



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0158146
(43) 공개일자 2023년11월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C22C 45/10 (2006.01) B22F 1/054 (2022.01)
B22F 9/00 (2006.01) C22C 1/02 (2006.01)
C22C 45/00 (2023.01)
(52) CPC특허분류
C22C 45/10 (2013.01)
B22F 1/054 (2023.08)
(21) 출원번호 10-2022-0057047
(22) 출원일자 2022년05월10일
심사청구일자 2022년05월10일

(71) 출원인
세종대학교산학협력단
서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)
(72) 발명자
홍성환
경기도 하남시 검단산로 108, 302호
김기범
서울특별시 강남구 언주로130길 30, 동양파라곤아파트 102동 1102
박혜진
경기도 남양주시 도농동 434 마제스타워, 101동 3203호
(74) 대리인
김진동

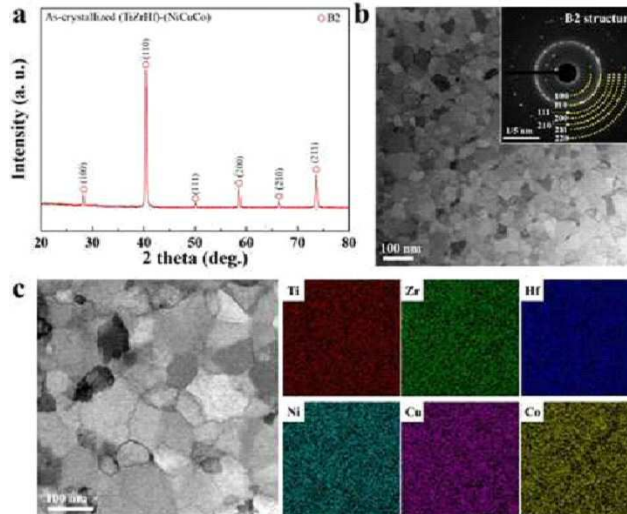
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 단상의 고엔트로피 합금 제조방법 및 이에 의해 제조된 고엔트로피 합금

(57) 요약

본 발명은, 베릴륨을 포함하지 않으면서도, 우수한 비정질 형성능 갖는 고엔트로피 비정질 합금 전구체를 설계하는 방법, 상기 설계 방법을 통해 얻어진 비정질 합금 전구체의 결정화 열처리를 통해 나노 결정립을 갖는 단상의 고엔트로피 합금을 제조하는 방법 및 상기 방법에 따라 제조된 단상의 고엔트로피 합금에 관한 것이다.

대표도 - 도6



(52) CPC특허분류

B22F 9/007 (2013.01)

C22C 1/02 (2013.01)

C22C 45/008 (2013.01)

C21D 2201/03 (2013.01)

C22C 2200/02 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711132391

과제번호 2021R1C1C1006279

부처명 과학기술정보통신부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 개인기초연구(과기정통부)(R&D)

연구과제명 복합 탄성변형기구 기반 탄성변형 한계 7 %급 초고탄성 유연합금 개발

기 여 율 1/1

과제수행기관명 세종대학교

연구기간 2022.03.01 ~ 2023.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

결정화 열처리를 통해 균일한 나노결정립 분포를 나타내며 단상 고엔트로피 합금을 형성할 수 있는 고엔트로피 비정질 합금 전구체 설계 방법으로서,

상기 고엔트로피 비정질 합금 전구체는 AB-타입 B2구조 금속간화합물 구조를 나타내는 것인, 고엔트로피 비정질 합금 전구체 설계 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 고엔트로피 비정질 합금 전구체는,

일반식 $(M_A)-(M_B)$ 로 표시되고,

상기 식에서,

M_A 는 주기율표 3족 내지 8족에 속하는 전이금속 원소 중에서 선택되는 3 종 또는 그 이상의 금속 원소의 조합으로 정의되고,

M_B 는 주기율표 9족 내지 12족에 속하는 전이금속 원소 중에서 선택되는 3 종 또는 이상의 금속 원소의 조합으로 정의되고,

M_A 및 M_B 는 서로 다른 금속 원소로 구성되며, 양자의 대응되는 금속 원소 사이에 짝지음 관계가 성립하고,

상기 M_A 및 M_B 의 정의에 따른 각 금속 원소의 조합을 구성하는 3종 또는 그 이상의 원소는 하기 조건을 충족하는, 고엔트로피 비정질 합금 전구체 설계 방법:

- 1) 원자 반경차(Δr)가 15% 미만
- 2) 전기음성도 차(Δe)가 1.0 미만
- 3) 하기 수학적 1에 따른 혼합열(ΔH_{mix})이 0 kJ/mol 이상, 7 kJ/mol 미만

[수학적 1]

$$\Delta H_{mix} = \sum_{i=1, i \neq j} \Omega_{ij} x_i x_j$$

(여기서, $\Omega_{ij} = 4 \Delta H_{mix}^{AB}$, ΔH_{mix}^{AB} 는 이성분계 액상 AB 합금의 혼합열이다.)

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 M_A 및 M_B 의 정의에 따른 각 금속 원소의 조합을 구성하는 3종 또는 그 이상의 원소는 Hume-Rothery rule을 충족하는, 고엔트로피 비정질 합금 전구체 설계 방법.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 M_A 및 M_B 에서 짝지음을 형성하는 서로 대응되는 금속 원소는 하기 수학적 1에 따른 $-9 \text{ kJ/mol} > H_{mix} > -49 \text{ kJ/mol}$ 을 충족하고, 하기 수학적 2에 따른 $S_{mix} > 12.5 \text{ J/mol}$ 를 충족하는, 고엔트로피 비정질 합금 전구체 설계 방법:

[수학적 1]

$$\Delta H_{mix} = \sum_{i=1, i \neq j} \Omega_{ij} x_i x_j$$

(여기서, $\Omega_{ij} = 4 \Delta H_{mix}^{AB}$, ΔH_{mix}^{AB} 는 이성분계 액상 AB 합금의 혼합열이다.)

