(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0030213
(43) 공개일자 2025년03월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B22F 1/07 (2022.01) *B22F 10/28* (2021.01)
B33Y 70/00 (2020.01) *C22C 1/04* (2023.01)
C22C 30/00 (2006.01) *C22C 38/52* (2006.01)
(52) CPC특허분류
B22F 1/07 (2023.08)
B22F 10/28 (2023.08)
(21) 출원번호 10-2023-0111291
(22) 출원일자 2023년08월24일
심사청구일자 2023년08월24일

(71) 출원인
한국재료연구원
경상남도 창원시 성산구 창원대로 797 (상남동)
(72) 발명자
박정민
경상남도 창원시 성산구 원이대로878번길 9(가음동, 창원 가음 한화 꿈에그린)
김형섭
경상북도 포항시 남구 지곡로 155 (지곡동, 교수아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이원희

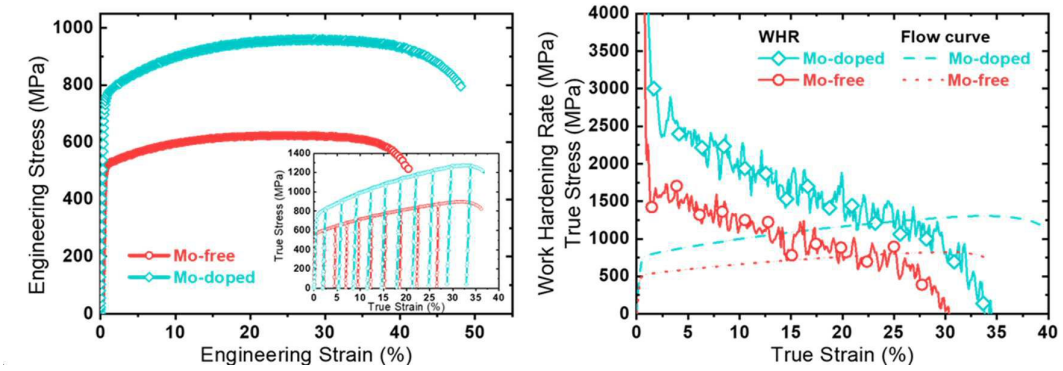
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 **고인장 특성을 갖는 3D 프린팅용 철계 합금 조성물 및 이의 설계방법**

(57) 요 약

본 발명은 고인장 특성을 갖는 3D 프린팅용 철계 합금 조성물 및 이의 설계방법에 관한 것으로, 구체적으로는 Fe: 40 내지 60 원자%, Co: 10 내지 25 원자%, Ni: 5 내지 15 원자% 및 Cr: 10 내지 20 원자%을 포함하고, 3D프린팅 공정으로 형성된 셀 경계(cell bounrary)에 편석되는 편석 원소로서 3 내지 15 원자%의 Mo, Pb, W, Re 중 1종 이상을 포함하는, 3D 프린팅용 철계 합금 조성물 및 이의 설계방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도6



(52) CPC특허분류
B33Y 70/00 (2023.05)
C22C 1/04 (2023.01)
C22C 30/00 (2021.01)
C22C 38/52 (2013.01)

(72) 발명자
권현석
경상북도 포항시 남구 대잠길79번길 13 (대잠동, 그린캐슬)
김경태
부산광역시 북구 금곡대로 240 (화명동, 롯데 캐슬 멤버스)
유지훈
부산광역시 동래구 동래로 53 (명륜동, 명륜쌍용예가)
최중호
경상남도 양산시 물금읍 범어로 77 (우미린아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711120188
과제번호 PNK7040
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 재료연구소
연구사업명 재료연구소연구운영비지원(R&D)(주요사업비)
연구과제명 금속 3D 프린팅용 분말소재 및 부품제조 공정 기반 기술개발(5/5)
기 여 율 1/2
과제수행기관명 한국기계연구원 부설 재료연구소
연구기간 2020.01.01 ~ 2020.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711196864
과제번호 PNK8960
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국재료연구원
연구사업명 한국재료연구원연구운영비지원(주요사업비)
연구과제명 준안정 미세구조 기반 열전소재 기술개발(6/6)
기 여 율 1/2
과제수행기관명 한국재료연구원
연구기간 2023.01.01 ~ 2023.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

Fe: 40 내지 60 원자%, Co: 10 내지 25 원자%, Ni: 5 내지 15 원자% 및 Cr: 10 내지 20 원자%을 포함하고, 3D 프린팅 공정으로 형성된 셀 경계(cell bounrary)에 편석되는 편석 원소로서 3 내지 15 원자%의 Mo, Pb, W, Re 중 1종 이상을 포함하는, 3D 프린팅용 철계 합금 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 3D 프린팅용 철계 합금 조성물은 0.01 내지 1.5 원자%의 C 및 B 중 1 종 이상을 더 포함하는, 3D 프린팅용 철계 합금 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 3D 프린팅용 철계 합금 조성물은 철계 중엔트로피 합금 조성물인, 3D 프린팅용 철계 합금 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 3D 프린팅용 철계 합금 조성물은 LPBF(Laser Power Bed Fusion) 공정용 합금 조성물인, 3D 프린팅용 철계 합금 조성물.

청구항 5

제1항의 철계 합금 조성물을 3D 프린팅하여 제조되는, 3D프린팅 조형물.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 3D프린팅 조형물은 평균 직경이 20 μm 내지 100 um인 결정립; 및

상기 결정립 내부에 평균 직경이 100 내지 1000 nm인 나노 셀;을 포함하는, 3D프린팅 조형물.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 나노 셀 및 나노 셀 사이에 형성된 셀 경계(cell booundary)에 Mo, Pb, W, Re 중 1종 이상이 편석되어 있는, 3D프린팅 조형물.

청구항 8

강화모델을 통해 예측된 강도값을 기반으로 3D 프린팅용 철계 합금 조성물을 설계하는 방법으로서,

마찰 응력(friction stress), 통계적 축적 전위 밀도(statistically stored dislocations, SSD) 에 기반한 등방 응력 및 기하학적 필요 전위 밀도(geometrically necessary dislocations, GND)에 기반한 후방 응력에 의한 강화모델을 통해 3D프린팅하여 제조되는 합금의 강도를 예측하는 단계;를 포함하며,

여기서, 상기 후방 응력은

결정립에 의한 기하학적 필수 전위 밀도; 및

상기 결정립 내부의 나노 셀에 의한 기하학적 필수 전위 밀도;에 의해 결정되는, 3D 프린팅용 철계 합금 조성물 설계방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 나노 셀에 의한 기하학적 필수 전위 밀도는

상기 나노 셀의 크기, 셀 경계의 두께 및 셀 경계에서의 편석량에 의해 변화하는, 3D 프린팅용 철계 합금 조성물 설계방법.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 합금의 강도는 아래의 식 1 내지 6에 의해 계산되는 강화모델을 통해 예측되는, 3D 프린팅용 철계 합금 조성물 설계방법:

$$\sigma = \sigma_0 + \sigma_f + \sigma_b \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (식1)$$

$$\sigma = \sigma_0 + \alpha M G b\left(\sqrt{\rho_{ssd}} + \sqrt{\rho_{gnd}}\right) \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (식2)$$

$$\frac{d\rho_{ssd}}{d\varepsilon} = M\left(\frac{1}{b \cdot d_{gb}} + \frac{k}{b}\sqrt{\rho_{ssd} + \rho_{gnd}} - f \cdot \rho_{ssd}\right) \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (식3)$$

$$\frac{\partial \rho_{GND}}{\partial \varepsilon} = \frac{M}{b}\left(\frac{\theta_{gb}}{d_{gb}} + \frac{s \cdot t}{d_{cell}}\right) \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (식4)$$

$$\theta gb = \theta_0 \cdot \left(1 - exp(-\lambda \cdot \varepsilon)\right) \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (식5)$$

$$s = s_0 C \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (식6)$$

여기서, σ는 총 유동 응력(total flow stress)이고,
σ_0는 마찰 응력(friction stress)이고,
σ_f는 전위 활주에 의한 유동 응력으로서, 등방 응력(Isotropic Hardening, SSD= $\alpha MGb\sqrt{\rho_{ssd}}$)이고,
σ_b는 운동학적 강화에 의한 유동 응력으로서, 후방 응력(Back Stress Hardening, GND= $\alpha MGb\sqrt{\rho_{gnd}}$)이고,
ε는 축 변형(axial strain)이고,
M은 테일러 팩터(Taylor factor)이고,
α는 상수(0.2-0.5)이고,
G는 전단 탄성계수(shear modulus)이고,
b는 버거스 백터(burgers vector)이고,
d_{gb}는 평균 결정립 크기(average grain size)이고,
d_{cell}는 평균 셀 크기(average cell size)이고,
k는 열경화 관련 상수(thermal work hardening related constant)이고,
f는 동적 회복 계수(dynamic recovery coefficient)이고,
θgb는 결정립의 국부 결정방위차 변수(local misorientation parameter)이고,
θ_0는 결정립의 국부 결정방위차 최대값(maximum value of local misorientation parameter)이고,
λ는 결정립의 국부 결정방위차 증가율 관련 상수(constant related to rate of local misorientation increment)이고,
ρ_{ssd}는 통계적 축적 전위 밀도(statistically stored dislocation density) 이고,
ρ_{gnd}는 기하학적 필수 전위 밀도(geometrically necessary dislocation density) 이고,
s는 편석 계수(segregation coefficient)이고,
t는 평균 셀 벽 두께(average cell wall thickness)이고,
s_0는 최대 편석 계수(maximum value segregation coefficient)이고,
C는 셀 경계에서의 조성 구배(compositional gradient at cell boundaries) 이다.

