

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2025-0093840
(43) 공개일자 2025년06월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C22C 30/00 (2006.01) C22F 1/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C22C 30/00 (2021.01)
C22F 1/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0184097
(22) 출원일자 2023년12월18일
심사청구일자 2023년12월18일

(71) 출원인
국립한밭대학교 산학협력단
대전광역시 유성구 동서대로 125 (덕명동)
(72) 발명자
박준식
서울특별시 강남구 도산대로83길 48-8(청담동),
아트빌라 301호
오정석
대전광역시 유성구 관평1로 12, 705동 1402호 (관
평동, 대덕테크노밸리7단지아파트)
(74) 대리인
특허법인오암

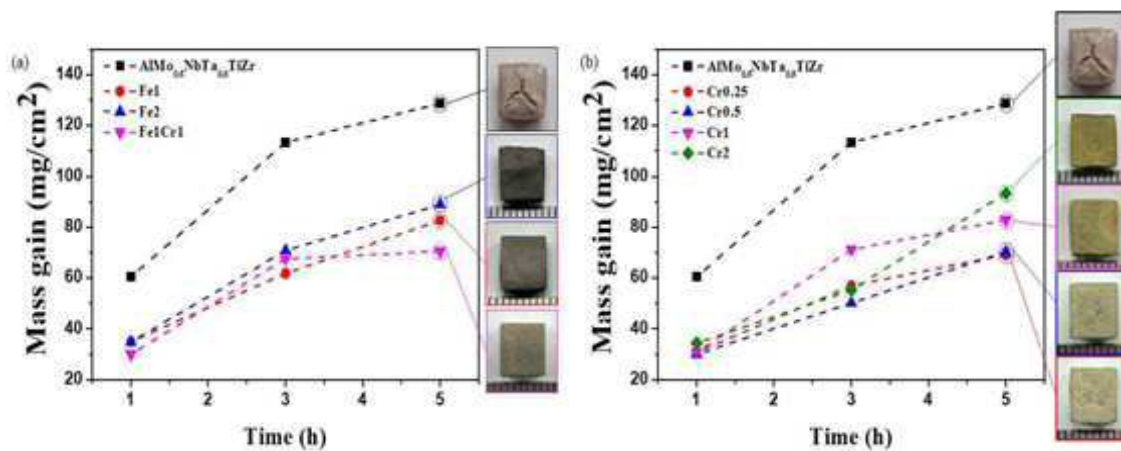
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 고온 내산화성이 우수한 고엔트로피 합금

(57) 요약

본 발명의 고온 내산화성이 우수한 고엔트로피 합금은 Al: 20at% 이하(0at%는 제외), Mo: 20at% 이하(0at%는 제외), Nb: 20at% 이하(0at%는 제외), Ta: 20at% 이하(0at%는 제외), Ti: 20at% 이하(0at%는 제외), Zr: 20at% 이하(0at%는 제외) 및 불가피한 불순물을 포함하고, 추가로 Fe 및 Cr 중 1종 이상을 그 합계량이 3at% 이하(0at%는 제외)가 되도록 포함할 수 있다.

대표도 - 도9



(72) 발명자

박지니

충청남도 계룡시 엄사면 번영로 113-32, 107동 204호 (계룡파라디아)

김민희

대전광역시 유성구 학하중안로 5, 309호 (덕명동)

최동균

경기도 용인시 수지구 용구대로2771번길 68, 107동 1101호 (죽전동, 벽산타운1단지)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345366019
과제번호	2020R1I1A3070554
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	이공학학술연구기반구축
연구과제명	초고온 고엔트로피 내열합금의 내산화/내열성개선을 위한 확산코팅
기 여 율	1/1
과제수행기관명	한밭대학교
연구기간	2023.03.01 ~ 2024.02.29

명세서

청구범위

청구항 1

Al: 20at% 이하(0at%는 제외), Mo: 20at% 이하(0at%는 제외), Nb: 20at% 이하(0at%는 제외), Ta: 20at% 이하(0at%는 제외), Ti: 20at% 이하(0at%는 제외), Zr: 20at% 이하(0at%는 제외) 및 불가피한 불순물을 포함하고, 추가로 Fe 및 Cr 중 1종 이상을 그 합계량이 3at% 이하(0at%는 제외)가 되도록 포함하는 것을 특징으로 하는 고온 내산화성이 우수한 고엔트로피 합금.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 Al는 18 내지 20at%, 상기 Mo는 8 내지 12at%, 상기 Nb는 18 내지 20at%, 상기 Ta는 8 내지 12at%, 상기 Ti는 18 내지 20at%, 상기 Zr는 18 내지 20at%을 포함하는 것을 특징으로 하는 고온 내산화성이 우수한 고엔트로피 합금.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 Fe는 2at% 이하(0at%는 제외)로 포함하는 것을 특징으로 하는 고온 내산화성이 우수한 고엔트로피 합금.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 Cr는 2at% 이하(0at%는 제외)로 포함하는 것을 특징으로 하는 고온 내산화성이 우수한 고엔트로피 합금.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 고엔트로피 합금은 덴드라이트(dendrite)와 인터덴드라이트(inter-dendrite) 영역이 형성되는 것을 특징으로 하는 고온 내산화성이 우수한 고엔트로피 합금.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 인터덴드라이트(inter-dendrite)가 형성된 영역은 덴드라이트(dendrite)가 형성된 영역보다 상기 Fe 및 Cr의 함량이 높은 것을 특징으로 하는 고온 내산화성이 우수한 고엔트로피 합금.

청구항 7

제1항에 있어서,

1300℃에서 3시간 내지 5시간 실시한 고온 산화실험에서 무게증가량이 100 mg/cm^2 이하인 것을 특징으로 하는 고온 내산화성이 우수한 고엔트로피 합금.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 고엔트로피 합금에 관한 것으로 고온에서 합금의 기화를 막고 내산화성을 강화하는 고온 내산화성이 우수한 고엔트로피 합금에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 일반적으로 사용되는 철강 재료는 초고온, 산화 분위기인 극한 환경에서는 적용되기가 어렵다. 예를 들면 가스 터빈 엔진, 우주 항공분야 등에서는 사용되는 재료는 고온 및 산화 분위기인 극한 환경에서 높은 사용 온도를 가지고 그 온도에서 고온강도 장시간 유지하는 것이 매우 중요하다. 특히 가스 터빈 엔진이 경우 터빈에 유입되는 가스의 온도(Turbine Inlet Temperature, TIT)에 따라서 성능이 결정되고 터빈이 다른 냉각 시스템 없이 사용 온도가 1300℃이 된다면 터빈엔진의 출력이 50% 향상될 것이라는 연구결과도 있다. 이처럼 초고온재료의 사용 온도는 터빈 성능의 향상 직결되어 있어 초고온재료의 사용 온도 증가는 매우 중요하다.

[0003] 현재 초고온재료는 주로 Ni 베이스에 Al, Cr, Co, W, Mn, 등 여러 종류의 원소를 첨가한 Ni기 초내열합금이 사용되지만, Ni기 초내열합금의 경우 약 1100℃ 이상의 온도에서 γ' 석출물이 γ 으로 재고용되어 고온강도가 감소되고 Ni의 1455℃라는 태생적인 낮은 용점으로 인해 합금을 제조라더라도 1455℃ 이상의 온도에서는 사용이 불가능하다.

[0004] 초고온재료의 사용 온도를 높이기 위해 터빈 블레이드의 제조공정을 고도화, 새로운 냉각 기술 개발, 새로운 합금 개발 등 여러 기술이 연구되는 중이며 그중 새로운 합금인 고엔트로피 합금에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

[0005] 일반적으로 고엔트로피 합금은 베이스 원소에 소량의 합금원소를 첨가하여 제조하는 기존의 합금과 달리 5종류 이상의 원소를 균등한 비율로 혼합하여 제조된 합금을 칭하며 이러한 고엔트로피 합금은 약 1.6R 이상의 높은 배열엔트로피를 가지고 확산 속도도 느려 금속간화합물을 형성하지 않아 FCC 또는 BCC 구조의 단상을 형성한다. 크기가 다른 원소들이 단상을 이루면서 큰 격자 뒤틀림이 발생하고 이로 인해 고온강도, 내식성, 내마모성 등 우수한 기계적 물성을 가지며 조성 설계를 통해 기계적 물성을 조절하여 합금을 제조할 수 있다.