[수학적 2]

$$\Delta S_{mix} = -R \sum_{i=1} x_i \ln x_i$$

(여기서, R은 기체상수이고, x_i 는 원소 i의 첨가 원자 비율을 의미한다.)

청구항 5

제2항에 있어서,

상기 M_A 및 M_B 에서 짝지음을 형성하는 금속 원소는 Inoue's empirical rules을 만족하는, 고엔트로피 비정질 합금 전구체 설계 방법.

청구항 6

제2항에 있어서,

상기 M_A 는 Ti, Zr 및 Hf의 조합으로 구성되고, M_B 는 Ni, Cu 및 Co의 조합으로 구성되는 것인, 고엔트로피 비정질 합금 전구체 설계 방법.

청구항 7

제2항에 있어서,

$M_A : M_B = 1:1$ 의 조성비를 충족하는, 고엔트로피 비정질 합금 전구체 설계 방법.

청구항 8

- 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따라 고엔트로피 비정질 합금 전구체를 설계하는 단계;
- 상기 설계된 합금 전구체를 용해하여 용해된 합금을 얻는 단계;
- 용해된 합금을 급속 응고하여 비정질 전구체 합금을 제조하는 단계; 및

d) 응고된 비정질 전구체 합금을 열처리하는 단계;
를 포함하는, 단상의 고엔트로피 합금의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,
상기 단계 b)의 용해는 2506K 내지 2835K에서 수행되는, 단상의 고엔트로피 합금의 제조방법.

청구항 10

제8항에 있어서,
상기 단계 c)의 급속 응고는 10^4 K/s 내지 10^6 K/s의 냉각 속도로 수행되는, 단상의 고엔트로피 합금의 제조방법.

청구항 11

제8항에 있어서,
상기 단계 d)의 열처리는 5 내지 80 K/s의 승온 속도로 730 내지 790 K의 등온 조건에서 수행되는, 단상의 고엔트로피 합금의 제조방법.

청구항 12

제8항의 제조방법으로 제조된 단상의 고엔트로피 합금.

청구항 13

제12항에 있어서,
상기 고엔트로피 합금은 10 내지 100nm의 나노결정립을 갖는 것인, 단상의 고엔트로피 합금.

청구항 14

제13항에 있어서,
상기 나노결정립은 각 원소가 $\pm 1.5\text{at\%}$ 의 오차 범위에서 16.6at%의 균일한 원소 조성비(at%)를 갖는 것인, 단상의 고엔트로피 합금.

청구항 15

$(\text{Ti}_a\text{Zr}_b\text{Hf}_c)-(\text{Ni}_d\text{Cu}_e\text{Co}_f)$ (여기서 $a=b=c=d=e=f$ 및 $a+b+c+d+e+f=100$ mol.%임)으로 표시되는 조성식을 갖는 비정질 합금 전구체의 결정화 열처리를 통해 획득되는, 단상의 고엔트로피 합금.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 단상의 고엔트로피 합금 제조방법 및 이에 의해 제조된 고엔트로피 합금에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 최근 주목받고 있는 고엔트로피 합금은 여러 개의 금속 원소가 유사한 분율로 구성되어, 합금을 구성하는 모든 원소가 주 원소로서 작용하는 합금 시스템이다. 이러한 고엔트로피 합금은 5종 이상의 주요 원소로 구성된다.

[0004] 또한, 고엔트로피 합금은 주성분 원소들이 5 at% 내지 35 at%의 범위에서 동등하거나 거의 동등한 원자 분율을 가지며, 이로 인하여 높은 혼합 엔트로피가 유발되고 이에 금속간 화합물 혹은 중간체 화합물을 형성하는 대신에 고온에서 안정한 간단한 구조의 고용체를 형성한다. 이 고용체는 구성원소 간의 큰 반지름 차이로 인해 복잡한 내부 응력이 나타나고 이로 인해 유발되는 격자 변형을 갖는다. 또한 5종 이상의 합금 원소가 용질 원자로서 모두 작용하여 매우 느린 확산 속도를 나타내고, 이로 인해 고온에서의 기계적 특성을 유지할 수 있게 된다.

[0005] 이러한 고엔트로피 합금의 예로는, Co, Cr, Fe, Mn, Ni 원소 등의 조합을 통해 설계된 FCC 구조의 고엔트로피 합금, 또는 Nb, Mo, Ta, W, V, Ti, Zr, Hf 원소 등의 조합을 통해 설계된 BCC 구조의 고엔트로피 합금 등이 알려져 있다.

[0006] FCC 구조의 고엔트로피 합금 중 대표적인 합금인 Cantor 합금(CoCrFeMnNi)은 약 200 MPa/m²에 달하는 파괴인성을 나타내어 티타늄 합금의 3배에 가까운 강도를 갖는 것으로 보고되었고, BCC 구조의 고엔트로피 합금 중 대표적인 합금인 Senkov 합금(NbMoTaW(V))은 약 180 MPa·cm³/g의 우수한 비항복강도 뿐만 아니라 Inconel 718, Hynes 230과 같은 내열합금에 비해 약 800℃ 이상의 고온에서 우수하고 안정적인 항복강도 특성을 나타내는 것으로 보고되었다. 그러나, 종래 알려진 합금들에서 고엔트로피 특성을 보유하면서 단상 구조를 갖는 합금을 찾는 것은 매우 어렵다.