청구항 11

제8항의 3D 프린팅용 철계 합금 조성물 설계방법에 의해 설계된 3D프린팅용 철계 합금 조성물로 이루어진 합금 분말을 제조하는 단계; 및

3D프린팅 장치를 이용하여 상기 합금 분말로부터 3D프린팅 조형물을 제조하는 단계;를 포함하는, 3D프린팅 조형물의 제조방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 3D프린팅 장치는 LPBF(Laser Power Bed Fusion) 장치인, 3D프린팅 조형물의 제조방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 3D프린팅용 철계 합금 조성물은

Fe: 40 내지 60 원자%, Co: 10 내지 25 원자%, Ni: 5 내지 15 원자% 및 Cr: 10 내지 20 원자%을 포함하고, 3D프린팅 공정으로 형성된 셀 경계(cell bounrary)에 편석되는 편석 원소로서 3 내지 15 원자%의 Mo, Pb, W, Re 중 1종 이상을 포함하는, 3D프린팅 조형물의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 고인장 특성을 갖는 3D 프린팅용 철계 합금 조성물 및 이의 설계방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 금속 3D 프린팅으로도 불리는 금속 적층제조 기술은 미세한 금속분말 혹은 금속와이어를 고밀도 열원 혹은 바인더를 이용해 한 층씩 쌓아 올리며 3차원 형상의 제품을 제작하는 공정으로, 기존 공법으로 제조하기 불가능한 복잡한 형상의 제품을 장점을 지녀 다양한 전통 금속부품 제조 산업의 패러다임을 변화시키고 있다. 그 중 하나인 선택적 레이저 용융법으로도 불리는 레이저 기반 분말베드용융(Laser-based powder bed fusion, LPBF) 기술은 다양한 적층제조 기술들 중 3차원 형상의 벌크 금속제품을 제조하는 것에 있어 가장 우수한 정밀도와 설계자유도를 지닌 것으로 알려져 항공우주, 미래 모빌리티, 의료산업 등 다양한 첨단산업에서 널리 활용되어지고 있으며, 이에 LPBF 적층재에 사용하기 위한 합금에 대한 연구가 이어지고 있다(특허문헌 1).

[0004] 한편, LPBF 적층재의 계층적 불균질 미세조직 인자 중 핵심 미세조직 인자는 수십 마이크로미터 단위의 불균질 결정립과 수십 나노 미터 단위의 나노 석출물의 중간 연결고리로써 간주할 수 있는 응고 셀(Solidification cell) 조직이다. LPBF 공정 도중 적층재는 극한의 냉각속도를 동반하는 반복적인 입열에 노출되게 되며, 냉각속도가 충분한 주조재 및 용접재와 달리 LPBF 적층재의 덴드라이트는 Secondary arm이 미처 자라날 시간이 없어 육각기둥 형태의 미세한 셀 조직으로 자라나게 되며, 통상 수백 나노미터 크기의 직경을 갖는 응고 셀 조직은 LPBF 공정 도중 인가되는 높은 열응력으로 인해 변형 유도 셀(Deformation-induced cell) 조직과 같이 셀 경계부에 높은 밀도의 전위를 동반하며, 응고 조직임에 따라 셀 경계부의 용질원자 편석과 나노 산화물 및 탄화물 등의 나노 석출상을 동시에 함유하게 된다(도 1 참조).

[0005] LPBF 적층재 셀 경계부의 편석은 변형 셀조직과 다르게 높은 전위밀도로 구성된 셀 경계를 더욱 안정화시켜주어 높은 열적안정성과 더불어 전위이동방해능을 향상시키게 되며, 이러한 나노셀 경계는 LPBF 적층재의 변형 도중 활주하는 전위(Glide dislocation)들의 이동을 효과적으로 방해하고 셀 경계부에서의 활발한 전위집적(Dislocation pile-up)을 야기해 높은 역응력(Back stress)을 발생시켜 소재의 강도와 연신율 동시향상을 유도하게 된다.

[0006] 즉, LPBF 적층재의 나노셀 조직은 기존공법으로는 구현 불가능한 레이저 기반 적층 제조 소재의 고유미세조직임에 따라 기존에 제어 가능한 미세조직 제어변수(결정립도, 석출물 분율 등)를 더욱 넓은 범위로 확장시킬 수 있다는 점에서 의의를 지니며, 최근 학자들은 이러한 나노셀 경계를 유용하게 제어하여 소재의 기계적 물성을 향상시킬 수 있는 전략 등에 대해 활발한 연구를 진행 중에 있다.

[0007] 하지만, 현재 진행되고 있는 LPBF용 합금 조성물 설계는 주로 (1) 용접성을 높일 수 있는 첨가원소를 이용해 공정 적용성을 높이는 방법 (2) 결함을 발생시키는 원소를 제거하는 방법 등 상용합금을 모합금으로 하여 적층 도중의 결함을 방지하는 방향으로 개발이 이루어지고 있을 뿐, 이러한 나노 셀 구조에 의한 강화 거동에 대한 연구는 기초 연구단계에 머물러 있어, 3D 프린팅용 고강도 합금 설계를 위해서는 상기 셀 경계에 의한 강화 거동을 확립하기 위한 연구가 필요한 실정이다.

[0008] 이에, 본 발명자들은 이러한 3D 프린팅 공정에 의해 형성되는 나노 셀 구조의 강화 거동을 연구한 결과, 상기 나노 셀 구조에 의한 강화는 결정립계와 달리 셀 경계의 두께 및 셀 경계에 형성된 편석량에 의해 달라짐을 확인하고, 이를 반영한 강화 모델을 통한 합금 설계방법을 개발하였으며, 또한, 3D프린팅 제조용 철계 기반 합금으로서, 3D프린팅 공정에서 형성된 합금 내 셀 경계(cell bounrary)에 편석되는 편석 원소로서 3 내지 15 원자%의 Mo, Pb, W, Re 중 1종 이상을 첨가하여 상기 나노 셀 경계를 직접적으로 강화시킴으로써 현저히 향상된 인장강도를 갖는 3D프린팅용 철계 기반 합금을 제조할 수 있음을 확인하고 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-2517288호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 일 측면에서의 목적은

[0012] 고인장 특성을 갖는 3D 프린팅용 철계 합금 조성물 및 이의 설계방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0014] 상기 목적을 달성하기 위하여,

[0015] 일 측면에서는

[0016] Fe: 40 내지 60 원자%, Co: 10 내지 25 원자%, Ni: 5 내지 15 원자% 및 Cr: 10 내지 20 원자%을 포함하고, 3D 프린팅 공정으로 형성된 셀 경계(cell bounrary)에 편석되는 편석 원소로서 3 내지 15 원자%의 Mo, Pb, W, Re 중 1종 이상을 포함하는, 3D 프린팅용 합금 조성물이 제공된다.

[0018] 상기 3D 프린팅용 합금 조성물은 0.01 내지 1.5 원자%의 C 및 B 중 1 종 이상을 더 포함한다.

[0020] 상기 3D 프린팅용 철계 합금 조성물은 철계 중엔트로피 합금 조성물일 수 있다.

[0022] 상기 3D 프린팅용 철계 합금 조성물은 LPBF(Laser Power Bed Fusion) 공정용 합금 조성물일 수 있다.

[0024] 다른 일 측면에서는,

[0025] 상기 철계 합금 조성물을 3D 프린팅하여 제조되는, 3D프린팅 조형물이 제공된다.

[0027] 상기 3D프린팅 조형물은 평균 직경이 20 μm 내지 100 um인 결정립; 및

[0028] 상기 결정립 내부에 평균 직경이 100 내지 1000 nm인 나노 셀;을 포함한다.

[0030] 상기 나노 셀 및 나노 셀 사이에 형성된 셀 경계(cell booundary)에 Mo, Pb, W, Re 중 1종 이상이 편석되어 있다.

