



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년11월02일

(11) 등록번호 10-2319375

(24) 등록일자 2021년10월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C22C 19/05 (2006.01) C22C 30/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C22C 19/052 (2013.01)
C22C 30/00 (2021.01)

(21) 출원번호 10-2019-0137596

(22) 출원일자 2019년10월31일

심사청구일자 2019년10월31일

(65) 공개번호 10-2021-0052772

(43) 공개일자 2021년05월11일

(56) 선행기술조사문헌

CN106086486 A*

KR1020130143601 A

US20190024225 A1

JP06017183 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

한국조선해양 주식회사

서울특별시 종로구 율곡로 75 (계동)

서울대학교산학협력단

서울특별시 관악구 관악로 1 (신림동)

(72) 발명자

이재희

울산광역시 동구 방어진순환도로 1000

박은수

서울특별시 관악구 관악로 1 서울대학교 교직원아

파트 122C동 304호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인씨엔에스

전체 청구항 수 : 총 4 항

심사관 : 구본승

(54) 발명의 명칭 하이 엔트로피 Ni-Fe-Cr계 합금

(57) 요약

본 발명은 하이 엔트로피 Ni-Fe-Cr계 합금에 관한 것이다.

본 발명의 일 실시형태는 원자%로, Cr: 25~45%, Ni: 40~(95-Cr)% 및 Fe: 5~(60-Cr)%, 기타 불가피한 불순물을 포함하는 하이 엔트로피 Ni-Fe-Cr계 합금을 제공한다.

본 발명의 일측면에 따르면, 오스테나이트 단상을 가지며, 기계적 물성이 우수한 하이 엔트로피 Ni-Fe-Cr계 합금을 제공할 수 있다.

(72) 발명자

오현석

서울특별시 동작구 동작대로 29길 119 극동아파트
101동 1404호

윤국노

서울특별시 관악구 관악로 107 202호 (봉천동, 포
레스트힐타운)

안혜상

경기도 고양시 덕양구 성신로 77 1812동 1201호
(행신동, 햇빛마을18단지아파트)

명세서

청구범위

청구항 1

원자%로, Cr: 25~45%, Ni: 40~(95-Cr)% 및 Fe: 5~(60-Cr)%, 기타 불가피한 불순물을 포함하고,
추가로 Mo 및 Nb 중 1종 이상을 그 합계량이 10%이하(0%는 제외)가 되도록 포함하는 하이 엔트로피 Ni-Fe-Cr 계 합금.

청구항 2

삭제

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 Ni-Fe-Cr 계 합금은 하기 식 1의 H값이 140이상인 것을 만족하는 하이 엔트로피 Ni-Fe-Cr 계 합금.

$$[\text{식 1}] \quad H = 5556 \cdot \Delta X - 636 \cdot \Delta G - 400 \cdot \Delta R + 60$$

(상기 [식 1]에서, ΔX 는 전기음성도 차이를 의미하고, ΔG 는 전단 탄성률 차이를 의미하며, ΔR 은 원자 반경 차이를 의미함)

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 Ni-Fe-Cr 계 합금은 γ 오스테나이트 단상 조직을 갖는 하이 엔트로피 Ni-Fe-Cr 계 합금.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 Ni-Fe-Cr 계 합금은 140Hv이상의 경도, 400MPa 이상의 항복강도, 700MPa 이상의 인장강도, 30% 이상의 연신율인 하이 엔트로피 Ni-Fe-Cr 계 합금.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 하이 엔트로피 Ni-Fe-Cr 계 합금에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] Ni-Fe-Cr 기반 합금계인 인코넬 또는 스테인레스 합금은 통상적으로 높은 강도 및 내열성이 요구되는 기술분야 예를 들면, 고온의 원유 시추 혹은 수송용 파이프나 용접재료 등에 적용된다.

[0005] 기존 Ni-Fe-Cr 기반 합금계인 인코넬 또는 스테인레스 합금의 경우, 통상적으로 10~25중량%의 Cr을 함유하고 있으며, 치환형 원소를 첨가하여 규칙 격자 형태의 석출강화상(γ' 오스테나이트)을 형성시키거나, 석출물이나 개재물을 형성시켜 합금의 강도를 향상시키고자 하였다. 그러나, 이러한 방법은 강도는 증가시킬 수 있으나, 상간 계면에서의 균열 발생을 야기하여 인성/연성을 저하시키는 단점이 있어 극저온 환경 등에서의 사용이 제한적이라는 문제가 있다.