[0007] 또한, 최근 기존 고엔트로피 합금 조성에 Al, Cu와 같은 원소들을 첨가해 보거나, 새로운 원소 조합을 갖는 고엔트로피 시스템을 설계하고자 하는 시도도 이루어지고 있으나, 이렇게 얻어진 합금 대부분은 이상(dual-phase) 또는 다상(multi-phase) 구조를 갖고, 이로 인해 합금이 보유하여야 하는 고엔트로피 특성이 오히려 저하되는 경향을 나타내는 것으로 드러났다.

[0008] 한편, 고엔트로피 합금의 제조과정에서, 중간체로 사용되는 비정질 합금 전구체를 결정화시키기 위한 목적으로 열처리를 이용하고 있으나, 열처리 공정에서 고려되어야 하는 다양한 인자에 따라 최종 합금의 상 구조의 차이가 발생하게 되며, 특히 주성분 원소들의 전체적인 분포도가 균일하고, 매우 미세한 결정립으로 이루어진 단상의 합금을 제조하기 위한 열처리 조건을 특정하는 데에는 많은 기술적 난관이 존재한다.

[0009] 관련하여, 현재까지 보고된 고엔트로피 비정질 합금들은 결정화 열처리 시, 단상 구조가 아닌 BCC, FCC 상 및 금속간 화합물로 이루어진 다상 구조를 형성하는 것으로 드러났다. 또한, 다른 합금 원소들과 혼합 시 매우 낮은 혼합엔탈피 값을 나타내어 합금의 비정질 형성능을 향상시키는데 효과적인 것으로 알려진 베릴륨(Be)을 포함하는 고엔트로피 비정질 합금도 알려져 있으나, 결정화 과정에서 합금 원소들 간의 분리와 금속간 화합물 형성이 유도되므로, 실제로 단상 구조의 고엔트로피 합금을 얻기는 어렵다.

[0010] 대한민국 공개특허 제10-2020-0093913호는 베릴륨을 포함한 고엔트로피 비정질 합금에 대하여 개시하고 있으나, 단상의 고엔트로피 합금을 제조하기 위한 합금 전구체 설계 과정에 대해 개시하고 있지만, 나노 결정립이 형성되고, 성분 분포가 전체적으로 균일하고, 단상을 갖는 고엔트로피 합금을 제조하기 위한 열처리 과정의 구체적인 조건 등에 대한 명확한 기술적 솔루션을 제공하고 있지 못하고 있으며, 실제로 제조된 합금은 비정질 합금이며, 나노 결정립을 가지는 단상의 고엔트로피 합금이 아니다. 뿐만 아니라, 베릴륨은 국제발암연구기구(IARC)에서 폐암 위험 증가와 암 사망 사이에 관련성으로 인해 발암 물질(Group1)로 분류되어 있어, 산업적 활용하기에는 한계가 있다.

[0011] 따라서, 당업계에는 베릴륨과 같은 유해 금속 원소를 포함하지 않으면서도 우수한 비정질 형성능을 갖는 고엔트로피 비정질 합금 전구체를 설계하고, 이를 통해 단상의 고엔트로피 합금을 제조하는 방법에 대한 요구는 여전히 존재한다.

선행기술문헌

특허문헌

[0013] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제10-2020-0093913호 (공개일: 2020.08.06.)

비특허문헌

- [0014] (비특허문헌 0001) 1. R. Kozak, A. Sologubenko, W. Steurer, Single-phase high-entropy alloys - an overview, Zeitschrift fur Kristallographie - Crystalline Materials, 230 (2015) 55-68.
- (비특허문헌 0002) 2. L. Sum, R.J. Cava, High-entropy alloy superconductors: Status, opportunities, and challenges, Phys. Rev. Mater. 3 (2019) 090301.
- (비특허문헌 0003) 3. Y. Zhang, T.T. Zuo, Z. Tang, M.C. Gao, K.A. Dahmen, P.K. Liaw, Z.P. Lu, Microstructures and properties of high-entropy alloys, Prog. Mater. Sci. 61 (2014) 1-93.
- (비특허문헌 0004) 4. O.N. Senkov, G.B. Wilks, J.M. Scott, D.B. Miracle, Mechanical properties of Nb₂₅Mo₂₅Ta₂₅W₂₅ and V₂₀Nb₂₀Mo₂₀Ta₂₀W₂₀ refractory high entropy alloys, Intermetallics 19 (2011) 698-706.
- (비특허문헌 0005) 5. S.H. Hong, H.J. Park, G. Song, P.K. Liaw, K.B. Kim, Ultrafine shape memory alloys synthesized using a metastable metallic glass precursor with polymorphic crystallization. Appl. Mater. Today 22 (2021) 100961.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0015] 본 발명은 전술한 종래 기술의 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로서, 베릴륨을 포함하지 않으면서도, 우수한 비정질 형성능 갖는 고엔트로피 비정질 합금 전구체를 설계하는 방법, 상기 설계 방법을 통해 얻어진 비정질 합금 전구체의 결정화 열처리를 통해 나노 결정립을 갖는 단상의 고엔트로피 합금을 제조하는 방법, 및 상기 방법에 따라 제조된 단상의 고엔트로피 합금을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0017] 일 측면에서, 본 발명은 우수한 비정질 형성능 갖는 고엔트로피 비정질 합금 전구체를 설계하는 방법으로서, 상기 고엔트로피 비정질 합금 전구체는 AB-타입 B₂구조의 금속간화합물(intermetallic compound) 구조를 나타내는 것인, 고엔트로피 비정질 합금 전구체 설계 방법을 제공한다.
- [0018] 또 다른 측면에서, 본 발명은 a) 전술한 설계 방법에 따라 고엔트로피 비정질 합금 전구체를 설계하는 단계; b) 상기 설계된 합금 전구체를 용해하여 용해된 합금을 얻는 단계; c) 용해된 합금을 급속 응고하여 비정질 전구체 합금을 제조하는 단계; 및 d) 응고된 비정질 전구체 합금을 열처리하는 단계;를 포함하는 단상의 고엔트로피 합금 제조방법을 제공한다.
- [0019] 또 다른 측면에서, 본 발명은 전술한 비정질 합금 전구체 설계방법 및 결정화 열처리를 포함하는 고엔트로피 합금 제조방법을 통해 얻어진 단상의 고엔트로피 합금을 제공한다.