[0032] 다른 일 측면에서는,

[0033] 강화모델을 통해 예측된 강도값을 기반으로 3D 프린팅용 합금 조성물을 설계하는 방법으로서,

[0034] 마찰 응력(friction stress), 통계적 저장 전위 밀도(statistically stored dislocations, SSD) 에 기반한 등방 응력 및 기하학적 필수 전위 밀도(geometrically necessary dislocations, GND)에 기반한 후방 응력에 의한 강화모델을 통해 3D프린팅하여 제조되는 합금의 강도를 예측하는 단계;를 포함하며,

[0035] 여기서, 상기 후방 응력 강화는

[0036] 결정립에 의한 기하학적 필수 전위 밀도; 및

[0037] 상기 결정립 내부의 나노 셀에 의한 기하학적 필수 전위 밀도;에 의해 결정되는, 3D 프린팅용 합금 조성물 설계 방법이 제공된다.

[0039] 상기 나노 셀에 의한 기하학적 필수 전위 밀도는

[0040] 상기 나노 셀의 크기, 셀 경계의 두께 및 셀 경계에서의 편석량에 의해 변화할 수 있다.

[0042] 또한, 상기 합금의 강도는 아래의 식 1 내지 6에 의해 계산되는 강화모델을 통해 예측될 수 있다:

$$\sigma = \sigma_0 + \sigma_f + \sigma_b \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (식1)$$

$$\sigma = \sigma_0 + \alpha MGb\left(\sqrt{\rho_{ssd}} + \sqrt{\rho_{gnd}}\right) \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (식2)$$

$$\frac{d\rho_{ssd}}{d\varepsilon} = M\left(\frac{1}{b \cdot d_{gb}} + \frac{k}{b}\sqrt{\rho_{ssd} + \rho_{gnd}} - f \cdot \rho_{ssd}\right) \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (식3)$$

$$\frac{\partial \rho_{GND}}{\partial \varepsilon} = \frac{M}{b}\left(\frac{\theta_{gb}}{d_{gb}} + \frac{s \cdot t}{d_{cell}}\right) \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (식4)$$

$$\theta gb = \theta_0 \cdot \left(1 - exp(-\lambda \cdot \varepsilon)\right) \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (식5)$$

$$s = s_0 C \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (식6)$$

[0043]

여기서, σ는 총 유동 응력(total flow stress)이고,
σ_0는 마찰 응력(friction stress)이고,
σ_f는 전위 활주에 의한 유동 응력으로서, 등방 응력(Isotropic Hardening, SSD= $\alpha MGb\sqrt{\rho_{ssd}}$)이고,
σ_b는 운동학적 강화에 의한 유동 응력으로서, 후방 응력(Back Stress Hardening, GND= $\alpha MGb\sqrt{\rho_{gnd}}$)이고,
ε는 축 변형(axial strain)이고,
M은 테일러 팩터(Taylor factor)이고,
α는 상수(0.2-0.5)이고,
G는 전단 탄성계수(shear modulus)이고,
b는 버거스 백터(burgers vector)이고,
d_{gb}는 평균 결정립 크기(average grain size)이고,
d_{cell}는 평균 셀 크기(average cell size)이고,
k는 열경화 관련 상수(thermal work hardening related constant)이고,
f는 동적 회복 계수(dynamic recovery coefficient)이고,
θgb는 결정립의 국부 결정방위차 변수(local misorientation parameter)이고,
θ_0는 결정립의 국부 결정방위차 최대값(maximum value of local misorientation parameter)이고,
λ는 결정립의 국부 결정방위차 증가율 관련 상수(constant related to rate of local misorientation increment)이고,
ρ_{ssd}는 통계적 축적 전위 밀도(statistically stored dislocation density) 이고,
ρ_{gnd}는 기하학적 필수 전위 밀도(geometrically necessary dislocation density) 이고,
s는 편석 계수(segregation coefficient)이고,
t는 평균 셀 벽 두께(average cell wall thickness)이고,
s_0는 최대 편석 계수(maximum value segregation coefficient)이고,
C는 셀 경계에서의 조성 구배(compositional gradient at cell boundaries) 이다.

[0044]

[0046] 또 다른 일 측면에서는,

[0047] 상기 3D 프린팅용 철계 합금 조성물 설계방법에 의해 설계된 3D프린팅용 철계 합금 조성물로 이루어진 합금 분말을 제조하는 단계; 및

[0048] 3D프린팅 장치를 이용하여 상기 합금 분말로부터 3D프린팅 조형물을 제조하는 단계;를 포함하는, 3D프린팅 조형물의 제조방법이 제공된다.

[0050] 상기 3D프린팅 장치는 LPBF(Laser Power Bed Fusion) 장치일 수 있다.

[0052] 또한, 상기 3D 프린팅용 철계 합금 조성물 설계방법에 의해 설계된 3D프린팅용 합금 조성물은

[0053] Fe: 40 내지 60 원자%, Co: 10 내지 25 원자%, Ni: 5 내지 15 원자% 및 Cr: 10 내지 20 원자%을 포함하고, 3D 프린팅 공정으로 형성된 셀 경계(cell bounrary)에 편석되는 편석 원소로서 3 내지 15 원자%의 Mo, Pb, W, Re 중 1종 이상을 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0055] 일 측면에 따른 3D프린팅용 철계 합금 조성물은 우수한 기계적 물성을 갖는 3D프린팅 조형물을 형성할 수 있다.

[0056] 또한, 일 측면에 따른 3D 프린팅용 합금 조성물 설계방법은 3D프린팅 공정에 의해 형성된 셀 경계에 의한 강화를 반영한 강화 모델을 통해 합금 조성물을 설계하므로, 보다 우수한 기계적 물성을 갖는 3D프린팅 조형물을 형성할 수 있다.

[0057] 본 발명의 효과들은 이상에서 언급한 효과들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 효과들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0059] 도 1은 3D프린팅하여 제조되어 나노셀 구조를 포함하는 합금과, 캐스팅 및 용접하여 제조된 합금의 응고조직 차이를 모식적으로 나타낸 도면이다.

도 2는 스캔속도 감소에 따른 셀 크기 및 셀 경계 두께 변화를 모식적으로 나타낸 도면과, 이에 따른 강도 변화를 나타낸 그래프이다.

도 3은 실시 예에서 제조한 합금 조형물에 대한 유사 3D EBSD IPF(inverse pole figure) 맵(a), EBSC 위상 맵,XRD 데이터(b), 및 SEM 후방산란전자(BSE)에 의한 이미지(우)(c)이다.

도 4는 비교 예에서 제조한 합금 조형물에 대한 XRD데이터(a), EBSD IPF(inverse pole figure) 맵 (b), SEM 후방산란전자(BSE)에 의한 이미지(c)이다.

도 5는 실시 예에서 제조한 합금 조형물에 대한 주사 투과 전자 현미경(STEM) 현미경 사진 및 EDS 원소 맵(a), 나노 석출물 및 셀 경계에서의 EDS 원소 프로파일(b, c), 나노 석출물에 대한 투과전자현미경(TEM) 이미지 및 SAED(Selected area electron diffraction)패턴(d)이다.

도 6은 실시 예 및 비교 예에 따른 합금의 인장강도, 연신율 및 가공경화율을 측정한 결과 그래프이다.

도 7은 실시 예 및 비교 예에 따른 합금의 주요 강화 기구를 확인하기 위하여 변형에 따른 유효 응력 및 후방 응력 변화를 산출한 그래프(좌) 및 후방 응력 기여도를 산출한 그래프(우)이다.

도 8은 실시 예에 따른 합금의 변형에 따른 미세구조 변화를 확인하기 위해 측정한 EBSD-iQ map 및 KAM map이다.

도 9는 실시 예에 따른 합금의 변형에 따른 GND 밀도 변화를 산출한 그래프(좌) 및 변형시의 미세구조를 투과전자현미경(TEM)으로 확인한 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0060] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시 예를 설명한다. 그러나 본 발명의 실시 예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 이하에서 설명하는 실시 예로 한정되는 것은 아니다. 또한, 이하의 실시 예는 당해 기술분야에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다. 또한, 명세서 전체에서 어떤 구성요소를 "포함"한다는 것은 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있다는 것을 의미한다.

[0062] 일 측면에서는,

[0063] Fe: 40 내지 60 원자%, Co: 10 내지 25 원자%, Ni: 5 내지 15 원자% 및 Cr: 10 내지 20 원자%을 포함하고, 3D 프린팅 공정으로 형성된 셀 경계(cell bounrary)에 편석되는 편석 원소로서 3 내지 15 원자%의 Mo, Pb, W, Re 중 1종 이상을 포함하는, 3D 프린팅용 철계 합금 조성물이 제공된다.