[0006] 주로 고엔트로피 합금은 내화금속을 사용하여 제조되며 내화금속은 넓은 의미로 약 1600℃ 이상의 용점을 가지는 금속으로 Ta, W, Mo, Nb, Zr 등을 칭한다. 이러한 내화금속은 우수한 고온강도, 상온 경도, 내식성 및 상온 내산화성 등 다양한 장점을 가지고 있으나, 상온에서 우수한 내산화성은 고온에서 매우 취약하게 변화하여 쉽게 산화돼 앞서 언급한 우수한 기계적 특징이 모두 사라지게 된다.

[0007] 예를 들면 Mo는 MoO_3 로, Nb는 Nb_2O_5 로, Ta는 Ta_2O_5 로 산화되어 내화금속의 우수한 기계적 특징을 모두 잃어버리게 된다. 내화금속으로 제조된 고엔트로피 합금도 내화금속과 유사하게 고온 내산화성이 극도로 취약해 고온에서 쉽게 산화되어 우수한 기계적 특징을 유지하지 못하고 악화된다.

[0008] 특히, RHEAs(Refractory High Entropy Alloys) 중에서도 $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ 합금은 1000℃에서 약 745MPa의 항복강도를 나타내지만, 내화(Refractory) 원소들의 고유의 고온 산화 특성에 의해 고온 환경에서의 내산화성이 약하여 기화되어 원래 모양을 유지할 수 없고 소실되는 문제가 있다.

[0009] 따라서, 전술한 문제를 해결하기 위하여 내화 고엔트로피 합금의 내산화성을 강화하기 위한 연구가 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) 1. 한국등록특허번호 제10-2220219호

(특허문헌 0002) 2. 한국등록특허번호 제10-1831056호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명의 목적은 고온에서 합금의 기화를 막고 내산화성을 강화하는 고온 내산화성이 우수한 고엔트로피 합금을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명의 일 실시예에 따른 고온 내산화성이 우수한 고엔트로피 합금은 Al: 20at% 이하(0at%는 제외), Mo: 20at% 이하(0at%는 제외), Nb: 20at% 이하(0at%는 제외), Ta: 20at% 이하(0at%는 제외), Ti: 20at% 이하(0at%는 제외), Zr: 20at% 이하(0at%는 제외) 및 불가피한 불순물을 포함하고, 추가로 Fe 및 Cr 중 1종 이상을 그 함계량이 3at% 이하(0at%는 제외)가 되도록 포함할 수 있다.

[0013] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 Al는 18 내지 20at%, 상기 Mo는 8 내지 12at%, 상기 Nb는 18 내지 20at%, 상기 Ta는 8 내지 12at%, 상기 Ti는 18 내지 20at%, 상기 Zr는 18 내지 20at%를 포함할 수 있다.

[0014] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 Fe는 2at% 이하(0at%는 제외)로 포함할 수 있다.

[0015] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 Cr는 2at% 이하(0at%는 제외)로 포함할 수 있다.

[0016] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 고엔트로피 합금은 덴드라이트(dendrite)와 인터덴드라이트(inter-dendrite) 영역이 형성될 수 있다.

[0017] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 인터덴드라이트(inter-dendrite)가 형성된 영역은 덴드라이트(dendrite)가 형성된 영역보다 상기 Fe 및 Cr의 함량이 높을 수 있다.

[0018] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 1300℃에서 3시간 내지 5시간 실시한 고온 산화실험에서 무게증가량이 100 mg/cm² 이하일 수 있다.

발명의 효과

[0019] 본 발명의 고온 내산화성이 우수한 고엔트로피 합금은 고온에서 합금의 기화를 막고 내산화성을 강화하는 이점이 있다.

[0020] 이에 의해서, 본 발명의 고온 내산화성이 우수한 고엔트로피 합금은 초고온, 산화 분위기인 극한 환경에서 적용 및 응용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 본 발명의 일 실험예에 따른 HEAs(High Entropy Alloys)의 화학적 조성(at%)이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 진공 아크 용해로의 모식도이다.

도 3은 (a) AlMo_{0.5}NbTa_{0.5}TiZr 합금 및 AlMo_{0.5}NbTa_{0.5}TiZr 조성에 각각 (b) Fe 1at%, (c) Fe 2at%, (d) Fe 1at%와 Cr 1at%를 첨가한 합금의 표면 BSE 이미지이다.

도 4는 도 3의 EDS 화학 조성 분석 결과이다.

도 5는 AlMo_{0.5}NbTa_{0.5}TiZr 조성에 각각 (a) Cr 0.25at%, (b) Cr 0.5at%, (c) Cr 1at% 및 (d) Cr 2at%를 첨가한 합금의 표면 BSE 이미지이다.

도 6은 도 5의 EDS 화학 조성 분석 결과이다.

도 7은 (a) AlMo_{0.5}NbTa_{0.5}TiZr 조성에 각각 Fe 1at%, Fe 2at%, Fe 1at%와 Cr 1at%를 첨가한 합금 (b) AlMo_{0.5}NbTa_{0.5}TiZr 조성에 각각 Cr 0.25at%, Cr 0.5at%, Cr 1at% 및 Cr 2at%를 첨가한 합금의 XRD 패턴을 나타

낸 그래프이다.

도 8은 $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ 합금 및 $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ 조성에 각각 Fe 1at%, Fe 2at%, Fe 1at%와 Cr 1at%, Cr 0.25at%, Cr 0.5at%, Cr 1at% 및 Cr 2at%를 첨가한 합금의 1300℃에서 1, 3, 5시간 산화된 시편의 외관 사진이다.

도 9는 (a) $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ 합금 및 $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ 조성에 각각 Fe 1at%, Fe 2at%, Fe 1at%와 Cr 1at% 첨가한 합금 (b) $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ 합금 및 $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ 조성에 Cr 0.25at%, Cr 0.5at%, Cr 1at% 및 Cr 2at%를 첨가한 합금의 1300℃에서 산화 실험의 시간에 따른 무게증가량(mass gain, 단위 면적당 무게증가량)을 나타낸 그래프이다.

도 10은 (a) $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ 합금 및 $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ 조성에 각각 (b) Fe 1at%, (c) Fe 2at%, (d) Fe 1at%와 Cr 1at%를 첨가한 합금의 1300℃에서 5시간 산화된 시편의 표면 BSE 이미지이다.

도 11은 도 10의 EDS 화학 조성 분석 결과이다.

도 12는 $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ 조성에 각각 (a) Cr 0.25at%, (b) Cr 0.5at%, (c) Cr 1at% 및 (d) Cr 2at%를 첨가한 합금의 1300℃에서 5시간 산화된 시편의 표면 BSE 이미지이다.

도 13은 도 12의 EDS 화학 조성 분석 결과이다.

도 14는 (a) $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ 합금 및 $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ 조성에 각각 (b) Fe 1at%, (c) Fe 2at%, (d) Fe 1at%와 Cr 1at%를 첨가한 합금의 1300℃에서 5시간 산화된 시편의 단면 BSE 이미지와 EDS mapping 결과이다.

도 15는 $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ 조성에 각각 (a) Cr 0.25at%, (b) Cr 0.5at%, (c) Cr 1at% 및 (d) Cr 2at%를 첨가한 합금의 1300℃에서 5시간 산화된 시편의 단면 BSE 이미지와 EDS mapping 결과이다.

도 16은 도 15의 EDS 화학 조성 분석 결과이다.

도 17은 Fe 및 Cr 첨가가 되지 않은 $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ 합금의 산화 모식도이다.