발명의 효과

[0021] 본 발명은 우수한 비정질 형성능을 갖는 고엔트로피 비정질 합금 전구체를 설계하고, 이러한 비정질 합금 전구체의 결정화 열처리를 통해 나노 결정립을 갖는 단상의 고엔트로피 합금을 제공할 수 있다.

[0022] 또한, 본 발명은 고엔트로피 비정질 합금 설계방법을 제공함으로써, 열처리를 통해 단상을 갖는 고엔트로피 합금을 용이하게 제조할 수 있고, 나노 결정립이 형성되고, 성분 분포가 전체적으로 균일하며, 단상을 갖는 고엔트로피 합금을 제조할 수 있다.

[0023] 또한, 본 발명은 고엔트로피 비정질 전구체 합금 설계방법을 제공함으로써, 유리전이온도 및 결정화 개시 온도 구간에서 결정화 열처리 공정 시 다형적 결정화 기구를 통해 B2구조를 갖는 단상 나노 결정립 고엔트로피 합금을 제조할 수 있다.

[0024] 또한, 본 발명은 고엔트로피 비정질 합금의 상대적으로 낮은 결정화 온도와 높은 과냉도 상태에서의 느린 확산을 통한 다형적 결정화 거동으로 인해 동일한 조성의 고엔트로피 합금의 주조 시 발생하는 용질 분리 현상을 피할 수 있고, 이를 통해 성분 분포가 전체적으로 균일하며, 단상을 갖는 고엔트로피 합금을 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0026] 도 1은 본 발명의 고엔트로피 비정질 합금 전구체 설계에 따른 M_A 와 M_B 의 원소 조합을 갖는, AB-타입 B2 구조의 금속간화합물을 나타낸 도면(a), M_A 와 M_B 의 금속 원소 조합 간의 열역학적 안정성을 나타낸 도면(b)이다.

도 2은 본 발명에 따른 고엔트로피 합금 제조방법의 중요 단계를 나타낸 순서도이다.

도 3은 본 발명의 일 실시형태에 따른 (TiZrHf)-(NiCoCu) 6원계 고엔트로피 비정질 합금 전구체의 X-선 회절을 나타낸 도면(a), 투과전자현미경 명시야상 미세조직 및 제한시야 회절도형(b) 및 시차주사열분석 곡선을 나타낸 도면(c)이다.

도 4는 본 발명의 일 실시형태에 따른 (TiZrHf)-(NiCuCo) 6원계 고엔트로피 합금의 시차주사열량법(DSC) 승온 열처리 조건 변화에 따른 유리전이온도(T_g) 및 결정화 개시온도(T_{x1}) 변화를 나타낸 도면이다.

도 5는 본 발명의 일 실시형태에 따른 (TiZrHf)-(NiCuCo) 6원계 고엔트로피 합금의 나노결정립화 열처리 공정 조건 확립을 나타낸 도면으로, 과냉각액상 온도 영역 내 등온 열처리 시차주사열량 곡선(a), 등온 열처리 온도 별 시간-결정화 분율 곡선(b), 아브라미 지수(Avrami exponent, n) 값(c), 결정화 진행에 따른 로컬(local) 아브라미 지수(n) 변화 곡선(d)이다.

도 6은, 본 발명의 일 실시형태로서, 본 발명에 따른 비정질 합금 전구체를 열처리 공정에 적용하여 제조한 단상의 나노결정립 고엔트로피 합금의 X-선 회절을 나타낸 도면(a), 투과전자현미경으로 명시야에서 관찰한 미세조직 및 제한시야에서 관찰한 회절을 나타낸 도면(b), 투과전자현미경으로 고배율 하에서 명시야에서 관찰한 미세조직 및 에너지 분산 분광기(EDS) 분석을 이용하여 얻은 해당 합금 조직 내 구성원소 분산 지도(elemental maps)를 나타낸 도면(c)이다.

도 7은 대조군으로서 아크 흡입 주조법으로 제조한 (TiZrHf)-(NiCuCo) 합금의 X-선 회절 및 주사전자현미경 미세조직사진(a), 전자빔 미세 분석법(EPMA)을 이용하여 얻은 해당 합금 미세조직 및 구성원소 분산 지도(elemental maps)(b)이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 첨부한 도면을 참고로 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

[0028] 일 실시형태에서, 본 발명은 결정화 열처리를 통해 균일한 나노결정립 분포를 나타내며 단상을 형성할 수 있는 고엔트로피 비정질 합금 전구체 설계 방법으로서, 더 구체적으로 AB-타입 B2구조의 금속간화합물 구조를 나타내는 것인, 고엔트로피 비정질 합금 전구체의 설계 방법에 관한 것이다.