[0065] 여기서, 상기 “셀 경계(cell bounrary)”는 3D프린팅 공정에서 생성되는 응고조직인 나노 셀의 경계를 의미한다.

[0066] 상기 나노 셀은 주조재 및 용접재에서 나타나는 응고조직인 나뭇가지 모양의 덴드라이트와 달리 3D프린팅 공정에서 높은 냉각 속도로 인해 생성되는 응고조직으로서, 다각 기둥, 바람직하게는 육각 기둥형태를 갖는다.

[0069] 일 실시 예에 따른 3D 프린팅용 철계 합금 조성물은 바람직하게는 LPBF(Laser Power Bed Fusion) 공정용 합금 조성물이다.

[0071] 일 실시 예에 따른 3D 프린팅용 철계 합금 조성물은 3D프린팅 시 형성되는 응고조직인 나노 셀 경계에 편석되는 한 원소로서, Mo, Pb, W, Re 중 1종 이상을 더 첨가하여, 셀 경계 안정화를 통해 전위이동 방해능을 극대화함으로써, 3D 프린팅된 조형물(합금)의 강도 및 인장 특성을 현저히 향상시킨 것을 특징으로 한다.

[0073] 일 실시 예에 따른 3D 프린팅용 철계 합금 조성물은 바람직하게는 0.01 내지 1.5 원자%의 C 및 B 중 1 종 이상을 더 포함할 수 있다.

[0075] 일 실시 예에 따른 3D 프린팅용 합금 조성물이 갖는 각 성분 원소들의 함량 한정 이유는 다음과 같다.

[0077] Fe: 40 내지 60 원자%

[0078] 철(Fe)은 40 원자% 미만일 경우, FCC상이 안정화되어 기계적 물성의 향상 효과가 크지 않을 수 있다. 반면, 60 원자%를 초과할 경우, BCC상이 안정화되어 마찬가지로 기계적 물성의 향상 효과가 크지 않을 수 있다. 따라서 Fe를 40 내지 60 원자%, 바람직하게는 45 내지 55원자%로 첨가하여 준안정 FCC상을 형성시킴으로써 상온 기계적 물성을 향상시킬 수 있다.

[0080] Co: 10 내지 25 원자%

[0081] 코발트(Co)는 10 원자% 미만일 경우, FCC상이 안정화되어 기계적 물성의 향상 효과가 크지 않을 수 있다. 반면, 25 원자%를 초과할 경우, BCC상이 안정화되어 마찬가지로 기계적 물성의 향상 효과가 크지 않을 수 있다. 따라서 Co를 5 내지 25 원자%, 바람직하게는 15 내지 20원자%로 첨가하여 준안정 FCC상을 형성시킴으로써 상온 기계적 물성을 향상시킬 수 있다.

[0083] Ni: 5 내지 15 원자%

[0084] 니켈(Ni)은 5 원자% 미만일 경우, BCC상이 안정화되어 기계적 물성의 향상 효과가 크지 않을 수 있다. 반면, 15 원자%를 초과할 경우, FCC상이 안정화되어 마찬가지로 기계적 물성의 향상 효과가 크지 않을 수 있다. 따라서 Ni을 5 내지 15 원자%, 바람직하게는 7 내지 12원자%로 첨가하여 준안정 FCC상을 형성시킴으로써 상온 기계적 물성을 향상시킬 수 있다.

[0086] Mo, Pb, W, Re 중 1종 이상: 3 내지 15 원자%

[0087] Mo, Pb, W, Re 중 1종 이상은 치환형 고용원소로 포함되며, 3D프린팅에 의한 합금 제조시 셀 경계에 편석되어 셀 경계의 정합성을 향상시키고 셀 경계를 직접적으로 강화시켜 전위 이동 방해를 극대화하여 합금의 기계적 물성을 향상시킬 수 있다. Mo의 경우 3 내지 15원자%, 바람직하게는 5 내지 13원자%, 바람직하게는 6 내지 10원자%로 첨가되어 셀 경계에 편석됨으로써 합금의 기계적 물성을 보다 향상시킬 수 있고, Pb, W, Re 중 1종 이상은 바람직하게는 조성적 과냉 조건 하에서 편석될 수 있으며, 이를 통해 합금의 기계적 물성을 보다 향상시킬 수 있다.

[0088] Mo, Pb, W, Re 중 1종 이상은 3 원자% 미만하거나 15 원자%를 초과할 경우, 충분한 셀 강화 효과를 얻기 어려워 합금의 기계적 물성이 개선되지 않을 수 있다. 따라서 Mo, Pb, W, Re 중 1종 이상를 3 내지 15 원자%, 바람직하게는 5 내지 10원자%로 첨가하여 상온 기계적 물성을 더욱 향상시킬 수 있다.

[0090] C 및 B 중 1종 이상: 0.01 내지 1.5 원자%

[0091] C 및 B 중 1종 이상은 침입형 고용원소로 포함되며, 3D프린팅에 의한 합금 제조시 셀 경계에 나노 석출물을 형성함으로써, 셀 경계 강화를 통한 전위 이동 방해를 극대화하여 합금의 기계적 물성을 향상시킬 수 있다.

[0093] 다른 일 측면에서는

[0094] 상기 합금 조성물을 3D 프린팅하여 제조되는, 3D프린팅 조형물이 제공된다.

[0096] 일 실시 예에 따른 3D프린팅 조형물은 평균 직경이 20 μm 내지 10 μm 인 결정립을 포함하고, 아울러, 상기 결정립 내부에 3D프린팅 공정에 의해 형성된 미세 조직인 평균 직경이 100 내지 1000 nm인 나노 셀을 포함한다.

[0098] 상기 나노 셀은 응고조직이지만 주조재 및 용접재에서 나타나는 응고조직인 나뭇가지 모양의 덴드라이트와 달리 3D프린팅 공정에서 높은 냉각 속도로 인해 생성되는 응고조직으로서, 다각 기둥, 바람직하게는 육각 기둥형태를 갖는다.

[0100] 일 실시 예에 따른 3D프린팅 조형물은 바람직하게는 LPBF(Laser Power Bed Fusion) 공정에 의해 제조된 것일 수 있다.

[0102] 일 실시 예에 따른 3D프린팅 조형물은 상기 나노 셀 및 나노 셀 사이에 형성된 셀 경계(cell boundary)에 셀 경계의 정합성을 향상시킬 수 있는 Mo, Pb, W, Re 중 1종 이상이 편석되어 있고 Mo와 C를 포함하는 나노 탄화물이 석출되어 있으며, 이를 통한 셀 경계부에서의 전위이동 억제를 통해 인장 특성을 현저히 향상시킨 것을 특징으로 한다.

[0104] 다른 일 측면에서는,

[0105] 강화모델을 통해 예측된 강도값을 기반으로 3D 프린팅용 합금 조성물을 설계하는 방법으로서,

[0106] 마찰 응력(friction stress), 통계적 축적 전위 밀도(statistically stored dislocations, SSD) 에 기반한 등방 응력 및 기하학적 필수 전위 밀도(geometrically necessary dislocations, GND)에 기반한 후방 응력 에 의한 강화모델을 통해 3D프린팅하여 제조되는 합금의 강도를 예측하는 단계;를 포함하며,

[0107] 여기서, 상기 후방 응력은

[0108] 결정립에 의한 기하학적 필수 전위 밀도; 및

[0109] 상기 결정립 내부의 나노 셀에 의한 기하학적 필수 전위 밀도;에 의해 결정되는, 3D 프린팅용 합금 조성물 설계방법이 제공된다.

[0111] 이하, 일 실시 예에 따른 3D 프린팅용 합금 조성물 설계방법을 보다 상세히 설명한다.

[0112] 종래의 마찰 응력(friction stress), 통계적 축적 전위 밀도(statistically stored dislocations, SSD) 에 기반한 등방 응력 및 기하학적 필수 전위 밀도(geometrically necessary dislocations, GND)에 기반한 후방 응력에 의한 강화모델을 통한 합금의 강도를 예측하는 방법은 결정립의 크기만을 고려하여 상기 후방 응력을 결정하는 반면,

[0113] 일 실시 예에 따른 3D 프린팅용 합금 조성물 설계방법은

[0114] 3D프린팅 시 형성되는 미세조직인 나노 셀에 의한 기학학적 필수 전위 밀도에 의한 후방 응력을 부가 적용함으로써, 3D 프린팅으로 제조되는, 고인장 특성을 갖는 합금을 설계할 수 있다.

