예 1>**

[0145] 미세구조 특성 분석을 위해, 실시예 1 합금을 대상으로 다음과 같은 실험을 수행하였다. 실시예 1에서 제조된 합금 샘플이 1 ㎛의 표면 거칠기를 갖도록 기계적 연마한 뒤, 콜로이드성 실리카 폴리싱을 하였다. Cu Ka 방사선을 사용한 RIGAKU D/ MAX-2500을 이용하여 X선 회절 실험(XRD)을 수행하였다. 그 결과를 도 1에 도시하였다.

[0146] 상기 도 1에 도시된 바와 같이, C를 포함한 CoCrFeMnNi 합금이 FCC 단상 구조를 갖는 것을 확인하였다. 따라서, C 추가 여부와 무관하게 CoCrFeMnNi 5원계 합금은 FCC 구조를 유지하는 것을 알 수 있다.

[0148] **<실험예 2>**

[0149] 미세구조 특성 분석을 위해, 실시예 1 내지 3 및 비교예 2를 대상으로 에너지 분산형 분광분석기(EDS detector)를 장착한 전계방출형 주사전자현미경(FE-SEM, XL-30S FEG, FEI Co.)을 사용하여 전자 후방 산란 회절(EBSD) 분석을 수행하였다. 그 결과를 도 2에 도시하였으며, 또한 해당 분석을 통해 획득된 실시예 1 내지 3의 적층 방향에서의 결정립 크기(grain size)는 도 3에 도시하였다.

[0150] 도 2(a)는 실시예 1 내지 3의 미세구조를 관찰한 이미지이며, 도 2(b)는 비교예 2의 미세구조를 관찰한 이미지이다.

[0151] 상기 도 2(a) 및 도 2(b)에 도시된 바에 따르면, 비교예 2의 주조(casting) 방식으로 제조된 합금 샘플은 조대한 결정 구조를 갖는 반면, 실시예 1 내지 3의 3D 프린팅 기술인 SLM을 이용하여 제조한 합금 샘플은 EBSD 이미지의 XY 평면에 melt pool 내 epitaxial하게 성장한 미세 결정립들이 생성된 것을 확인하였다. 따라서, 주조(casting)가 아닌 선택적 레이저 용융(SLM) 방식의 합금화에 의해 합금의 미세 결정구조가 생성되는 것을 알 수 있고, 이러한 미세 결정립은 전위운동을 방해하여 합금의 강도를 개선시킬 수 있을 것으로 예상된다.

[0152] 또한, 도 2(c)는 실시예 1 및 3의 EBSD Taylor factor map 이미지 및 평균 Taylor factor 값을 나타낸다. 낮은 Taylor factor를 갖는 경우 높은 Taylor factor를 지닌 결정립에 비해 쉽게 항복이 일어나, Taylor factor가 높을수록 강도 특성이 좋은 것으로 파악된다. 상기 도 2(c)에 따르면, 과량의 탄소를 함유한 실시예 3의 평균

Taylor factor가 실시예 1 대비 낮은 것을 확인하였다. 실시예 3의 경우 과량의 탄소 함량으로 방향 별 Taylor factor map 도시 결과, 강도 측면에서 불리한 결정 방위의 결정립들이 형성되었다. 따라서, 실시예3(탄소 1.5at% 함유) 보다 실시예 1(탄소 1at% 함유)의 강도가 더 우수할 것으로 예상된다.

[0154] 또한, 상기 도 3에 따르면, 실시예 2 및 3에 비해, 실시예1의 결정립 크기가 가장 작은 값으로 측정되었다. 미세 결정립은 전위운동을 방해하여 합금의 강도를 개선시킬 수 있을 것으로 예상된다.

[0156] **<실험예 3>**

[0157] 제조된 합금 및 합금 내부 석출물의 원소 분석을 위해, 실시예 1을 대상으로 다음과 같은 실험을 수행하였다.

[0158] 다양한 배율에서의 치환형 원소 및 침입형 원소의 동시 검출을 위해 탄소/황 분석(CS-844, LECO Co.), 3차원 원자 탐침 단층촬영 (APT, LEAP-4000X HR, CAMECA) 분석, FE-SEM 기반 EDS 분석 및 STEM 분석을 이용하여 원소 분석을 수행하였다. 그 결과를 도 4 및 도 5에 도시하였다.