[0029] 본 발명에 따른 고엔트로피 비정질 합금 전구체는 일반식 (M_A)-(M_B)로 표시되는 조성식을 갖도록 설계된다.

[0030] 상기 일반식에서, M_A 는 주기율표 3족 내지 8족에 속하는 전이금속 원소 중에서 선택되는 3 종 또는 그 이상의 금속 원소의 조합으로 정의되고, M_B 는 주기율표 9족 내지 12족에 속하는 전이금속 원소 중에서 선택되는 3 종

또는 이상의 금속 원소의 조합으로 정의되고, M_A 및 M_B 는 서로 다른 금속 원소로 구성되며, 양자의 대응되는 금속 원소 사이에 짝지음 관계가 성립한다.

[0031] 상기 M_A 및 M_B 의 정의에 따른 각 금속 원소의 조합을 구성하는 3종 또는 그 이상의 원소는 하기 조건을 충족할 수 있다.

[0032] 1) 원자 반경차(Δr)가 15% 이하, 바람직하게는 9% 이하

[0033] 2) 전기음성도 차(Δe)가 1.0 이하, 바람직하게는 0.2 이하

[0034] 3) 하기 수학적 1에 따른 혼합열(ΔH_{mix})이 0 kJ/mol 이상, 7 kJ/mol 미만, 바람직하게는 0 kJ/mol 이상, 6 kJ/mol 이하

[0036] [수학적 1]

$$\Delta H_{mix} = \sum_{i=1, i \neq j} \Omega_{ij} x_i x_j$$

[0037]

(여기서, $\Omega_{ij} = 4 \Delta H_{mix}^{AB}$, ΔH_{mix}^{AB} 는 이성분계 액상 AB 합금의 혼합열이다.)

[0038]

[0039] 상기 M_A 및 M_B 의 정의에 따른 각 금속 원소의 조합을 구성하는 3종 또는 그 이상의 원소는 해당 기술분야에 공지된 Hume-Rothery rule을 충족할 수 있다.

[0040] 상기 M_A 및 M_B 양자에서 짝지음 관계를 형성하는 서로 대응되는 금속 원소는 상기 수학적 1에 따른 $-9 \text{ kJ/mol} > \Delta H_{mix} > -49 \text{ kJ/mol}$ 을 충족하고, 하기 수학적 2에 따른 $S_{mix} > 12.5 \text{ J/mol}$ 를 충족할 수 있다. 수학적 1에 따른 $-9 \text{ kJ/mol} > \Delta H_{mix} > -29.9 \text{ kJ/mol}$ 을 충족하고, 하기 수학적 2에 따른 $S_{mix} > 14.8 \text{ J/mol}$ 를 충족하는 것이 바람직할 수 있다.

[0041] [수학적 2]

$$\Delta S_{mix} = -R \sum_{i=1} x_i \ln x_i$$

[0042]

(여기서, R은 기체상수이고, x_i 는 원소 i의 첨가 원자 비율을 의미한다.)

[0043]

[0044] 또한, M_A 및 M_B 양자 간에 짝지음을 형성하는 금속 원소는 해당 기술분야에 공지된 Inoue's empirical rules을 만족할 수 있다.

[0045] 전술한 고엔트로피 비정질 합금 전구체의 설계 규칙에 따르면, 우수한 비정질 형성능을 갖는 고엔트로피 비정질 합금 전구체를 얻을 수 있으며, 열처리 후 목적하는 단상의 고엔트로피 합금을 형성하는 데 특히 유리할 수 있다.

[0046] 일 실시형태에서, 예를 들어, 본 발명에 따른 고엔트로피 비정질 합금 전구체의 M_A 는 바람직하게는 Ti, Zr 및 Hf의 조합으로 구성되고, M_B 는 바람직하게는 Ni, Cu 및 Co의 조합으로 구성되며, Ti-Ni, Zr-Cu, Hf-Co 금속 원소 간에 짝지음 관계가 성립하고, $M_A : M_B = 1:1$ 의 조성비를 가질 수 있다.

[0047] 도 1을 참조하면, 본 발명의 비정질 합금 전구체 설계에 따른 M_A 와 M_B 의 원소 조합을 갖는, AB-타입 B2구조의 금속간화합물 구조를 갖는 화합물(a)은, M_A 와 M_B 의 원소 조합 간의 열역학적 안정성이 우수함을 확인할 수 있다 (b).

[0048] 또 다른 실시형태에서, 본 발명은 a) 전술한 설계 방법에 따라 고엔트로피 비정질 합금 전구체를 설계하는 단계; b) 상기 설계된 합금 전구체를 용해하여 용해된 합금을 얻는 단계; c) 용해된 합금을 급속 응고하여 비정

질 전구체 합금을 제조하는 단계; 및 d) 응고된 비정질 전구체 합금을 열처리하는 단계;를 포함하는 단상의 고엔트로피 합금 제조방법에 관한 것이다.

[0049] 관련하여, 도 2에 나타난 순서도로부터, 본 발명에 따른 고엔트로피 합금 제조방법의 주요 단계를 확인할 수 있다.

[0050] 단계 a)는 비정질 합금 전구체를 설계하는 단계로서, 전술한 비정질 합금 설계 방법에 따라 수행될 수 있으며, 전술한 내용과 동일하게 설계할 수 있다.