[0007] 이에 따라, 기본적으로 고강도를 가지면서도 극저온에서도 활용이 가능한 Ni-Fe-Cr 계 합금에 대한 새로운 개발

이 요구되고 있는 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 일측면은, 오스테나이트 단상을 가지며, 기계적 물성이 우수한 하이 엔트로피 Ni-Fe-Cr계 합금을 제공하고자 하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명의 일 실시형태는 원자%로, Cr: 25~45%, Ni: 40~(95-Cr)% 및 Fe: 5~(60-Cr)%, 기타 불가피한 불순물을 포함하는 하이 엔트로피 Ni-Fe-Cr계 합금을 제공한다.

발명의 효과

[0013] 본 발명의 일측면에 따르면, 오스테나이트 단상을 가지며, 기계적 물성이 우수한 하이 엔트로피 Ni-Fe-Cr계 합금을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0016] 본 발명에서 언급하는 하이엔트로피 합금은 높은 혼합 엔트로피를 갖는 합금을 의미하며, 이러한 하이엔트로피 합금은 일반적인 다성분계 합금에서 금속간 화합물이 용이하게 생성되는 것과 달리, 높은 혼합 엔트로피로 인해 다성분 원소가 단순한 고용체를 형성하여 고용 강화를 통해 우수한 강도를 나타낼 수 있는 특징이 있다.

[0018] 본 발명의 일 실시형태에 따른 Ni-Fe-Cr계 합금과 관련하여 하기 설명되는 합금조성의 단위는 특별한 언급이 없는 한 원자%를 의미한다.

[0020] Cr: 25~45%

[0021] Cr은 고용강화 효과를 통해 기계적 물성을 향상시킬 뿐만 아니라 내식성을 향상시키는데 효과적인 원소이다. 다만, 상기 Cr이 25% 미만인 경우에는 기계적 물성을 저하시키는 단점이 있고, 45%를 초과하는 경우에는 γ 오스테나이트 상의 안정성이 저하되어 α 페라이트 상 등이 석출되는 단점이 있다. 따라서, 상기 Cr의 함량은 25~45%의 범위를 갖는 것이 바람직하다. 상기 Cr의 하한은 27%인 것이 보다 바람직하고, 30%인 것이 보다 더 바람직하며, 32%인 것이 가장 바람직하다. 상기 Cr의 상한은 44%인 것이 보다 바람직하고, 43%인 것이 보다 더 바람직하며, 42%인 것이 가장 바람직하다.

[0023] Ni: 40~(95-Cr)%

[0024] Ni은 γ 오스테나이트 상의 안정성을 높여 합금이 γ 오스테나이트 단상을 갖도록 하는데 효과적인 원소이다. 다만, 상기 Ni이 40% 미만인 경우에는 합금의 기계적 물성이 저하되거나, γ 오스테나이트 상 안정성 저하에 따른 α 페라이트 상의 형성에 의해 γ 오스테나이트 단상이 형성되지 않을 수 있는 단점이 있고, (95-Cr)%를 초과하는 경우에는 기계적 물성이 저하되는 단점이 있다. 따라서, 상기 Ni의 함량은 40~(95-Cr)%의 범위를 갖는 것이 바람직하다. 상기 Ni의 하한은 42%인 것이 보다 바람직하고, 44%인 것이 보다 더 바람직하며, 45%인 것이 가장 바람직하다. 상기 Ni의 상한은 69%인 것이 보다 바람직하고, 67%인 것이 보다 더 바람직하며, 65%인 것이 가장 바람직하다.

[0026] Fe: 5~(60-Cr)%

[0027] Fe는 4주기 원소로서 Ni 및 Cr의 고용이 원활하게 되도록 하는 원소이며, 다른 4주기 원소에 비하여 저렴하여 비용적인 측면에서 유리한 원소이다. 다만, 상기 Fe이 10% 미만인 경우에는 비용절감 효과가 적다는 단점이 있고, (60-Cr)%를 초과하는 경우에는 금속간 화합물을 형성시켜 기계적 물성을 저하시키는 단점이 있다. 따라서, 상기 Fe의 함량은 5~(60-Cr)%의 범위를 갖는 것이 바람직하다. 상기 Fe의 상한은 25%인 것이 보다 바람직하고, 20%인 것이 보다 더 바람직하다.