[0116] 보다 구체적으로,

[0117] 상기 합금의 강도는 아래의 식 1 내지 6에 의해 계산되는 강화모델을 통해 예측될 수 있다:

$$\sigma = \sigma_0 + \sigma_f + \sigma_b \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (식1)$$

$$\sigma = \sigma_0 + \alpha MGb\left(\sqrt{\rho_{ssd}} + \sqrt{\rho_{gnd}}\right) \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (식2)$$

$$\frac{d\rho_{ssd}}{d\varepsilon} = M\left(\frac{1}{b \cdot d_{gb}} + \frac{k}{b}\sqrt{\rho_{ssd} + \rho_{gnd}} - f \cdot \rho_{ssd}\right) \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (식3)$$

$$\frac{\partial \rho_{GND}}{\partial \varepsilon} = \frac{M}{b}\left(\frac{\theta_{gb}}{d_{gb}} + \frac{s \cdot t}{d_{cell}}\right) \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (식4)$$

$$\theta gb = \theta_0 \cdot \left(1 - exp(-\lambda \cdot \varepsilon)\right) \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (식5)$$

$$s = s_0 C \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (식6)$$

[0118]

여기서, σ는 총 유동 응력(total flow stress)이고,
σ_0는 마찰 응력(friction stress)이고,
σ_f는 전위 활주에 의한 유동 응력으로서, 등방 응력(Isotropic Hardening, SSD= $\alpha MGb\sqrt{\rho_{ssd}}$)이고,
σ_b는 운동학적 강화에 의한 유동 응력으로서, 후방 응력(Back Stress Hardening, GND= $\alpha MGb\sqrt{\rho_{gnd}}$)이고,
ε는 축 변형(axial strain)이고,
M은 테일러 팩터(Taylor factor)이고,
α는 상수(0.2-0.5)이고,
G는 전단 탄성계수(shear modulus)이고,
b는 버거스 백터(burgers vector)이고,
d_{gb}는 평균 결정립 크기(average grain size)이고,
d_{cell}는 평균 셀 크기(average cell size)이고,
k는 열경화 관련 상수(thermal work hardening related constant)이고,
f는 동적 회복 계수(dynamic recovery coefficient)이고,
θgb는 결정립의 국부 결정방위차 변수(local misorientation parameter)이고,
θ_0는 결정립의 국부 결정방위차 최대값(maximum value of local misorientation parameter)이고,
λ는 결정립의 국부 결정방위차 증가율 관련 상수(constant related to rate of local misorientation increment)이고,
ρ_{ssd}는 통계적 축적 전위 밀도(statistically stored dislocation density) 이고,
ρ_{gnd}는 기하학적 필수 전위 밀도(geometrically necessary dislocation density) 이고,
s는 편석 계수(segregation coefficient)이고,
t는 평균 셀 벽 두께(average cell wall thickness)이고,
s_0는 최대 편석 계수(maximum value segregation coefficient)이고,
C는 셀 경계에서의 조성 구배(compositional gradient at cell boundaries) 이다.

[0119]

[0120] 상기 식 1에서 나타낸 바와 같이, 합금의 총 유동 응력(flow stress)은 마찰 응력, SSD 기반한 등방 응력 및

GND에 기반한 후방 응력의 합으로 이루어진다.

[0121] 이때, SSD는 상대적으로 임의의 영역에서 증식되기 때문에 식 3과 같이, 종래와 동일하게 계산하여 산출하되 GND의 형성은 결정립계등 계면에서 일어나며, 3D 프린팅으로 제조된 합금의 경우, 결정립계 및 셀 경계에서 일어나므로 이들 모두를 고려해 준 것을 특징으로 한다.

[0123] 구체적으로, 상기 나노 셀에 의한 GND는 상기 나노 셀의 크기, 셀 경계의 두께 및 셀 경계에서의 편석량에 의해 변화에 의해 결정되며, 보다 구체적으로 3D 프린팅으로 제조된 합금에서 후방 응력은 상기 식 4을 통해 산출할 수 있는데,

[0124] 1) 구체적으로, 셀 경계는 결정립계와 유사한 전위 장벽으로써의 역할을 하지만 그 세기는 결정립계와 동일하지 않으므로, 식 4의 후방 응력은 결정립계에 의한 항과 셀 경계에 의한 항으로 나뉠 수 있다.

[0125] 2) 또한, 셀 경계의 전위 장벽으로서의 계면 효과는 셀 경계의 두께가 두꺼워질수록, 용질 원자 편석이 심해질수록 증가하므로, 셀 경계에 의한 후방 응력은 이를 반영하여 식 4와 같이 나타낼 수 있다.

[0126] 3) 또한, 셀 경계 편석 정도는 계면에서의 용질 원자 조성 구배에 비례하므로, 편석 계수는 식 5와 같이 나타낼 수 있다.

[0128] 또한, 식 4에서와 같이, 일 실시 예에 따른 3D 프린팅용 합금 조성물 설계방법은 나노 셀 크기 및 셀 경계 두께에 의한 기여도를 계산할 수 있으므로 이러한 공정 변수에 따른 강도 변화 예측 및 최적 미세조직을 설계할 수 있다.

[0129] 보다 구체적으로, 3D프린팅 공정 시 입열량에 관계된 공정 변수는 레이저 출력, 햇칭 간격, 층 간격 및 스캔 속도가 있으나 일반적으로 SLM 조형 시 레이저 출력은 분말의 충분한 용융을 위해 장비의 최대 출력을 주로 사용하고, 또한, 햇칭 간격을 고정하고 같은 입도분포의 분말을 사용할 시 층 간격도 고정할 수 있으므로, 스캔 속도가 가장 주요한 변수로 작용한다.

[0130] 이러한 스캔 속도는 그 속도가 느릴수록, 레이저빔이 시편에 머무는 시간이 길어짐에 따라 가해지는 입열량이 증가하게 되며, 이러한 입열량은 결정립 크기 뿐만 아니라 응고 셀 조직 양상에도 영향을 미친다.

[0131] 구체적으로, 도 2는 스캔속도 감소에 따른 셀 크기 및 셀 경계 두께 변화를 모식적으로 나타낸 도면과, 이에 따른 강도 변화를 나타낸 그래프이다.

[0132] 도 2에 나타낸 바와 같이, 스캔 속도의 감소에 따라 입열량이 증가하고, 이에 따라 셀 크기는 증가시키는 반면 응고율의 감소로 셀 경계 편석을 더욱 심화시켜 이로 인해 더욱 두꺼운 셀 경계를 형성한다.

[0133] 이에 셀 크기의 증가에 따른 강도 감소 및 셀 경계의 두꺼워짐에 따른 강도 증가가 서로 경합하게 되고 이는 스캔 속도에 따른 불균질한 강도 level 차이를 불러와 스캔 속도에 따른 강도 경향성을 나타낼 수 없다.

[0134] 반면 일 실시 예에 따른 3D 프린팅용 합금 조성물 설계방법은 상기 식 4를 통해 나노 셀 조직 관련 인자들에 대한 기여도를 계산할 수 있으므로 합금 설계 측면에서는 열역학 계산을 통해 편석 원소를 예측할 수 있으며 기계적 물성에 유리한 쌍정유기소성(Twinning-induced plasticity, TWIP), 변형유기소성(Transformation-imduced plasticity, TRIP) 등의 변형기구를 도출 가능하여, 이러한 공정 변수에 따른 강도 변화 예측 및 최적 미세조직을 설계할 수 있다.

[0136] 또한, 일 실시 예에 따른 3D 프린팅용 합금 조성물 설계방법은 셀 경계에 편석되는 원소 첨가를 통한 셀 경계 강화를 통해 고강도 및 고인장 특성을 갖는 3D 프린팅용 합금 조성물을 설계할 수 있다.

[0137] 즉, 3D프린팅으로 제조된 합금은 다른 성형방법으로 제조되는 합금과는 달리 응고 셀 조직의 부가적인 셀 경계를 함유하므로, 이의 셀 경계 편석 효과를 극대화할 수 있는 원소 첨가를 통해 고강도 및 고인장 특성을 갖는 3D 프린팅용 합금 조성물을 설계할 수 있다.

[0139] 아울러, 일 실시 예에 따른 3D 프린팅용 합금 조성물 설계방법으로 합금 조성물을 설계하기 위해, 상기 후방 응

력의 변수인 셀 구조 크기 및 셀 경계의 두께는 투과전자현미경(TEM)를 통해 측정할 수 있고, 셀 경계부에서의 조성 구배는 전계이동현미경(APT)를 통해 정량 분석할 수 있다.

[0140] 또한, 투과전자현미경의 Kikuchi 회절(TKD) 분석을 통해 결정립계, 셀 경계에서의 GND 밀도 변화 및 배향차 프로파일(misorientation profile)을 보다 우수한 분해능으로 측정할 수 있다.