도 18은 $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ 합금에 Fe 및 Cr 첨가 후 산화 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0022] 이하에서는 도면을 참조하여 본 발명의 구체적인 실시예를 상세하게 설명한다. 다만, 본 발명의 사상은 제시되는 실시예에 제한되지 아니하고, 본 발명의 사상을 이해하는 당업자는 동일한 사상의 범위 내에서 다른 구성요소를 추가, 변경, 삭제 등을 통하여, 퇴보적인 다른 발명이나 본 발명 사상의 범위 내에 포함되는 다른 실시예를 용이하게 제안할 수 있을 것이나, 이 또한 본원 발명 사상 범위 내에 포함된다고 할 것이다.
- [0023] 또한, 각 실시예의 도면에 나타나는 동일한 사상의 범위 내의 기능이 동일한 구성요소는 동일한 참조부호를 사용하여 설명한다.
- [0024] 본 발명은 고온 내산화성이 우수한 고엔트로피 합금으로서, Fe 및 Cr 중 1종 이상을 포함하여 고엔트로피 합금의 취약한 고온 내산화성을 보완하여 고온에서도 우수한 기계적 특징을 유지하여 고온·산화 분위기에 노출되는 모든 부품에 내산화성 높일 수 있게 된다.
- [0025] 구체적으로 본 발명에 따른 고온 내산화성이 우수한 고엔트로피 합금은 Al: 20at% 이하(0at%는 제외), Mo: 20at% 이하(0at%는 제외), Nb: 20at% 이하(0at%는 제외), Ta: 20at% 이하(0at%는 제외), Ti: 20at% 이하(0at%는 제외), Zr: 20at% 이하(0at%는 제외) 및 불가피한 불순물을 포함하고, 추가로 Fe 및 Cr 중 1종 이상을 그 합계량이 3at% 이하(0at%는 제외)가 되도록 포함할 수 있다.
- [0026] AlMoNbTaTiZr 합금은 고온 응용분야에서의 사용 가능성으로 인하여 최근 내화성 고엔트로피 합금으로 연구되고 있으나, 고온에서의 낮은 산화 저항성으로 인하여 적용이 제한되고 있다. 이에 본 발명에 따른 고엔트로피 합금은 AlMoNbTaTiZr 합금에 Fe 및 Cr 중 1종 이상을 그 합계량이 3at% 이하를 포함하여 내산화성 높일 수 있다.
- [0027] 특히, 상기 Al는 18 내지 20at%, 상기 Mo는 8 내지 12at%, 상기 Nb는 18 내지 20at%, 상기 Ta는 8 내지 12at%, 상기 Ti는 18 내지 20at%, 상기 Zr는 18 내지 20at%을 포함할 수 있다. 특히, 상기 Fe는 2at% 이하(0at%는 제외)

외)로 포함할 수 있다. 또한, 상기 Cr는 2at% 이하(0at%는 제외)로 포함할 수 있다.

[0028] 내화금속으로 제조된 고엔트로피 합금 중 $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ 합금은 1000℃에서 약 745MPa의 우수한 항복강도와 압축연성(>50%)을 가지는 재료이지만, $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ 합금의 원소 중 합금의 원소 중 Mo의 산화물 MoO_3 는 약 815℃의 온도에서 승화되어 모재의 기계적 물성을 악화시킨다. 즉 고온에서 $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ 합금은 MoO_3 의 승화로 인해 매우 취약한 내산화성을 가지며 고온에서 우수한 기계적 물성을 유지하지 못한다.

[0029] $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ 합금에 Fe를 2at% 이하(0at%는 제외)로 포함하고, 상기 Cr를 2at% 이하(0at%는 제외)로 포함하여 우수한 항복강도를 고온에서 유지하도록 한다.

[0030] 본 발명에 따른 고엔트로피 합금은 덴드라이트(dendrite, 수지상)와 인터덴드라이트(inter-dendrite, 덴드라이트 사이) 영역이 형성될 수 있다. 또한, 상기 인터덴드라이트(inter-dendrite)가 형성된 영역은 덴드라이트(dendrite)가 형성된 영역보다 상기 Fe 및 Cr의 함량이 높을 수 있다.

[0031] 인터덴드라이트(inter-dendrite)에는 가벼운 원소가 포함될 수 있다. 산화 중 초기에는 인터덴드라이트(inter-dendrite)를 우선적으로 산화시키고 인터덴드라이트(inter-dendrite)가 모두 산화가 완료되어 그 이후 덴드라이트(dendrite)의 산화가 진행된다.

[0032] 따라서, 인터덴드라이트(inter-dendrite)의 내산화성을 강화하면 덴드라이트(dendrite)의 산화도 방지할 수 있다. AlMoNbTaTiZr 합금의 내산화성을 강화하도록 AlMoNbTaTiZr 합금의 원소에 비해 상대적으로 가벼운 Fe 및 Cr을 첨가할 수 있다. Fe 및 Cr는 덴드라이트(dendrite)보다 인터덴드라이트(inter-dendrite)에 더 많이 포함되어 있어 AlMoNbTaTiZr 합금의 내산화성 강화 물질로 사용될 수 있다.

[0033] 특히, 본 발명에 따른 고온 내산화성이 우수한 고엔트로피 합금은 1300℃에서 3시간 내지 5시간 실시한 고온 산화실험에서 무게증가량이 100 mg/cm^2 이하일 수 있다.

[0034] 이하, 본 발명의 제조에 및 실험예를 기재한다. 그러나, 이들 제조에 및 실험예는 본 발명의 구성 및 효과를 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로 본 발명의 범위가 이에 한정되는 것은 아님을 명시한다.

[0035] 초고온 재료의 사용 온도 증가와 더불어 내화 고엔트로피 합금의 내산화성 향상을 위해 합금원소 이외의 원소를 미량 첨가를 통해 합금화시켜 잉곳을 주조하여 산화 실험을 진행하였다. 우수한 강도와 압축 연성을 가진 $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ 합금에 초고온에서의 내산화성을 강화시키기 위해 Fe 및 Cr를 미량 첨가시켜 1300℃에서 최대 5시간까지 정적산화실험을 진행하여 Fe와 Cr의 첨가유무와 첨가량에 따른 산화 거동에 대해 비교 분석하였다.

[0036] 아래 표 1 및 도 1은 본 발명의 일 실험예에 따른 HEAs(High Entropy Alloys)의 화학적 조성(at%)이다.

표 1

no.	RHEAs	Al	Mo	Nb	Ta	Ti	Zr	Fe	Cr
1	$\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$	20.0	10.0	20.0	10.0	20.0	20.0	-	-
2	$(\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr})_{99}\text{Fe}_1$	19.8	9.9	19.8	9.9	19.8	19.8	1.0	-
3	$(\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr})_{98}\text{Fe}_2$	19.6	9.8	19.6	9.8	19.6	19.6	2.0	-
4	$(\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr})_{98}\text{Fe}_1\text{Cr}_1$	19.6	9.8	19.6	9.8	19.6	19.6	1.0	1.0
5	$(\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr})_{99.75}\text{Cr}_{0.25}$	19.95	9.975	19.95	9.975	19.95	19.95	-	0.25
6	$(\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr})_{99.5}\text{Cr}_{0.5}$	19.9	9.95	19.9	9.95	19.9	19.9	-	0.5
7	$(\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr})_{99}\text{Cr}_1$	19.8	9.9	19.8	9.9	19.8	19.8	-	1.0
8	$(\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr})_{98}\text{Cr}_2$	19.6	9.8	19.6	9.8	19.6	19.6	-	2.0

[0038] $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ 합금에 Fe와 Cr를 첨가하여 합금의 내산화성 변화를 관찰하였으며, 실험에 사용된 내화 고엔트로피 합금의 조성은 제조된 합금은 실험예 1: $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$, 실험예 2: $(\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr})_{99}\text{Fe}_1$ (이하, Fe1), 실험예 3: $(\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr})_{98}\text{Fe}_2$ (이하, Fe2), 실험예 4: $(\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr})_{98}\text{Fe}_1\text{Cr}_1$ (이하, Fe1Cr1),

실험예 5: $(\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr})_{99.75}\text{Cr}_{0.25}$ (이하, Cr0.25), 실험예 6: $(\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr})_{99.5}\text{Cr}_{0.5}$ (이하, Cr0.5), 실험예 7: $(\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr})_{99}\text{Cr}_1$ (이하, Cr1) 및 실험예 8: $(\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr})_{98}\text{Cr}_2$ (이하, Cr2)을 사용하였다.