[0029] 더하여, 본 발명의 Ni-Fe-Cr계 합금은 추가로 V, Mo, Nb, Ti 및 Al로 이루어지는 그룹으로부터 선택된 1종 이상을 그 함계량이 10%이하가 되도록 포함할 수 있다.

- [0031] 상기 V, Mo, Nb, Ti 및 Al은 치환형 원소로서 원자 반경 차이로 인한 고용강화효과가 높아 강도를 향상시키는데 효과적인 원소이다. 다만, 상기 V, Mo, Nb, Ti 및 Al로 이루어지는 그룹으로부터 선택된 1종 이상의 합계량이 10%를 초과하는 경우에는 석출물이나 개재물이 형성되는 단점이 있다. 상기 V, Mo, Nb, Ti 및 Al로 이루어지는 그룹으로부터 선택된 1종 이상의 합계량의 하한은 1%인 것이 보다 바람직하고, 2%인 것이 보다 더 바람직하며, 3%인 것이 가장 바람직하다. 상기 V, Mo, Nb, Ti 및 Al로 이루어지는 그룹으로부터 선택된 1종 이상의 합계량의 상한은 9%인 것이 보다 바람직하고, 8%인 것이 보다 더 바람직하다.
- [0033] 본 발명의 일 실시형태에 따른 Ni-Fe-Cr계 합금은 당해 기술분야에서 제조공정상 불가피하게 포함되는 불순물을 포함할 수 있다.
- [0035] 한편, 본 발명의 일 실시형태에 따른 Ni-Fe-Cr계 합금은 하기 식 1의 H값이 140이상인 것이 바람직하다. 하기 식 1은 기계 학습(Machine Learning)에 의해 도출된 회귀식이다. 당해 기술분야에서 알려진 소재 강도에 영향을 줄 수 있는 인자로는 (1) 결정립계 강화, (2) 원자 반경 차이 제어에 의한 강화, (3) 전단 탄성률 차이 제어에 의한 강화 등 여러 가지가 있다. 본 발명자들은 미세조직을 FCC 단상으로 유지하면서도 강도를 향상시키는 방안을 연구하기 위하여, 상기 강도에 영향을 주는 인자들 중 미세조직 관련 인자들을 배제하였다. 아울러, 여러 실험을 통해 전기 음성도가 강도에 영향을 미친다는 것을 새롭게 발견하였다. 이를 통해, 본 발명자들은 전기 음성도, 전단 탄성률 및 원자 반경과 강도와의 관계를 밝혀내기 위하여, 하기 식 1을 도출하였으며, 하기 식 1의 H값이 140 이상인 경우 FCC 단상으로 유지하면서도 강도를 효과적으로 향상시킬 수 있음을 인지하게 되었다. 한편, 상기 전기 음성도 차이, 전단 탄성률 차이 및 원자 반경 차이는 합금에 포함되는 합금원소들간의 차이를 의미하며, 상기 합금원소들 각각의 차이에 대해서 하나라도 식 1의 H값을 만족하지 않는 경우, 본 발명이 얻고자 하는 FCC 단상 및 고강도를 얻기 어려울 수 있다. 예를 들어, Ni-Fe-Cr 3원계일 경우, Ni-Fe, Fe-Cr, Ni-Cr 각각의 차이를 계산한 뒤, 상기 차이의 절대값을 하기 식 1에 반영할 때, 상기 각각의 경우 모두 하기 식 1의 H값을 만족하지 않을 경우, 본 발명이 얻고자 하는 FCC 단상 및 고강도를 얻기 어려울 수 있다. 한편, 하기 식 1은 합금원소들간의 종류에 따른 차이만을 고려하면 되며, 그 분율에 대해서는 고려할 필요가 없다.
- [0036] [식 1] $H = 5556 \cdot \Delta X - 636 \cdot \Delta G - 400 \cdot \Delta R + 60$
- [0037] (상기 [식 1]에서, ΔX 는 전기음성도 차이를 의미하고, ΔG 는 전단 탄성률 차이를 의미하며, ΔR 은 원자 반경 차이를 의미함)
- [0039] 본 발명이 제공하는 Ni-Fe-Cr계 합금은 γ 오스테나이트 단상 조직을 갖는 것이 바람직하다. 상기 γ 오스테나이트는 비교적 불규칙적인 격자 형태를 갖는 조직으로서, 우수한 기계적 물성 확보에 유리한 조직이며, 아울러, 본 발명에서는 상기와 같이 γ 오스테나이트 단상 조직을 안정적으로 확보함으로써 극저온에서 발생하는 상간계면에서의 균열을 억제시킬 수 있다. 한편, 기존의 인코넬 합금의 경우에는 규칙 격자 형태의 석출강화상인 γ' 오스테나이트를 포함하게 되는데, 상기 γ' 오스테나이트는 강도 확보에는 유리하나, 연성이나 인성 확보에는 불리한 조직이다.
- [0041] 전술한 바와 같이, 제공되는 본 발명의 Ni-Fe-Cr계 합금은 140Hv이상의 경도, 400MPa 이상의 항복강도, 700MPa 이상의 인장강도, 30% 이상의 연신율을 가질 수 있으며, 이를 통해, 우수한 기계적 물성을 확보할 수 있다.
- [0043] 한편, 본 발명에서는 상기 Ni-Fe-Cr계 합금의 제조방법에 대하여 특별히 한정하지 않으며, 예를 들면, 전술한 합금조성을 만족하는 용탕을 당해 기술분야에서 통상적으로 이용되는 방법으로 연속주조하여 강괴의 형태로 얻을 수 있고, 나아가, 상기 강괴를 압연하여 판재의 형태로 얻을 수 있다.
- [0045] 이하, 실시예를 통해 본 발명의 보다 상세히 설명한다. 다만, 하기 실시예는 본 발명을 보다 상세하게 설명하기 위한 예시일 뿐, 본 발명의 권리범위를 한정하지 않는다.
- [0047] (실시예)
- [0048] 하기 표 1의 합금조성을 갖는 용탕을 준비한 뒤, 상기 용탕을 주조하여 강괴를 제조하였다. 상기 제조된 강괴로부터 시편을 추출한 뒤, 미세조직 및 기계적 물성을 측정하여 하기 표 2에 기재하였다.