[0142] 한편, 다른 일 측면에서는,

[0143] 상기 3D 프린팅용 철계 합금 조성물 설계방법에 의해 설계된 3D프린팅용 합금 조성물로 이루어진 합금 분말을 제조하는 단계; 및

[0144] 3D프린팅 장치를 이용하여 상기 합금 분말로부터 3D프린팅 조형물을 제조하는 단계;를 포함하는, 3D프린팅 조형물의 제조방법이 제공된다.

[0146] 이때, 상기 3D프린팅 장치는 바람직하게는 LPBF(Laser Power Bed Fusion) 장치이다.

[0148] 또한, 상기 3D프린팅용 철계 합금 조성물은 3D프린팅 시 형성되는 셀 경계 강화를 위한 원소로서, Mo, Pb, W, Re 중 1종 이상을 더 첨가하여, 셀 경계 안정화를 통해 전위이동 방해능을 극대화한 것으로, Fe: 40 내지 60 원자%, Co: 10 내지 25 원자%, Ni: 5 내지 15 원자% 및 Cr: 10 내지 20 원자%을 포함하고, 3D프린팅 공정에서 형성된 합금 내 셀 경계(cell bounrary)에 편석되는 편석 원소로서 3 내지 15 원자%의 Mo, Pb, W, Re 중 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0150] 또한, 상기 3D 프린팅용 철계 합금 조성물은 0.01 내지 1.5 원자%의 C 및 B 중 1 종 이상을 더 포함할 수 있다.

[0152] 상기 3D프린팅용 철계 합금 조성물은 강도 및 인장 특성이 현저히 우수한 장점을 갖는다.

[0154] 이하, 실시 예 및 실험 예를 통하여 본 발명을 상세하게 설명한다.

[0155] 단, 하기 실시 예 및 실험 예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시 예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0156] <실시 예 1>

[0157] Fe: 48.8원자%, Co: 18.8원자%, Ni: 10.0원자%, Cr: 16.1원자%, Mo: 8.8원자%, C: 0.47 및 불가피한 불순물을 포함하는 합금 조성물로부터 합금 잉곳을 제조하고, 가스 아토마이징(gas atomizing) 하여 합금 분말을 제조하였다.

[0158] 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 직사각형($30\times6\times6$ mm^3)의 합금 조형물을 제조하였다.

[0160] <비교 예 1>

[0161] 상기 실시 예 1에서 합금 조성물이 Mo를 첨가하지 않은, Fe: 54.5원자%, Co: 18.0원자%, Ni: 12.0원자%, Cr: 15원자%, C: 0.5원자% 및 불가피한 불순물을 포함하는 합금 조성물을 사용한 것으로 달리한 것을 제외하고, 실시 예 1과 동일한 방법을 수행하여 합금 조형물을 제조하였다.

[0163] <실험 예>

[0164] 실시 예 1 및 비교 예 1의 미세구조 및 특성 비교를 위해 이하의 실험을 수행하였다.

[0165] (1) 미세 구조 분석

[0166] 도 3은 실시 예 1에서 제조한 합금 조형물에 대한 유사 3D EBSD IPF(inverse pole figure) 맵(a), EBSC 위상 맵,XRD 데이터(b), 및 SEM 후방산란전자(BSE)에 의한 이미지(우)이고(c), 도 4는 비교 예 1에서 제조한 합금 조형물에 대한 XRD 데이터(a), EBSD IPF(inverse pole figure) 맵 (b), SEM 후방산란전자(BSE)에 의한 이미지(c)이고, 도 5는 실시 예 1에서 제조한 합금 조형물에 대한 주사투과 전자현미경(STEM) 현미경 사진 및 EDS 원소 맵(a), 나노 석출물 및 셀 경계에서의 EDS 원소 프로파일(b, c), 나노 석출물에 대한 투과전자현미경(TEM) 이미지 및 SAED(Selected area electron diffraction)패턴(d)이다.

[0167] 도 3 (a) 및 도 4(b)에 나타난 바와 같이, 미세구조는 X 방향을 따라 두드러진 <100> 조직을 가진 이방성 결정립 구조를 나타낸다. Z-평면에서 측정한 평균 입자 크기는 실시 예 1의 경우 약 18.4㎛, 비교 예 1의 경우 약 24.5㎛로 나타났다.

[0168] 도 3(b)는 실시 예 1에어 제조된 합금 내 FCC(full face centered cubic) 구조를 나타내는 EBSD 위상 맵이고, 삽화는 단일 FCC 상을 강조 표시하며 Ni 및 C의 존재가 합금에서 FCC 상을 강력하게 안정화시킴을 나타낸다.

[0169] 도 3(c) 및 도 4(c)와 같이 결정립 내에의 응고 셀을 관찰할 수 있다. BSE 현미경 사진에서 셀 내부와 경계 사이의 뚜렷한 밝기 대비는 셀 경계에서 무거운 원소가 풍부함을 시사한다. 한편, 비교 예 1과 달리 실시 예 1의 합금은 에칭된 표면에서 셀 경계가 돌출되어 있음을 확인할 수 있다. 이는 실시 예 1이 비교 예 1보다 셀 경계가 보다 안정적임을 나타낸다. 이미지 J를 사용하여 계산한 평균 셀 크기는 실시 예 1 및 비교 예 1에서 각각 약 515nm 및 564nm으로 유사하게 나타났다.

[0170] 상기 결과를 통해 실시 예 1에 의해 제조된 합금은 나노 셀 경계가 비교 예 1에서 제조된 합금 대비 안정적으로 형성되어 있음을 확인할 수 있다.

[0171] 도 5(a)는 실시 예 1에서 제조한 합금 조형물에 대한 주사투과 전자현미경(STEM) 현미경 사진 및 EDS 원소 맵을 나타낸다. 도 5(a)에 나타난 바와 같이, 셀 경계에는 Mo 및 Cr 원소의 농도가 높은 반면 Co, Fe 및 Ni는 상대적으로 적음을 알 수 있다. 또한, 50-80 nm 크기 범위에서 Mo 농축을 갖는 나노 석출물이 셀경계에서 관찰되었다.

[0172] 도 5(b) 및 도 5(c)는 각각 나노 석출물 및 셀 경계에서의 EDS 원소 프로파일 결과로서, 나노 석출물 및 셀 경계에서 Mo 농도가 높게 나타남을 확인할 수 있고, 최대 Mo 농도는 전체 조성에서 Mo 농도의 약 두 배가량 높게 나타났다.

[0173] 도 5(d)는 상기 나노 석출물에 대한 투과전자현미경(TEM) 이미지 및 SAED(Selected area electron diffraction)패턴으로, SAED 패턴은 $(Fe, Co, Cr, Ni)_7Mo_6$-형 μ 상으로 나타났다.

[0175] 상기 결과를 통해 실시 예 1에 의해 제조된 합금은 셀 경계에서 Mo가 편석되고, Mo를 포함하는 석출물이 형성하는 것을 확인할 수 있다.

[0177] (2) 인장 강도 분석

[0178] 실시 예 1 및 비교 예 1에서 제조한 합금의 연장강도, 연신율 및 가공경화율(work hardening rate)을 측정하기 위해, 다음과 같은 실험을 수행하였다. 실시 예 1 및 비교 예 1에서 제조한 합금을 판상으로 형성한 후, 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 12M 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 6에 도시하였다.

[0179] 측정 결과, 실시 예 1의 합금은 비교 예 1의 합금 대비 강도가 150%이상 향상되고, 연신율이 120% 이상 향상되었으며, 실시 예 1의 합금은 비교 예 1의 합금 대비 현저히 높은 가공경화율을 나타내었다.

[0180] 이를 통해 실시 예 1의 합금은 인장 강도 및 연신율이 우수한 특성을 가짐을 확인할 수 있다.

[0182] (3) 주요 강화 기구 확인

[0183] 실시 예 1 및 비교 예 1에서 제조한 합금의 기계적 물성 차이를 발생시킨 주요 강화 기구를 확인하기 위하여, 인장 시험을 통해 변형에 따른 응력을 측정하고, Loading-unloading-reloading 시험을 통해 변형에 따른 유동 응력(Flow Stress)에 대한 후방 응력(Back Stress) 기여도를 산출하였으며, 그 결과를 도 7에 나타내었다.

[0184] loading-unloading-reloading 시험에서 변형-응력의 히스테리 곡선의 상항복점과 하항복점의 합을 2로 나누어 각 변형에서의 후방 응력(Back Stress)을 구할 수 있습니다. 이때, 후방응력 기여도는 후방 응력(Back Stress)/유동 응력(Flow Stress) x 100%로 구할 수 있다.

[0185] 측정 결과, 도 7에 나타난 바와 같이 유효 응력(Effective Stress)는 큰 차이가 없으나 실시 예 1의 합금의 후방 응력(Back Stresss)는 변형 전반적으로 200MPa이상 높은 것을 확인할 수 있다.