[0159] 상기 도 4 및 도 5을 살펴보면, 제조된 합금 내부에 탄소가 함유된 것이 확인되었으며, 합금 내부 셀 경계부에 나노 크기의 탄화물이 검출되었다. 구체적으로, 탄화물의 성분은 Cr-rich 카바이드 상으로 확인되었다. 따라서, 합금에 탄소를 포함함으로 인하여 탄소와 주요금속인 Cr이 결합한 탄화물이 석출된 것을 알 수 있고, 탄화물은 셀 경계부에서 전위의 움직임을 방해하여 합금의 기계적 강도를 향상시킬 것으로 예상된다.

[0161] **<실험예 4>**

[0162] 제조된 합금의 연장강도 및 연신율을 측정하기 위해, 다음과 같은 실험을 수행하였다. 실시예 1 내지 3 및 비교예 1에서 제조한 합금 샘플을 이용하여 dog-bone 형태(게이지 길이 5.0 mm, 너비 2.5 mm, 두께 1.5 mm)의 판상 인장 시편을 준비하였다.

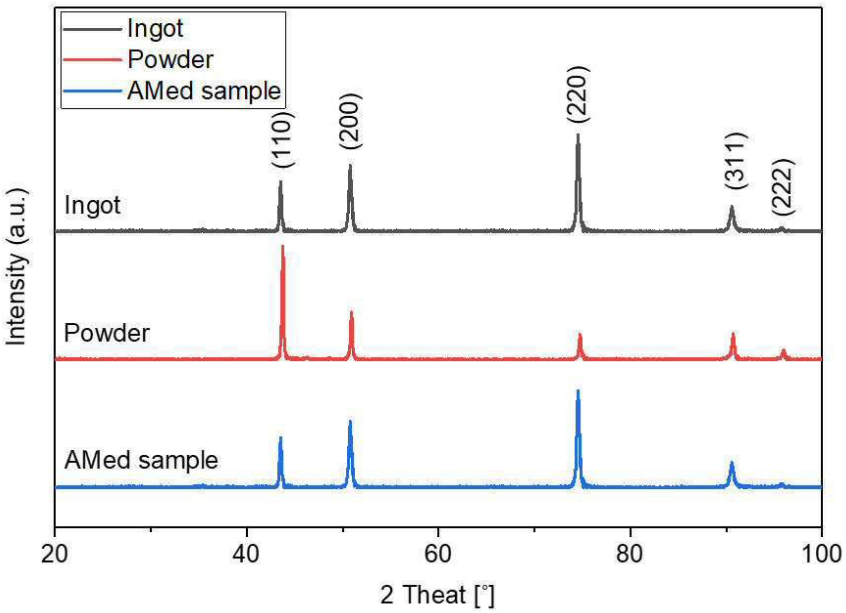
[0164] 인장 시험은 만능 인장 시험기(Instron 1361)를 사용하여 상온에서 $10^{-3}s^{-1}$ 의 변형률 속도로 수행되었다. 이때, 인장 시험 시 시편 내부 국부 변형률 분포 확인 및 정확한 인장 연신율 추출을 위해 ARAMIS 5M 장비 기반 디지털 이미지 상관(Digital image correlation, DIC) 기법이 활용되었으며 인장 물성의 재현성 검증을 위해 시편별 최소 3회의 인장 시험이 반복 수행되었다. 그 결과를 도 7 내지 도 9에 도시하였다.

[0166] 상기 도 7 및 도 8을 살펴보면, 비교예 1에 비하여, 탄소를 첨가한 실시예 1 내지 3의 인장강도가 높게 측정되었고, 구체적으로, 합금의 인장강도는 탄소 함량 1 at% 미만일 때, 탄소 함량 증가 따라 높아지며, 1 at%일 때 1000 MPa 로 가장 높고, 1 at%를 초과하면 감소하는 양상을 보였다.