- [0039] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 진공 아크 용해로의 모식도이다. 합금 설계 후 화학적 조성에 맞게 측량한 뒤, 고순도 Al, Mo, Nb, Ta, Ti, Zr, Fe, Cr 원소(>99.9%)를 진공 아크 용해로를 이용하여 제조하였다. 측정된 각 원소를 구리 몰드에 담은 후 진공 후 Ar 분위기에서 용융되었으며 각 원소들의 균질화를 위해 5번 이상 뒤집어 재용융되었다. 주조된 잉곳은 6 x 6 x 3.5 mm 시편으로 와이어 커팅되었으며, SiC 연마지를 사용하여 #200부터 #800까지 연마 후, 에탄올 중에서 초음파세척기를 이용하여 6분 동안 세척하여 시험편을 준비하였다. 준비된 시험편은 1300℃ 온도에서 1, 3, 5시간 정적산화 실험을 진행하였다.
- [0040] 주조된 시험편 및 산화된 시험편은 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope)을 이용하여 EDS(Energy-dispersive X-ray spectroscopy) 및 BSE(Backscattered Electron) 이미지를 통해 분석하였다. 또한, 정확한 상 분석을 위해 X-선 회절 분석(X-ray Diffraction analysis)을 진행하였다.
- [0041] 도 3은 (a) $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ 합금 및 $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ 조성에 각각 (b) Fe 1at%, (c) Fe 2at%, (d) Fe 1at%와 Cr 1at%를 첨가한 합금의 표면 BSE 이미지로서, 각각의 주조된 합금의 미세구조를 확인할 수 있다. 확대된 이미지의 EDS 화학 조성 분석 결과는 도 4에 나타내었다. $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ 와 Fe1, Fe2 및 Fe1Cr1 합금은 모두 BSE 이미지상으로 흰 대비의 덴드라이트(dendrite, 수지상)와 중간 대비의 인터덴드라이트(inter-dendrite, 덴드라이트 사이)로 이루어져 있다. $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ 합금의 덴드라이트(dendrite)에는 비교적 무거운 원소인 Nb, Mo, Ta를 많이 존재하고, 인터덴드라이트(inter-dendrite)에는 비교적 가벼운 원소인 Al, Ti, Zr이 많이 포함되어 있다. 인터덴드라이트(inter-dendrite) 내부 검은 대비 영역에는 Al과 Zr이 약 35at%, 42at%로 비교적 Ti 함량이 줄어든 화합물이 형성되었다.
- [0042] $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ 에 Fe를 1at%, 2at% 미량 첨가하게 되면 $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ 와 마찬가지로 밝은 대비 덴드라이트(dendrite)와 중간 대비 인터덴드라이트(inter-dendrite)가 존재하는데, Fe이 더 많이 첨가될수록 덴드라이트(dendrite)와 인터덴드라이트(inter-dendrite) 영역의 분리가 심해지는 것으로 확인되었다. 또, $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ 에서 어두운색의 (Al, Zr)-rich 화합물이 Fe를 1at% 첨가하면 인터덴드라이트(inter-dendrite) 영역에 비교적 큰 (Al, Zr)-rich 석출물이 형성되며, Fe를 2at% 첨가하면 석출물이 넓게 분산된다.
- [0043] 도 5는 $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ 조성에 각각 (a) Cr 0.25at%, (b) Cr 0.5at%, (c) Cr 1at% 및 (d) Cr 2at%를 첨가한 합금의 표면 BSE 이미지로서, 각각의 주조된 합금의 미세구조를 확인할 수 있다. 확대된 이미지의 EDS 화학 조성 점분석 결과는 도 6에 나타내었다. Cr 첨가 조성도 $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ 의 미세구조와 마찬가지로 밝은색의 덴드라이트(dendrite)와 회색의 인터덴드라이트(inter-dendrite)로 이루어져 있다. 밝은색의 덴드라이트(dendrite)는 비교적 무거운 원소인 Nb, Mo, Ta가 많고, 회색의 인터덴드라이트(inter-dendrite)는 비교적 가벼운 원소인 Al, Zr이 많다. Cr 함량이 증가하면서 덴드라이트(dendrite)와 인터덴드라이트(inter-dendrite)가 심하게 구분되며 인터덴드라이트(inter-dendrite) 영역 내에 검은색의 석출물이 존재하는데, Al, Zr-rich 석출물이 형성되었다.
- [0044] 도 7은 XRD 패턴을 나타낸 그래프로서, (a) $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ 조성에 각각 Fe 1at%, Fe 2at%, Fe 1at%와 Cr 1at%를 첨가한 합금 (b) $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ 조성에 각각 Cr 0.25at%, Cr 0.5at%, Cr 1at% 및 Cr 2at%를 첨가하여 주조된 합금의 XRD 패턴을 확인하였다.
- [0045] 도 8은 $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ 합금 및 $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ 조성에 각각 Fe 1at%, Fe 2at%, Fe 1at%와 Cr 1at%, Cr 0.25at%, Cr 0.5at%, Cr 1at% 및 Cr 2at%를 첨가한 합금의 1300℃ 1, 3, 5시간 산화된 시편의 외관 사진이다.
- [0046] 도 9는 (a) $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ 합금 및 $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ 조성에 각각 Fe 1at%, Fe 2at%, Fe 1at%와 Cr 1at%를 첨가한 합금 (b) $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ 합금 및 $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ 조성에 Cr 0.25at%, Cr 0.5at%, Cr 1at% 및 Cr 2at%를 첨가한 합금의 1300℃에서 산화 실험의 시간에 따른 무게증가량(mass gain, 단위 면적당 무게증가량)을 나타낸 그래프이고, 아래 표 2는 1300℃에서 산화 실험의 시간에 따른 무게증가량(mass gain)을 정리한 표이다.

표 2

no.	RHEAs	1시간	3시간	5시간
1	AlMo _{0.5} NbTa _{0.5} TiZr	60.5 mg/cm ²	114.2 mg/cm ²	128.7 mg/cm ²
2	(AlMo _{0.5} NbTa _{0.5} TiZr) ₉₉ Fe ₁	34.9 mg/cm ²	60.6 mg/cm ²	82.6 mg/cm ²
3	(AlMo _{0.5} NbTa _{0.5} TiZr) ₉₈ Fe ₂	34.7 mg/cm ²	70.1 mg/cm ²	88.9 mg/cm ²
4	(AlMo _{0.5} NbTa _{0.5} TiZr) ₉₈ Fe ₁ Cr ₁	29.9 mg/cm ²	67.5 mg/cm ²	70.5 mg/cm ²
5	(AlMo _{0.5} NbTa _{0.5} TiZr) _{99.75} Cr _{0.25}	30.5 mg/cm ²	55.1 mg/cm ²	68.5 mg/cm ²
6	(AlMo _{0.5} NbTa _{0.5} TiZr) _{99.5} Cr _{0.5}	30.7 mg/cm ²	48.5 mg/cm ²	68.8 mg/cm ²
7	(AlMo _{0.5} NbTa _{0.5} TiZr) ₉₉ Cr ₁	30.8 mg/cm ²	70.4 mg/cm ²	82.9 mg/cm ²
8	(AlMo _{0.5} NbTa _{0.5} TiZr) ₉₈ Cr ₂	34.3 mg/cm ²	54.5 mg/cm ²	93.4 mg/cm ²

[0048] AlMo_{0.5}NbTa_{0.5}TiZr 합금은 1300℃에서 1시간 내지 5시간 산화에서 모든 시험편이 옅은 붉은색을 띠는 흰색 산화물이 표면에 형성되었으며, 무게증가량(mass gain)은 60.5 내지 128.7 mg/cm²으로 시간에 따라 점차 증가하였으며, 1300℃에서 5시간 산화에서 부피 팽창과 표면에 큰 크랙이 형성되었다.

[0049] Fe를 1at% 추가한 Fe1 조성 합금에서는 1300℃에서 1시간 내지 5시간 산화에서 옅은 회색의 산화물이 형성되었으며, 기존 조성 합금의 동일 온도, 시간 산화 조건에서 시편 변형이 거의 없고 크랙 또한 발생하지 않았다. 마찬가지로 Fe2 합금 1300℃ 산화의 경우 Fe1 합금의 산화와 같이 표면에 회색 산화물이 형성되었는데, Fe1과 비교하여 더 짙은 색의 산화물이 형성되었다. Fe1과 Fe2의 1300℃에서 1시간 내지 5시간 산화에서 무게증가량(mass gain)은 각각 34.9 내지 82.6 mg/cm², 34.7 내지 88.9 mg/cm²로 측정되었다.