[0186] 또한, 유동 응력(Flow Stress)에 대한 후방 응력(Back Stress)의 기여도 계산 결과, 실시 예 1의 합금은 약 60%이상으로 비교 예 1의 합금 대비 현저히 높은 것을 알 수 있다.

[0187] 상기 결과를 통해, 실시 예 1의 합금이 Mo의 첨가에 의해 셀 경계부에 Mo를 포함하는 석출물이 편석되도록 함으로써, 셀 경계부에서의 전위 이동을 방해하여 후방 응력을 강화시켰기 때문인 것으로 볼 수 있다.

[0189] (4) 변형에 따른 미세조직 변화

[0190] 일 실시 예에 따른 합금의 변형에 따른 미세조직 변화를 확인하기 위하여, 10 내지 40%의 변형을 가하면서 미세조직을 관찰하고 전자 후방 산란 회절분석기(EBSD)를 통해 EBSD-IQ map 및 kernel average misorientation(KAM) map을 얻어 그 결과를 도 8에 나타내었다.

[0191] 도 8에 나타난 바와 같이, 변형 미세조직 관찰 결과, 변형률이 증가함에 따라, 셀 경계가 더욱 뚜렷해짐을 확인할 수 있다. 이는 변형률 증가에 따라 셀 경계부의 GND 밀도가 증가하였기 때문인 것으로 볼 수 있고, 변경이 증가함에 따라, 셀 경계에서의 GND 밀도는 결정립계 주변 GND 밀도와 거의 유사한 값으로 나타났다.

[0192] 상기 결과를 통해 실시 예 1의 합금은 셀 경계 강화 통해 변형이 가해짐에 따라 셀 경계에서의 전위 이동을 방해하여 인장 특성이 향상된 것으로 볼 수 있다.

[0194] (5) 변형에 따른 GND 밀도 변화

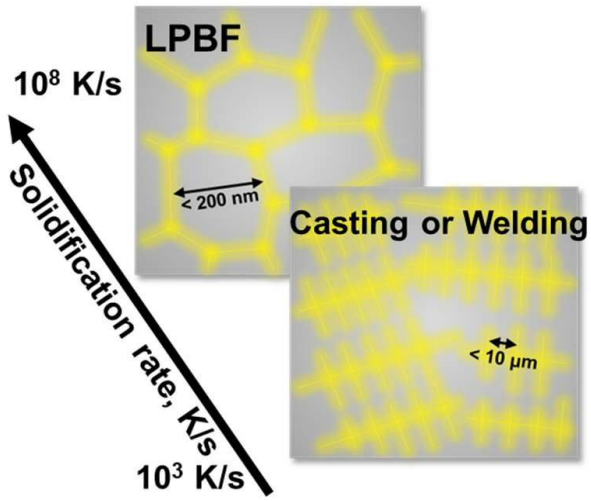
[0195] 실시 예 1 및 비교 예 1에서 제조한 합금의 변형에 따른 GND 밀도 변화를 확인하기 위하여, 변형에 따른 GND 밀도 변화를 산출하고, 변형 시 미세구조를 투과전자현미경(TEM)으로 관찰하여 그 결과를 도 9에 나타내었다.

[0196] 도 9에 나타난 바와 같이, 실시 예 1의 합금은 비교 예 1의 합금 대비 GND 밀도가 현저히 높음을 확인할 수 있으며, TEM 분석 결과, 셀 경계부에서 높은 밀도로 전위가 형성되어 있음을 확인하였다.

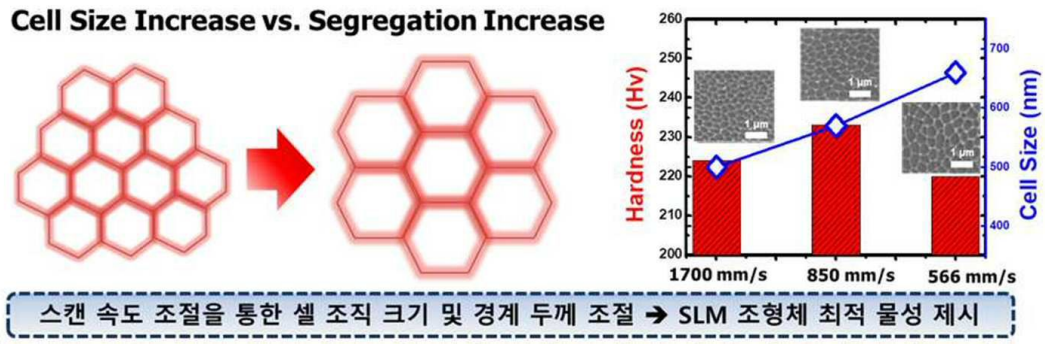
[0197] 상기 결과를 통해 실시 예 1의 합금은 셀 경계 강화 통해 변형이 가해짐에 따라 셀 경계에서의 전위 이동을 방해하여 인장 특성이 향상된 것으로 볼 수 있다.