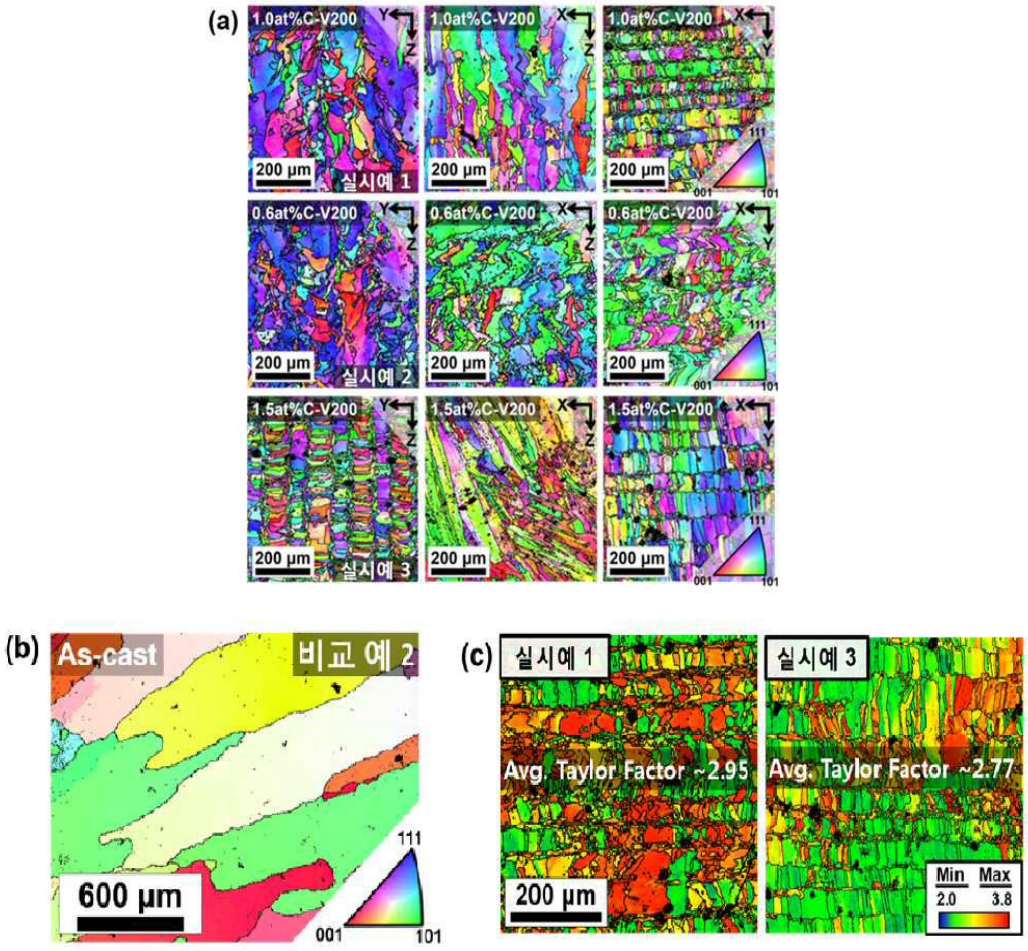
[0167] 또한, 상기 도 7 및 도 9를 살펴보면, 합금의 연신율은 실시예 1 및 2의 경우 비교예 1에 비해 낮게 측정되었으나, 탄소 함량 0.6 at% 이상에서 증가하는 양상을 보였으며, 20% 이상의 양호한 연신율을 갖는 것으로 파악되었다. 또한, 실시예3과 같이 탄소 함량 1.2 at%를 초과한 범위에서는 탄소를 함유하지 않은 비교예 1에 비해 높은 연신율을 갖는 것으로 확인되었다.

도면

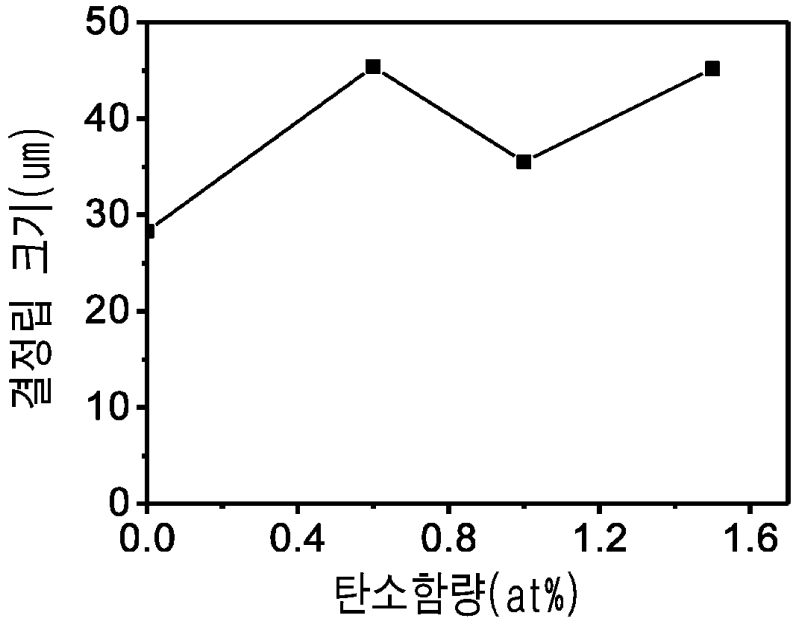
도면1


Ingot
Powder
AMed sample
(110)
(200)
(220)
(311)
(222)
Intensity (a.u.)
20
40
60
80
100
2 Theat [°]