[0051] 단계 b)는 설계된 합금 전구체를 용해하는 단계로서, 일반적으로 당업계에 알려진 방법이라면 아르곤 기체 분위기에서 제한 없이 사용 가능하며, 2506K 내지 2835K 에서 진행될 수 있으며, 상기 온도 범위를 벗어나는 경우, 합금원소의 기화 또는 비용해의 문제점이 발생할 수 있어 상기 범위가 바람직하다.

[0052] 단계 c)는 용해된 합금을 급속 응고하여 비정질 전구체 합금을 제조하는 단계로서, 10^4 K/s 내지 10^6 K/s의 냉각 속도로 진행할 수 있으며, 바람직하게는 10^4 K/s의 냉각 속도로 진행할 수 있다. 상기 냉각 속도가 10^4 K/s 미만으로 진행되면, 응고 시 결정구조가 비정질이 아닌 결정질로 형성될 수 있고, 이에 따라 결정화를 위한 열처리 공정 단계에서 나노 결정립의 형성이 용이하지 않고, 형성되더라도 합금 전체적으로 균일하게 분포되지 않으며, 용질분리 현상으로 인해 고엔트로피 합금이 다상으로 형성될 수 있다.

[0053] 단계 d)는 응고된 비정질 전구체 합금을 열처리하여, 비정질을 나노결정립화하여, 단상의 고엔트로피 합금을 제조하는 단계이다. 상기 열처리는 5 내지 80 K/s의 승온 속도로 가열하여 730 내지 790 K의 등온 조건에서 진행할 수 있으며, 바람직하게는 30 내지 50 K/s의 승온 속도로 가열하여 750 내지 770K의 등온 조건에서 진행할 수 있다. 이때, 승온 조건이 5 K/s 미만이거나, 등온 조건이 730 K 미만이면, 열 처리 시간이 너무 길어져 바람직한 크기를 갖는 나노결정립이 형성되지 않을 수 있고, 승온 조건이 80 K/s를 초과하거나, 등온 조건이 790 K를 초과하면, 결정립 성장 속도가 급격히 증가하여 조대한 결정립이 형성될 수 있으며, 상기 열처리 온도 조건에서 본 발명에 따른 고엔트로피 합금의 아브라미 지수는 3~4일 수 있다.

[0054] 또 다른 실시형태에서, 본 발명은 전술한 제조방법으로 제조된 단상의 고엔트로피 합금에 관한 것이다. 본 발명에 따른 고엔트로피 합금은, 합금 전체적으로 균일하게 분포하는 10 내지 100nm의 나노결정립을 가질 수 있으며, B2 구조의 단상을 가질 수 있다. 본 발명에 따른 고엔트로피 합금의 나노결정립은 각 원소가 $\pm 1.5\text{at\%}$ 의 오차 범위에서 16.6at%의 균일한 원소 조성비(at%)를 가질 수 있다.

[0055] 예를 들어, 본 발명은 전술한 비정질 합금 전구체 설계를 통해 $(\text{Ti}_a\text{Zr}_b\text{Hf}_c)-(\text{Ni}_d\text{Cu}_e\text{Co}_f)$ (여기서 $a=b=c=d=e=f$ 이고, $a+b+c+d+e+f=100 \text{ mol.\%}$ 임)으로 표시되는 조성식을 갖는 비정질 합금 전구체를, 전술한 단상의 고엔트로피 합금 제조방법을 거쳐 획득되는, 단상의 고엔트로피 합금을 제공할 수 있다.

[0056] 이하, 본 발명에 따른 구체적인 실시예를 들어 설명한다.

[0058] 실시예

[0059] 원자 반경차(Δr)가 9% 이하이며, 전기음성도 차(Δe)가 0.2 이하이고, A 그룹 및 B 그룹간 음의 혼합열(ΔH_{mix})이 -29.9 kJ/mol 이고, 혼합 엔트로피가 14.9 J/mol 인 조성식 $(\text{TiZrHf})-(\text{NiCuCo})$ 으로 표시되는 비정질 합금 전구체를 설계하였다. 이후, 상기 비정질 합금을 용해시킨 후, 10^4 K/s를 초과하는 냉각 속도로 급속 응고하였으며, 730 내지 790 K에서 등온 열처리를 진행하였고, 이때, 승온 조건은 5 내지 80K/s로 설정하였으며, 단상의 고엔트로피 합금을 얻었다.

[0061] 비교예

[0062] 아크 용입 주조법으로 $(\text{TiZrHf})-(\text{NiCuCo})$ 고엔트로피 합금을 제조하였다.

[0063] 구체적으로, Ti, Zr, Hf, Ni, Cu 및 Co를 동일한 함량으로 아르곤 기체 분위기 하에서 아크 용해시킨다. 이후, 용해된 금속을 응고시켜 $(\text{TiZrHf})-(\text{NiCuCo})$ 고엔트로피 합금을 제조한다.