[0050] Cr을 첨가한 합금에서는 1300℃에서 1시간 내지 5시간 산화에서 Cr1 및 Cr2 합금 모두 표면에 노란색과 옅은 녹색의 산화물이 형성되었고, 크랙 및 시편 변형이 거의 없다는 것을 확인하였다. 또한, Cr1과 Cr2의 1300℃에서 1시간 내지 5시간 산화에서 무게증가량(mass gain)은 각각 30.8 내지 82.9 mg/cm², 34.3 내지 93.4 mg/cm²으로 기존 조성 합금에 비해 더 적게 무게 증량이 발생하였다.

[0051] 특히, Cr0.25 및 Cr0.5 합금의 경우, 1300℃에서 1시간 내지 5시간 산화에서 무게증가량(mass gain)은 각각 30.5 내지 68.5 mg/cm², 30.7 내지 68.8 mg/cm²으로 Cr1과 Cr2 합금에 비해 더 적게 무게 증량이 발생하였다. 따라서, AlMo_{0.5}NbTa_{0.5}TiZr 합금에 Cr 0.25at%, Cr 0.5at%를 첨가한 Cr0.25 및 Cr0.5 합금의 경우 1300℃ 5시간 동안 실시한 고온 산화실험에서 무게증가량이 70 mg/cm² 이하로 우수한 결과를 나타낸다.

[0052] Fe 1at%와 Cr 1at%를 첨가한 Fe1Cr1 조성 합금에서는 1300℃에서 1시간 내지 5시간 산화에서 육안으로 보았을 때 옅은 회색의 산화물 위에 옅은 주황색 산화물이 형성된 것으로 확인되며, 무게증가량(mass gain)은 29.9 내지 70.5 mg/cm²으로 시간에 따라 증가함을 알 수 있다.

[0053] 도 8 및 도 9와 같이, 기존 조성 합금 산화의 경우와 비교하여 Fe와 Cr 첨가 조성 합금의 산화가 더 적은 무게 증량이 발생하였고, 부피 팽창이 거의 없어 시편 형태 유지가 가능하다.

[0054] 특히, Fe와 Cr의 양이 적을수록 무게 증량이 작다는 것을 알 수 있다. 또한, 부피 팽창이 거의 없어 시편 형태 유지가 가능하다. 적은 무게 증량과 크랙이 발생하지 않는 것은 산화가 더 적게 발생되어 내산화성이 향상되었다는 것과 시편 변형이 거의 없다는 것을 의미하여 초고온 재료로서의 활용할 수 있다.

[0055] 즉, AlMo_{0.5}NbTa_{0.5}TiZr 합금에 Fe와 Cr를 첨가 시 합금의 내산화성이 강화되어 산소에 의한 산화 효과가 감소하였다.

[0056] 도 10은 (a) AlMo_{0.5}NbTa_{0.5}TiZr 합금 및 AlMo_{0.5}NbTa_{0.5}TiZr 조성에 각각 (b) Fe 1at%, (c) Fe 2at%, (d) Fe 1at%와 Cr 1at%를 첨가한 합금의 1300℃에서 5시간 산화된 시편의 표면 BSE 이미지이고, 도 10의 확대된 이미지의

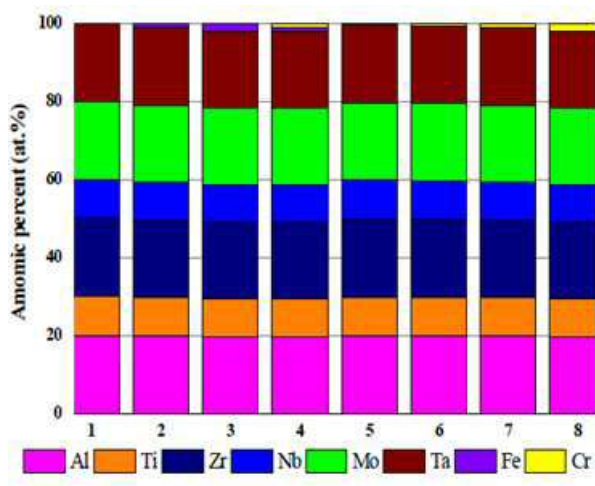
EDS 화학 조성 점 분석 결과는 도 11에서 확인이 가능하다.

- [0057] $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ 합금의 경우, 다양한 형태의 산화물이 형성되어 표면이 균일하지 않고, Fe 첨가 합금에 비해 비교적 산화물의 크기가 매우 크게 형성된 것을 알 수 있다. 형성된 산화물의 대부분은 Nb-rich 산화물이며 밝은색의 산화물의 경우 Nb, Ti, O가 37at%, 15at%, 35at%로 Nb, Ti 복합 산화물이 형성됨을 알 수 있다. Fe1 합금의 경우 밝고 둥근 산화물에는 Nb이 비교적 많고, 작고 어두운 산화물에는 Al이 비교적 많은 산화물이 형성된다. 그러나 Fe2 합금의 산화에서는 새로운 침상 형태의 산화물이 형성되었고, Al 함량이 약간 높은 산화물이 형성되었다.
- [0058] 도 12는 $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ 조성에 각각 (a) Cr 0.25at%, (b) Cr 0.5at%, (c) Cr 1at% 및 (d) Cr 2at%를 첨가한 합금의 1300℃에서 5시간 산화된 시편의 표면 BSE 이미지이고, 도 12 확대된 이미지의 EDS 화학 조성 점 분석 결과는 도 13에서 확인할 수 있다.
- [0059] Cr0.25 합금 산화의 경우 작고 둥근 산화물이 형성되었는데 밝은색의 산화물에는 산소 54%의 Al, Ti, Nb 복합산화물, 어두운색의 산화물에는 산소 72%의 Al, Ti, Nb 복합산화물이 형성되었다.
- [0060] Cr0.5 합금 산화의 경우에는 Cr0.25에 비해 크고 둥근 산화물도 같이 형성되었는데, 이 크고 둥근 회색 산화물은 Nb과 Al이 비교적 많은 Al, Nb, Ti 산화물이다. 또, 밝은색의 작은 산화물들에는 Mo를 제외한 다른 원소들이 골고루 포함된 산화물이 형성되었고, 작고 어두운색의 산화물에는 Al, Ti 산화물이 형성되었다.
- [0061] Cr1 합금 산화의 경우에는 침상형의 크기가 작은 검은색의 산화물이 형성되었다. 검은색의 침상 산화물은 Al-rich 산화물, 큰 둥근 회색의 산화물은 Al, Nb 산화물이다.
- [0062] Cr2 합금 산화는 Cr1 합금 산화와 유사하게 검은색 침상형 산화물이 존재한다. Cr2 합금 산화의 경우 검은색 침상형 산화물의 비율이 더 많아진 것을 확인하였다.
- [0063] 도 14는 (a) $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ 합금 및 $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ 조성에 각각 (b) Fe 1at%, (c) Fe 2at%, (d) Fe 1at%와 Cr 1at%를 첨가한 합금의 1300℃에서 5시간 산화된 시편의 단면 BSE 이미지와 EDS mapping 결과이고, 도 15는 $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ 조성에 각각 (a) Cr 0.25at%, (b) Cr 0.5at%, (c) Cr 1at% 및 (d) Cr 2at%를 첨가한 합금의 1300℃에서 5시간 산화된 시편의 단면 BSE 이미지와 EDS mapping 결과이다. 도 16은 도 15의 BSE 이미지 EDS area 분석 결과이다.
- [0064] 도 15의 EDS mapping을 통해 산소가 바깥쪽에서 안쪽으로 확산되었고, 표면부의 Mo는 승화되어 존재하지 않는 것을 알 수 있다. 그리고, 도 15의 (a) Al mapping로 보아 산화층 중간에 Al-rich 층이 생성된다. $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ 에 Cr이 많이 첨가될수록 산소가 더 내부로 침투하며 Mo가 더 내부에서도 승화가 되는 것을 EDS Mapping으로 확인이 가능하다
- [0065] Fe 및 Cr 첨가 시 $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ 합금의 내산화성 강화 효과의 구조는 아래와 같다.
- [0066] 도 17은 Fe 및 Cr 첨가가 되지 않은 $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ 합금의 산화 모식도이다. $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ 합금은 덴드라이트(dendrite)와 인터덴드라이트(inter dendrite)로 이루어져 있다. 일반적으로 인터덴드라이트(inter dendrite)에는 가벼운 원소가 포함된다. 이러한 합금을 산화 시 초기에는 인터덴드라이트(inter dendrite)를 통해 산소가 침입한다. 이는 산소가 인터덴드라이트(inter dendrite)를 우선적으로 산화시킨다고 볼 수 있다. 이때 산화를 더욱 지속하게 되면 인터덴드라이트(inter dendrite)가 모두 산화가 완료되어 그 이후 덴드라이트(dendrite)의 산화가 진행된다.
- [0067] 즉, 산화는 인터덴드라이트(inter dendrite) 산화에서 덴드라이트(dendrite) 산화로 이루어진다. 이러한 현상은 인터덴드라이트(inter dendrite)의 내산화성을 강화하면 덴드라이트(dendrite)의 산화도 방지할 수 있음을 의미한다. 따라서 인터덴드라이트(inter dendrite)의 내산화성을 강화하기 위하여 Fe 및 Cr을 첨가하여 $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ 합금의 내산화성을 강화하였다. Fe 및 Cr은 위 합금의 원소에 비해 상대적으로 가볍기때문에 인터덴드라이트(inter dendrite)에 더 많이 포함되어 있어 내산화성 강화 물질로 사용될 수 있다.
- [0068] 도 18은 $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ 합금에 Fe 및 Cr 첨가한 산화 모식도이다. 합금에 Fe 및 Cr를 첨가하여 인터덴드라이트(inter dendrite)의 내산화성이 강화되었다. Fe 및 Cr 첨가 합금의 경우 쉽게 산화되는 Fe, Cr이 산소와 우선적으로 결합하며 산화막을 인터덴드라이트(inter dendrite)에 형성해 합금이 쉽게 산화되지 않았다.