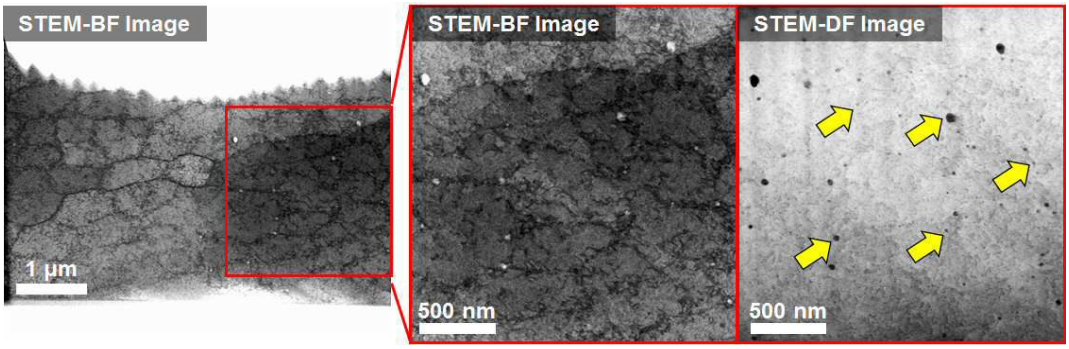
도면2


(a)
1.0at%C-V200
200 μm
실시예 1
0.6at%C-V200
실시예 2
1.5at%C-V200
실시예 3
(b)
As-cast
비교 예 2
600 μm
111
001
101
(c)
실시예 1
Avg. Taylor Factor ~2.95
실시예 3
Avg. Taylor Factor ~2.77
200 μm
Min Max
2.0 3.8

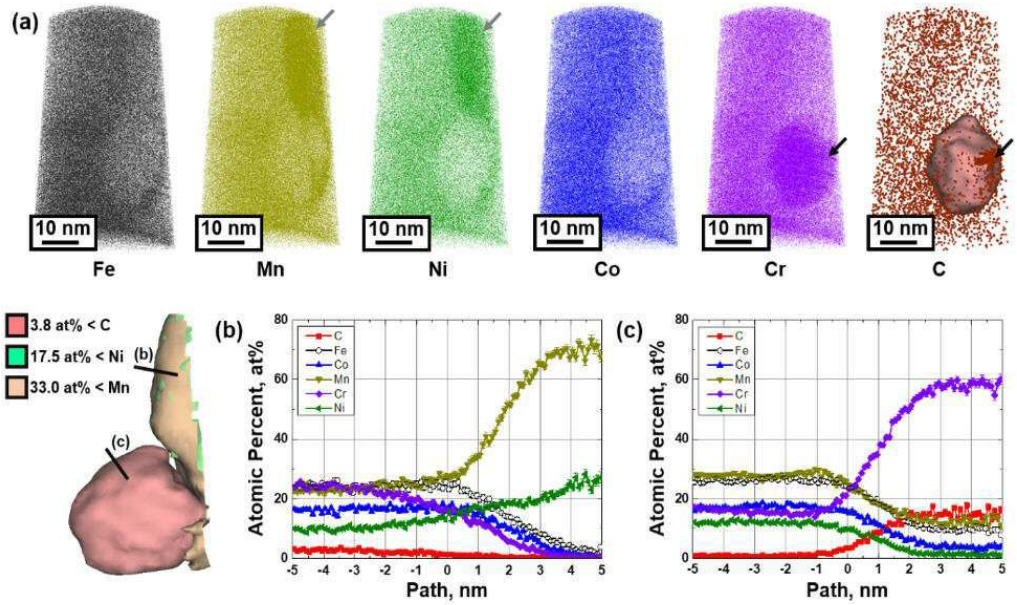
도면3


결정립 크기(um)
50
40
30
20
10
0
0.0
0.4
0.8
1.2
1.6
탄소함량(at%)