- [0065] 이하, 도면에 따라 상기 실시예 및 비교예를 설명한다.
- [0067] 도 3은 본 발명의 일 실시형태에 따른 (TiZrHf)-(NiCuCo) 6원계 고엔트로피 비정질 합금 전구체의 X-선 회절을 나타낸 도면(a), 투과전자현미경 명시야상 미세조직 및 제한시야 회절도형(b) 및 시차주사열분석 곡선을 나타낸 도면(c)이고, 도 4는 본 발명의 일 실시형태에 따른 (TiZrHf)-(NiCuCo) 6원계 고엔트로피 합금의 시차주사열량법(DSC) 승온 열 처리 조건 변화에 따른 유리전이온도(T_g) 및 결정화 개시온도(T_{x1}) 변화를 나타낸 도면이다.
- [0068] 도 3을 참조하면, 본 발명의 실시예에서 제조된 고엔트로피 합금의 비정질 특유의 broad diffraction (XRD) 및 halo diffraction (SAED)를 확인할 수 있으며, DSC 처리 시 비정질 합금의 특징인 유리전이온도(T_g) 및 결정화 개시온도(T_{x1})를 확인할 수 있고, 도 4를 참조하면, DSC 승온 열처리 조건 변화에 따라 유리전이온도 및 결정화 개시온도의 변화를 확인할 수 있다.
- [0069] 도 5는 본 발명의 일 실시형태에 따른 (TiZrHf)-(NiCuCo) 6원계 고엔트로피 합금의 나노결정립화 열처리 공정 조건 확립을 나타낸 도면으로, 과냉각액상 온도 영역 내 등온 열처리 시차주사열량 곡선(a), 등온 열처리 온도 별 시간-결정화 분율 곡선(b), 아브라미 지수(Avrami exponent, n) 값(c), 결정화 진행에 따른 로컬(local) 아브라미 지수(n) 변화 곡선(d)이다.
- [0070] 도 5를 참조하면, 과냉각 액상영역($\Delta T_x = T_{x1} - T_g$) 내 등온 열처리 온도가 증가함에 따라 결정화 속도가 증가하는 것을 확인할 수 있으며, 열처리 조건 내에서 본 발명에 따른 고엔트로피 비정질 전구체의 아브라미 지수가 3~4임을 확인할 수 있다.
- [0071] 도 6은, 본 발명의 일 실시형태로서, 본 발명에 따른 비정질 합금 전구체를 열처리 공정에 적용하여 제조한 단상의 나노결정립 고엔트로피 합금의 X-선 회절을 나타낸 도면(a), 투과전자현미경으로 명시야에서 관찰한 미세조직 및 제한시야에서 관찰한 회절을 나타낸 도면(b), 투과전자현미경으로 고배율 하에서 명시야에서 관찰한 미세조직 및 에너지 분산 분광기(EDS) 분석을 이용하여 얻은 해당 합금 조직 내 구성원소 분산 지도(maps)를 나타낸 도면(c)이다.
- [0072] 도 6을 참조하면, 고엔트로피 비정질 합금 전구체가 열처리를 통해 B2 구조의 단상 나노결정립 고엔트로피 합금으로 제조된 것을 확인할 수 있고, 제조된 단상 고엔트로피 합금의 결정립의 크기가 10 내지 100nm임을 확인할 수 있다. 또한, 나노 결정립의 조성이 $Ti_{16.3}Zr_{15.9}Hf_{17.2}Ni_{16.8}Cu_{16.6}Co_{17.1}$ (in at.%)으로, 오차범위 $\pm 1.3at\%$ 에서 16.6at%의 균일한 조성을 갖는 것을 확인할 수 있다.
- [0073] 도 7은 대조군으로서 아크 흡입 주조법으로 제조한 (TiZrHf)-(NiCuCo) 합금의 X-선 회절 및 주사전자현미경 미세조직사진(a), 전자빔 미세 분석법(EPMA)을 이용하여 얻은 해당 합금 미세조직 및 구성원소 분산 지도(elemental maps)(b)이다.
- [0074] 도 7을 참조하면, 아크 흡입 주조법으로 제조된 동일한 합금 원소 조성의 고엔트로피 합금은 XRD 분석 시 B2 구조의 단상처럼 보이나, 실제 미세조직 분석 결과 dendrite 및 interdendrite로 이루어진 다상 구조를 나타내는 것을 확인할 수 있다. 또한, 전자빔 미세 분석법(EPMA)을 이용한 원소 map 분석 시, 하기 표 1과 같이 dendrite 및 interdendrite 상들이 서로 상이한 원소 조성을 나타내고 있고, 오차범위가 $\pm 1.3at\%$ 이상인 것을 확인할 수 있다.

표 1

Region	Ti (at. %)	Zr (at. %)	Hf (at. %)	Ni (at. %)	Cu (at. %)	Co (at. %)
Interdendrite	20.85	27.14	7.89	13.33	25.47	5.32
Dendrite	15.46	15.29	16.83	18.46	13.63	20.33

[0076]

- [0078] 실시예와 비교예에서, 합금의 상 면에서 각각 단상 및 다상으로 차이가 나타났으며, 원소 조성면에서 실시예는

균일한 반면, 비교예는 상대적으로 불균일하게 나타났다.

[0079] 비교예의 경우, 아크 흡입 주조법으로 합금을 제조할 때 응고 과정에서 특정 원소들의 용질 분리에 의해 interdendrite가 형성되었기 때문인 것으로 판단된다.

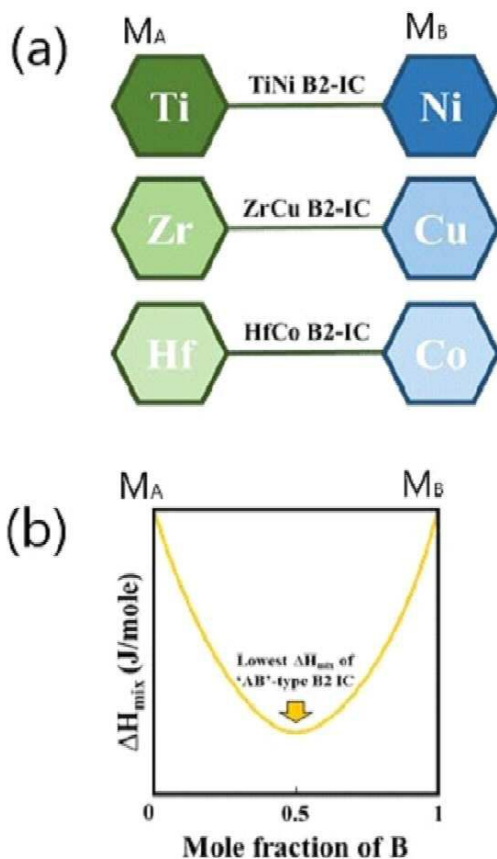
[0080] 이에 비해 본 발명은, 비정질 전구체의 상대적으로 낮은 결정화 온도 및 높은 과냉도 상태에서의 느린 확산을 통한 결정화 거동을 통해 용질 분리를 억제할 수 있고, 이를 통해 B2 단상 구조와, 균일한 조성을 갖는 고엔트로피 합금을 제조할 수 있다.