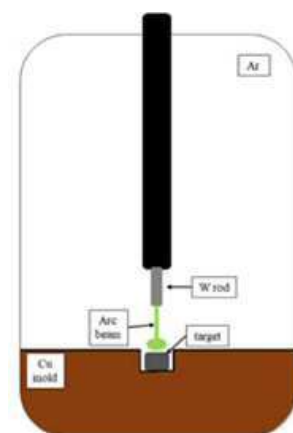
- [0069] 하지만 너무 과도한 Fe, Cr 첨가 시 인터덴드라이트(interdendrite)에 산화되는 Fe, Cr의 비중이 증가하여 합금 자체의 기공 및 과도한 산화물의 형성으로 인해 내산화성 효과가 감소하였다. 즉 적당량의 Fe, Cr를 첨가해야 합금에 내산화성 효과를 극대화할 수 있다.
- [0070] 위와 같이, 기존 조성 합금 산화의 경우와 비교하여 Fe와 Cr 첨가 조성 합금의 산화에서 더 적은 무게 증량이 발생하였고, 부피 팽창이 거의 없어 시편 형태 유지가 가능하다.
- [0071] 적은 무게 증량과 크랙이 발생하지 않는 것은 산화가 더 적게 발생되어 내산화성이 향상되었다는 것과 시편 변형이 거의 없다는 것을 의미하여 초고온 재료로서의 활용할 수 있다.
- [0072] 즉, $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ 합금에 Fe와 Cr를 첨가하여 합금의 내산화성이 강화되어 산소에 의한 산화 효과가 감소하였다. 따라서 본 발명의 고온 내산화성이 우수한 고엔트로피 합금은 고온에서 합금의 기화를 막고 내산화성을 강화할 수 있으며, 이에 의해서, 초고온, 산화 분위기인 극한 환경에서 적용 및 응용될 수 있다.