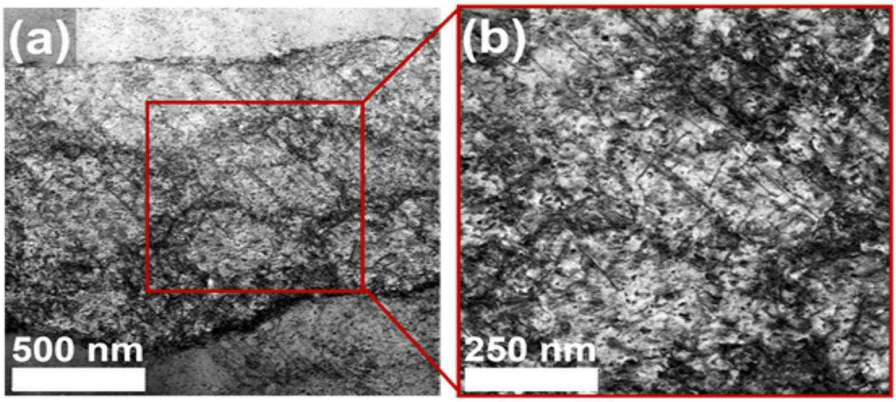
도면4


STEM-BF Image
1 μm
STEM-BF Image
500 nm
STEM-DF Image
500 nm

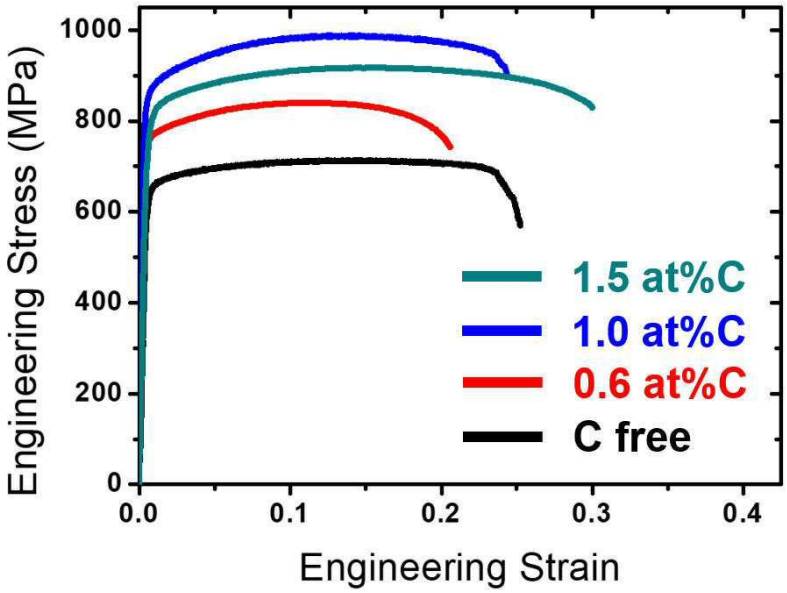
도면5


(a)
10 nm
Fe
10 nm
Mn
10 nm
Ni
10 nm
Co
10 nm
Cr
10 nm
C
3.8 at% < C
17.5 at% < Ni
33.0 at% < Mn
(b)
(c)
(b)
Atomic Percent, at%
Path, nm
C
Fe
Co
Mn
Cr
Ni
(c)
Atomic Percent, at%
Path, nm

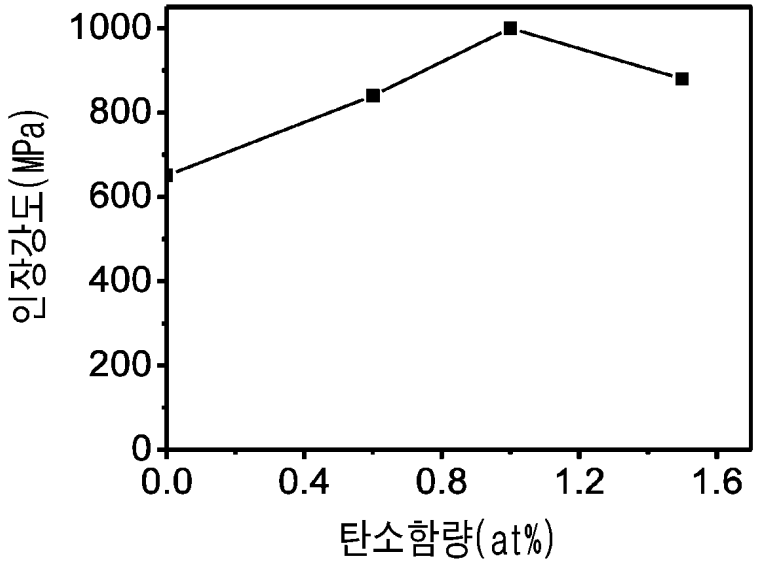
도면6


(a)
500 nm
(b)
250 nm

도면7


Engineering Stress (MPa)
Engineering Strain
1.5 at%C
1.0 at%C
0.6 at%C
C free

도면8


인장강도(MPa)
탄소함량(at%)

도면9