도면

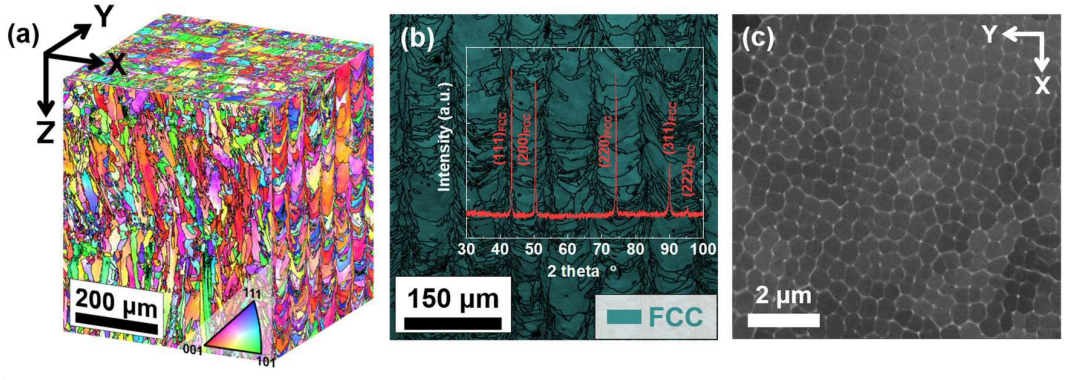
도면1



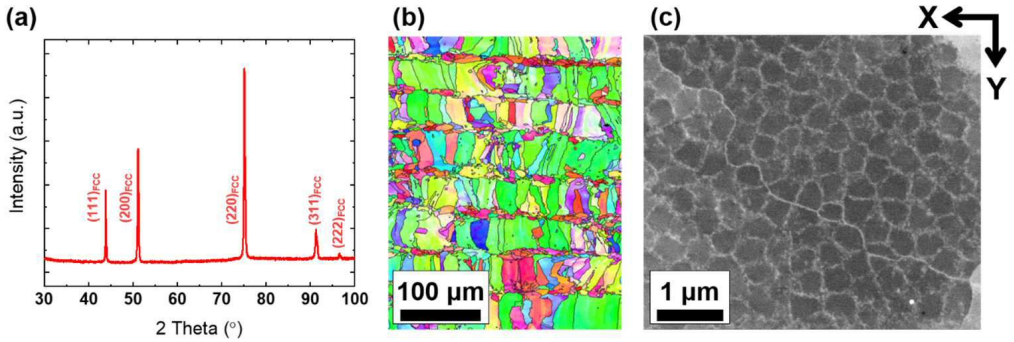
도면2



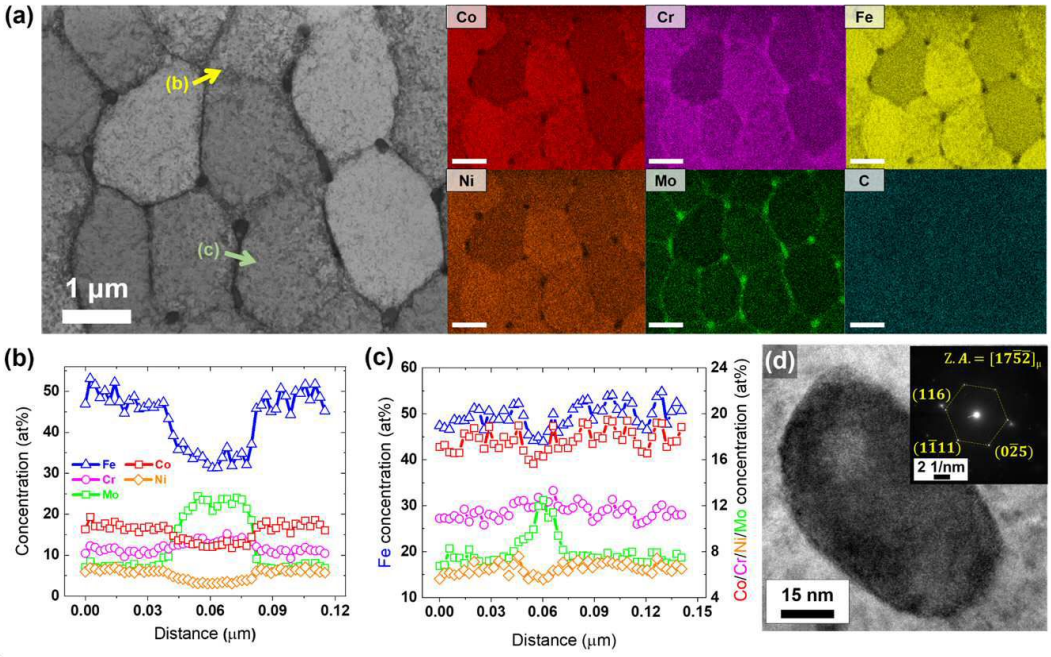
도면3



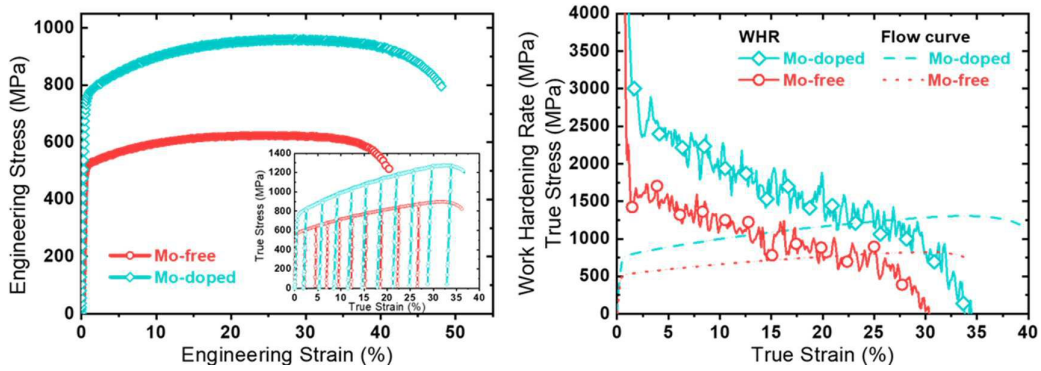
도면4


(a)
Intensity (a.u.)
(111)FCC
(200)FCC
(220)FCC
(311)FCC
(222)FCC
30 40 50 60 70 80 90 100
2 Theta (°)
(b)
100 μm
(c)
X
Y
1 μm

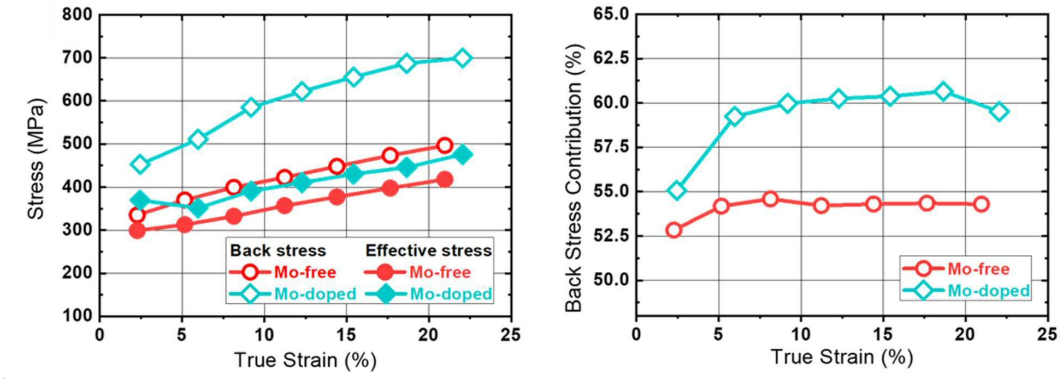
도면5


(a)
(b)
(c)
1 μm
Co
Cr
Fe
Ni
Mo
C
(b)
Concentration (at%)
Fe
Co
Cr
Ni
Mo
Distance (μm)
(c)
Fe concentration (at%)
Co/Cr/Ni/Mo concentration (at%)
Distance (μm)
(d)
Z. A. = [1$\bar{7}\bar{5}$2]μ
(116)
(1$\bar{1}$11)
(0$\bar{2}$5)
2 1/nm
15 nm

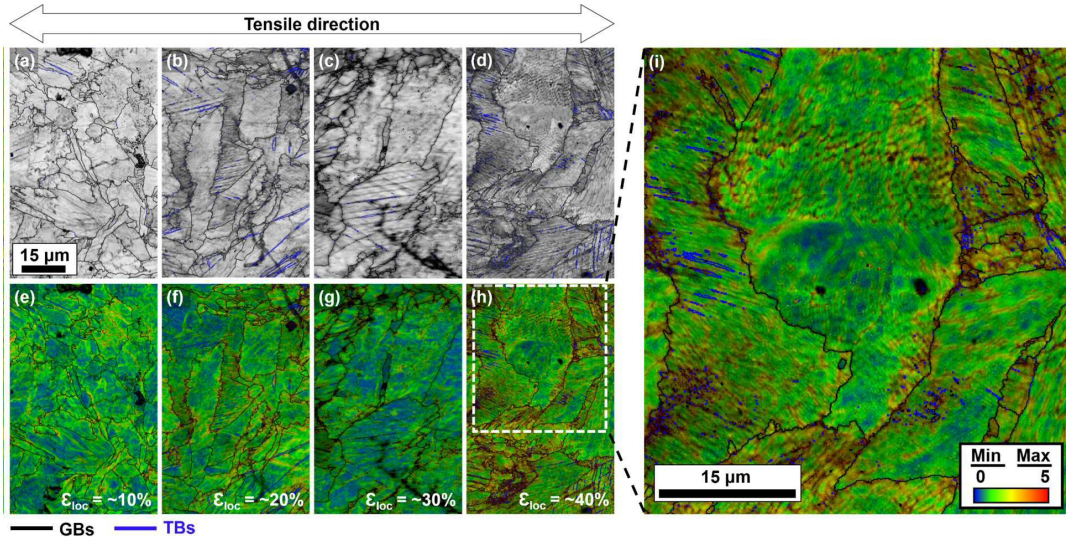
도면6


Engineering Stress (MPa)
Engineering Strain (%)
Mo-free
Mo-doped
True Stress (MPa)
True Strain (%)
Work Hardening Rate (MPa)
True Stress (MPa)
True Strain (%)
WHR
Flow curve
Mo-doped
Mo-free
Mo-doped
Mo-free

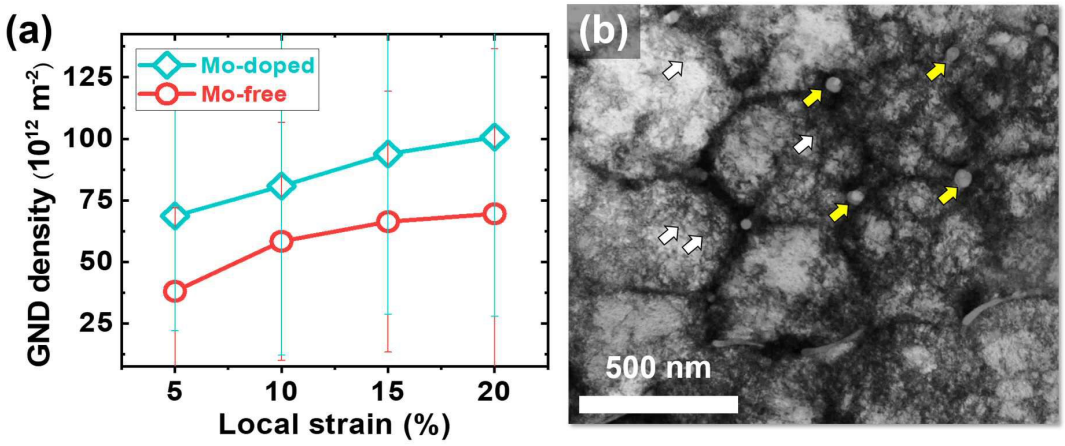
도면7


Stress (MPa)
True Strain (%)
Back stress
Effective stress
Mo-free
Mo-doped
Back Stress Contribution (%)
True Strain (%)
Mo-free
Mo-doped

도면8


Tensile direction
(a)
(b)
(c)
(d)
(e)
(f)
(g)
(h)
(i)
15 μm
15 μm
Min
Max
0
5
GBs
TBs

도면9


(a)
GND density (10¹² m⁻²)
Mo-doped
Mo-free
Local strain (%)
(b)
500 nm