도면

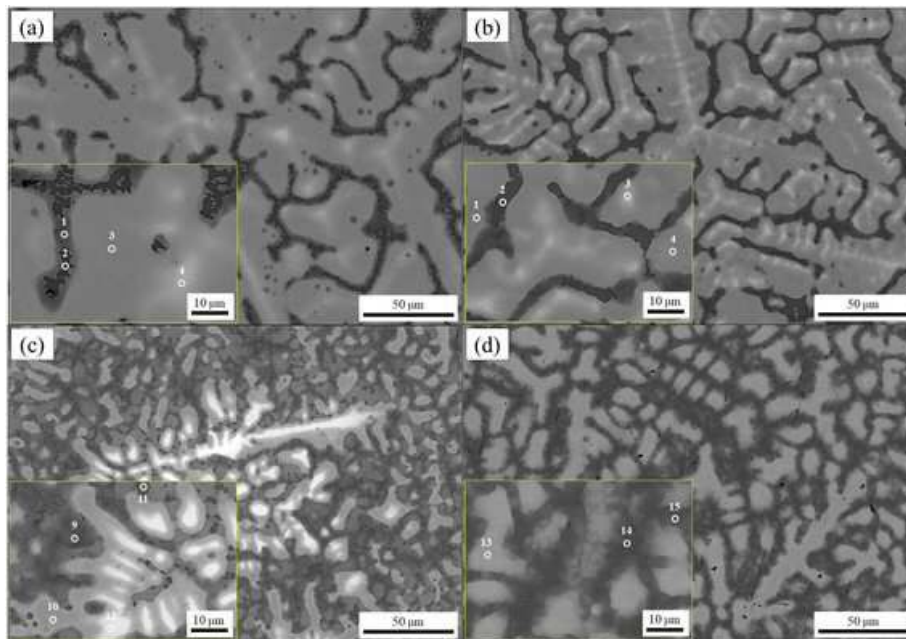
도면1



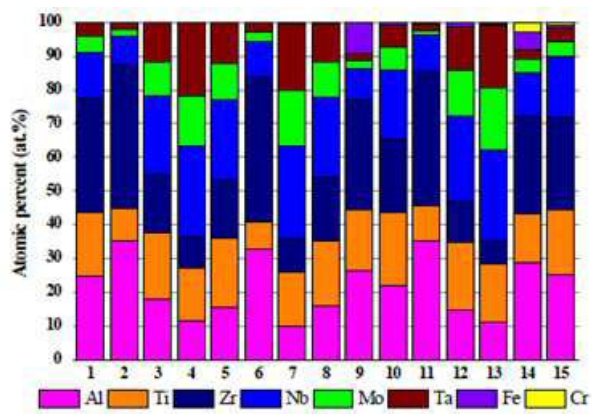
도면2



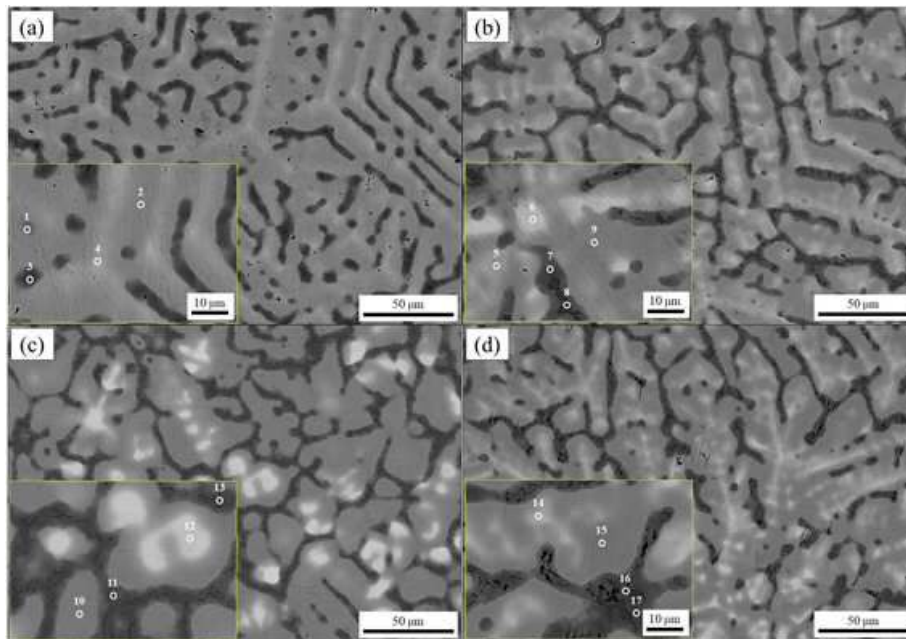
도면3



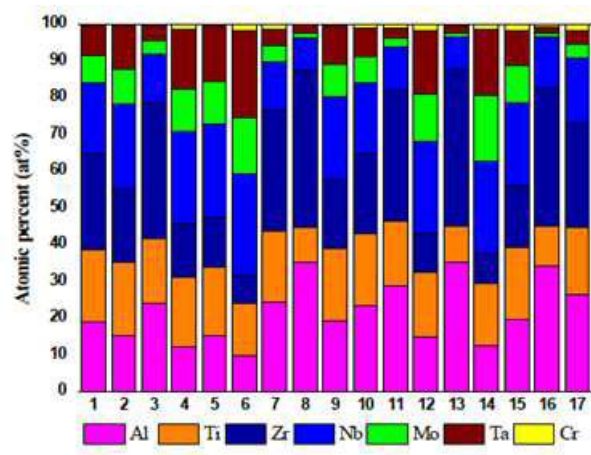
도면4



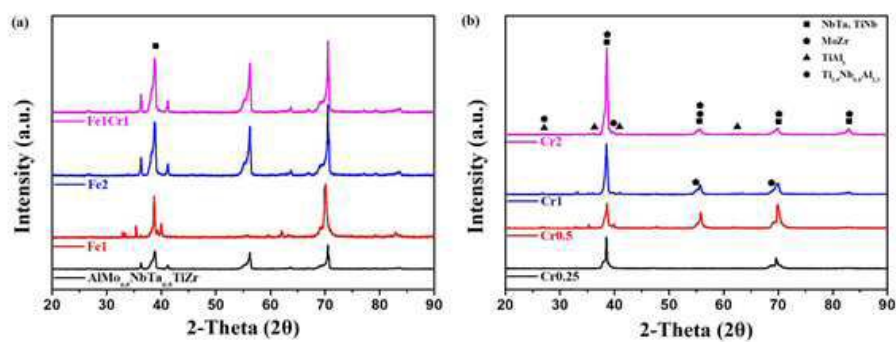
도면5



도면6



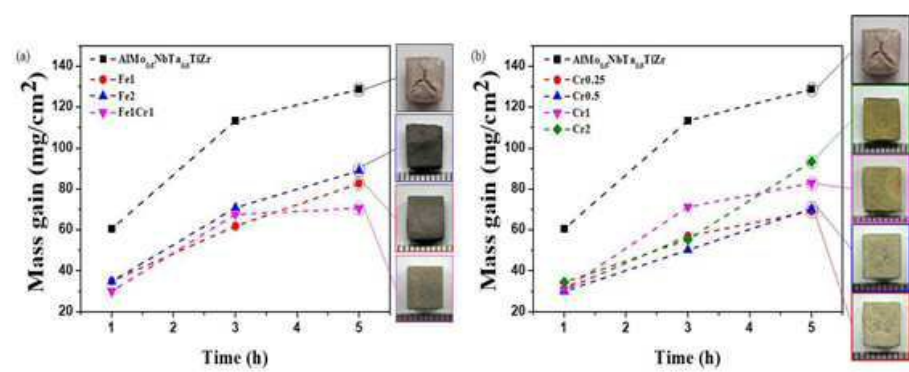
도면7



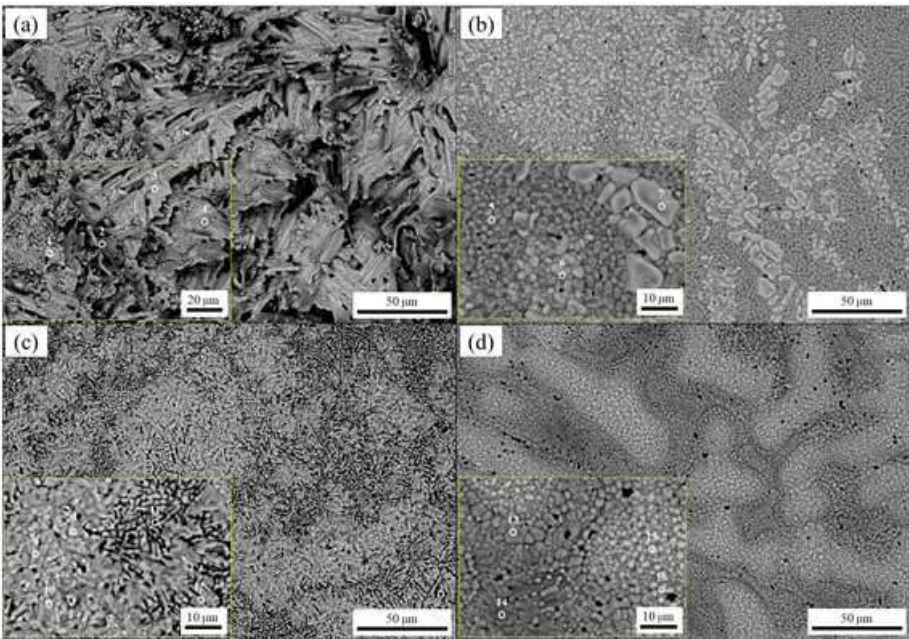
도면8