[0082] 이상으로 본 발명의 바람직한 실시예를 상세하게 설명하였다. 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다.

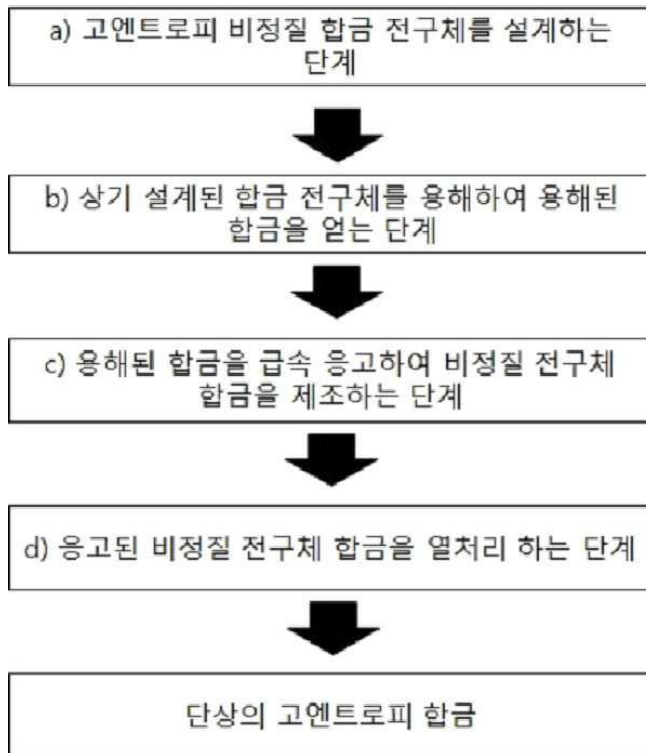
[0083] 따라서, 본 발명의 범위는 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미, 범위 및 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

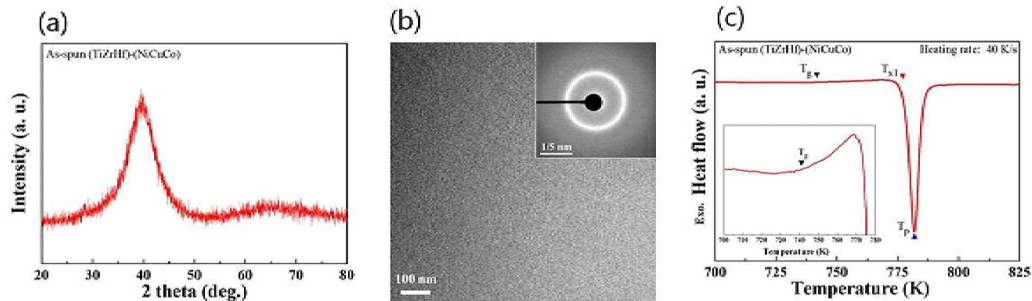
도면1



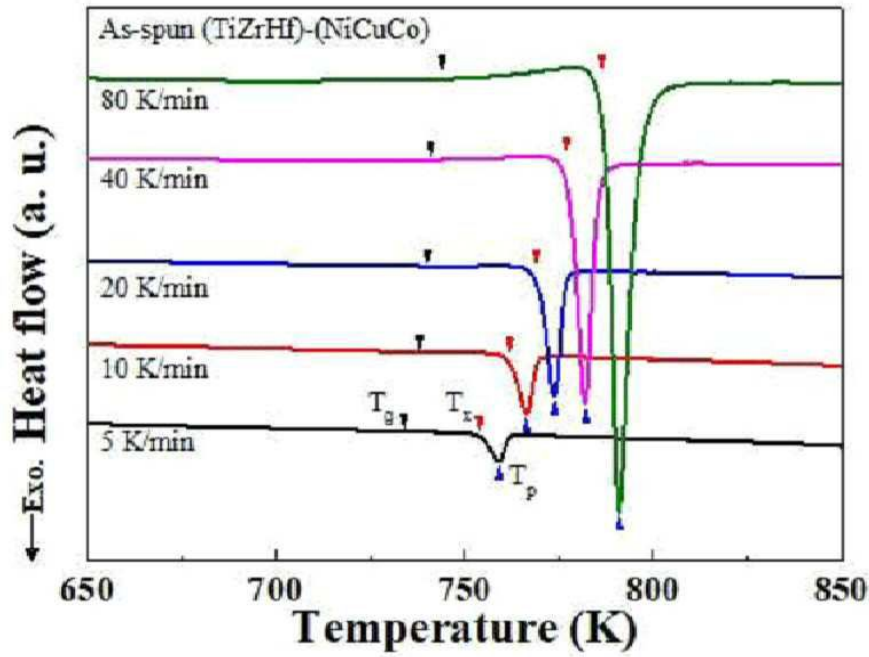
도면2



도면3



도면4



도면5