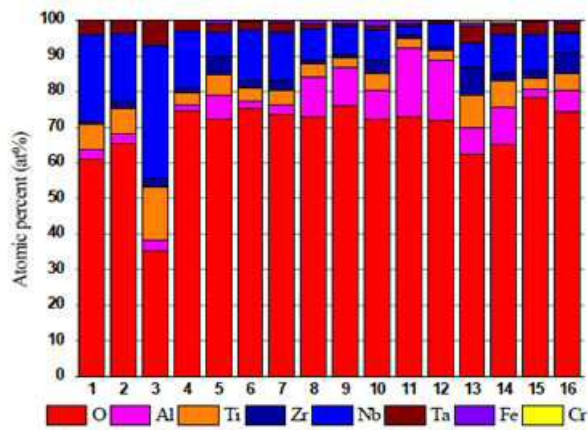
도면9



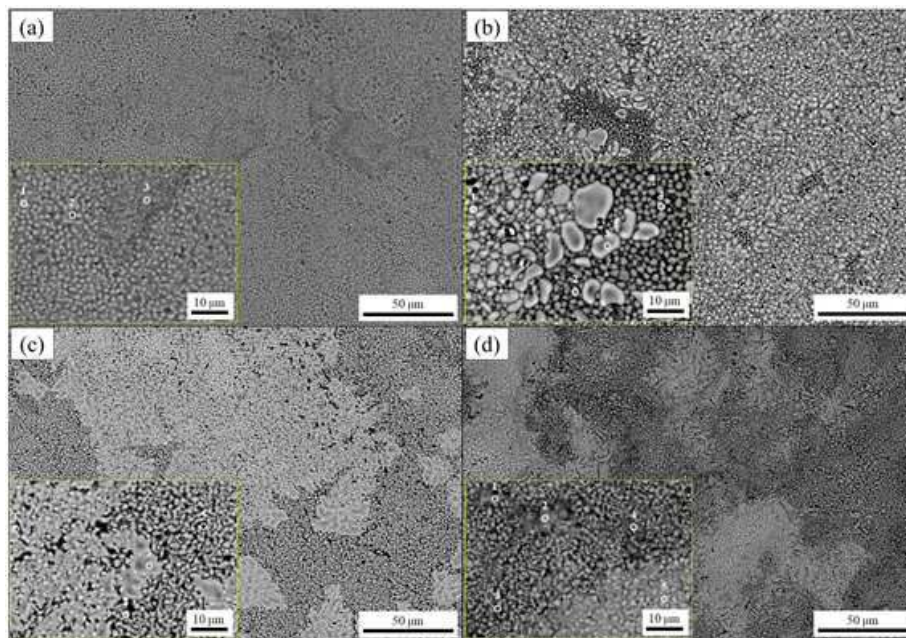
도면10



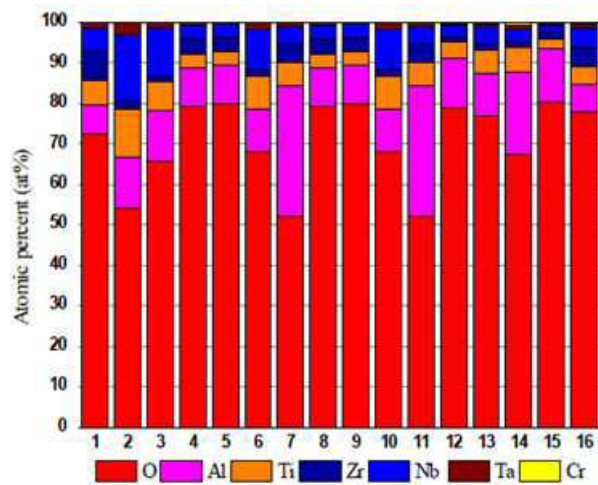
도면11



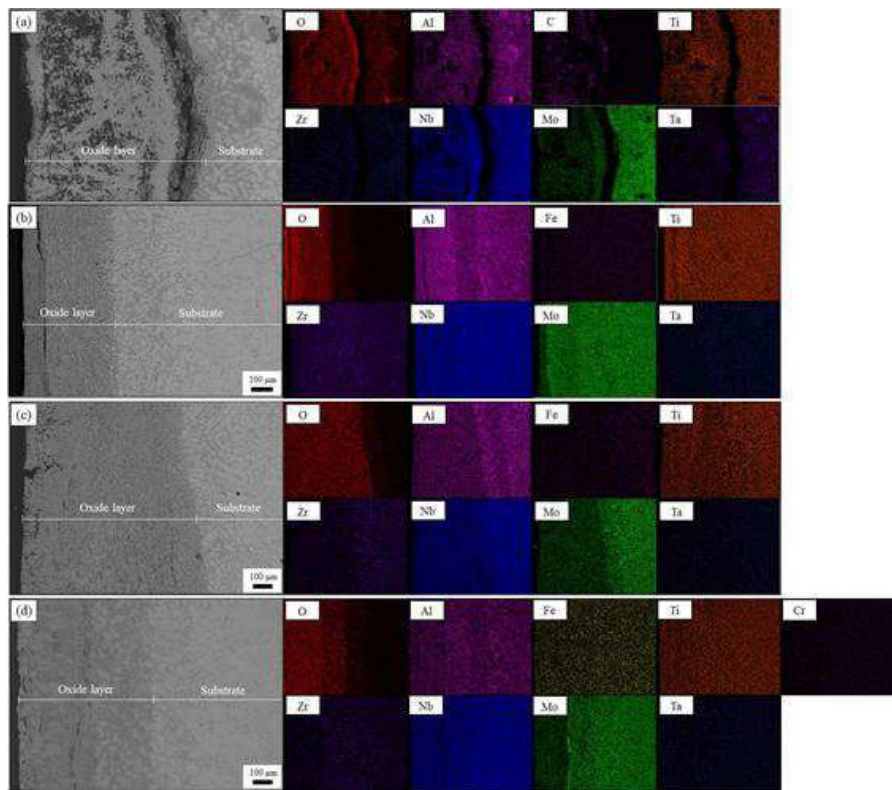
도면12



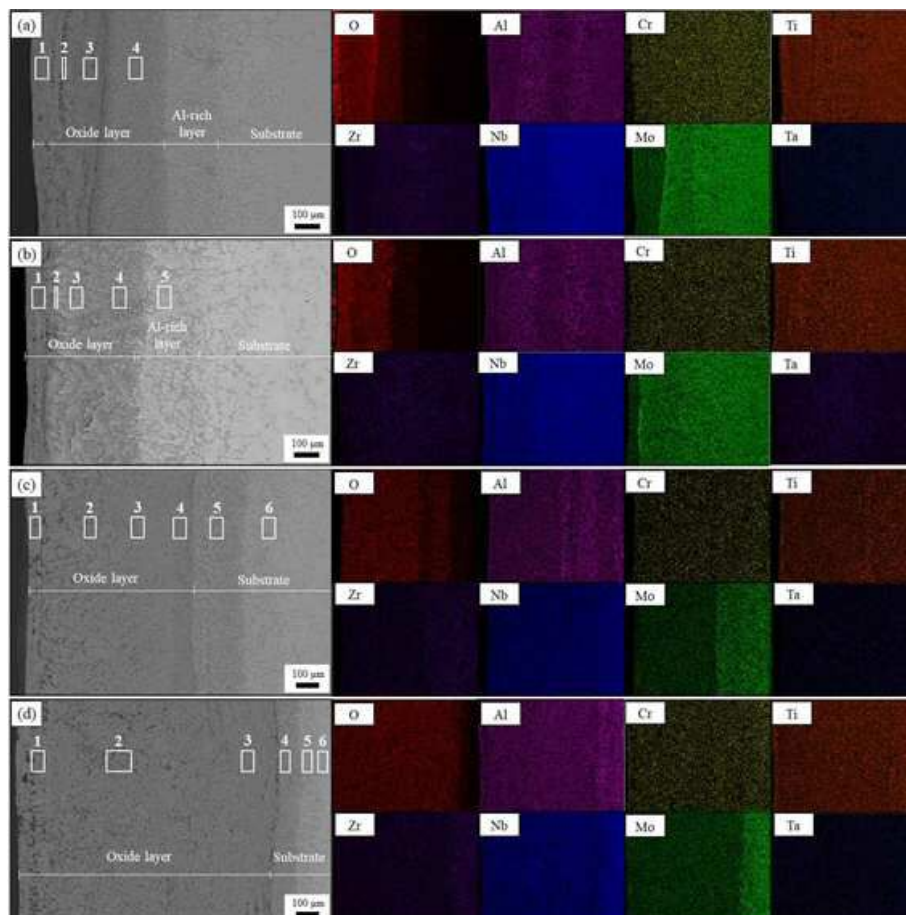
도면13



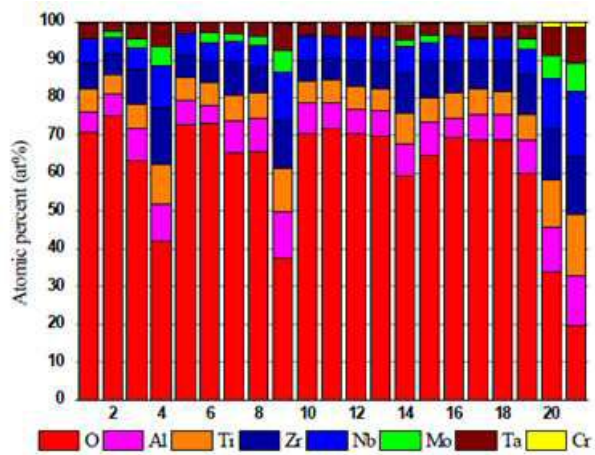
도면14



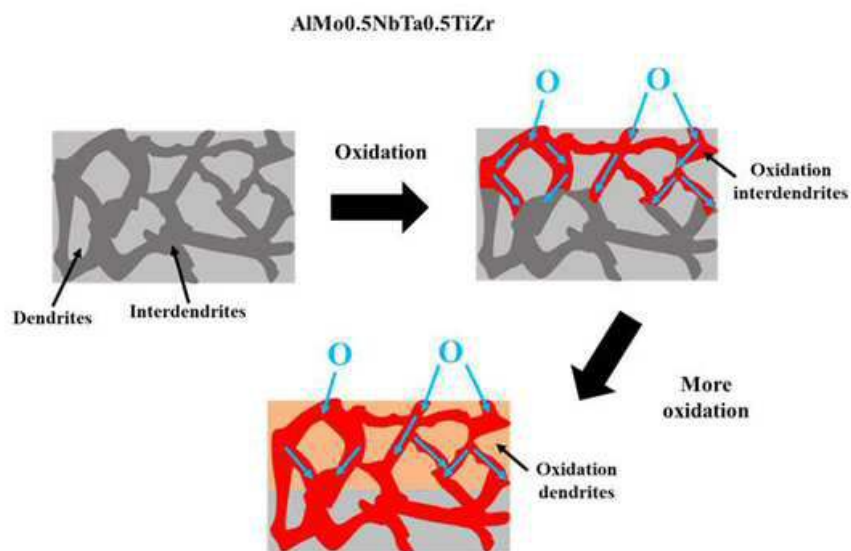
도면15



도면16



도면17



도면18