표 1

구분	합금조성(원자%)								
	Ni	Cr	Fe	V	Mo	Nb	Ti	Al	Mn++C+Si
비교예1	100	-	-	-	-	-	-	-	-
비교예2	60	20	20	-	-	-	-	-	-

비교예3	30	25	45	-	-	-	-	-	-
비교예4	10	18.5	69.98	-	-	-	-	-	1.52
비교예5	55	21	14.05	-	3.3	5.5	1.15	-	-
발명예1	65	30	5	-	-	-	-	-	-
발명예2	55	35	10	-	-	-	-	-	-
발명예3	50	35	15	-	-	-	-	-	-
발명예4	45	35	20	-	-	-	-	-	-
발명예5	45	40	15	-	-	-	-	-	-
발명예6	40	45	15	-	-	-	-	-	-
발명예7	40	40	20	-	-	-	-	-	-
발명예8	40	35	25	-	-	-	-	-	-
발명예9	40	30	30	-	-	-	-	-	-
발명예10	40	27	30	-	3	-	-	-	-
발명예11	40	27	30	-	-	-	3	-	-
발명예12	40	25	30	5	-	-	-	-	-
발명예13	40	25	30	-	-	-	-	5	-
발명예14	40	30	27	-	-	-	1	2	-
발명예15	40	30	25	-	3	2	-	-	-
발명예16	40	30	25	2	1	2	-	-	-
발명예17	40	30	20	10	-	-	-	-	-

표 2

구분	미세조직	기계적 물성			
		경도(Hv)	항복강도(MPa)	인장강도(MPa)	연신율(%)
비교예1	γ	79	75	381	79
비교예2	γ	134	267	623	64
비교예3	γ	124	273	564	71
비교예4	$\gamma + \alpha$	160	175	480	40
비교예5	$\gamma + \gamma'$	220	1100	1375	25
발명예1	γ	159	420	740	40
발명예2	γ	168	416	754	42
발명예3	γ	150	423	747	39
발명예4	γ	154	512	807	36
발명예5	γ	163	448	751	39
발명예6	γ	205	579	926	38
발명예7	γ	202	570	919	37
발명예8	γ	160	514	787	39
발명예9	γ	157	570	737	42
발명예10	γ	159	469	770	48
발명예11	γ	230	655	997	38
발명예12	γ	152	476	796	37
발명예13	γ	156	477	813	43
발명예14	γ	171	475	822	42
발명예15	γ	219	622	952	44
발명예16	γ	288	934	989	31
발명예17	γ	256	728	982	32

[0052] 상기 표 1 및 2를 통해 알 수 있듯이, 본 발명이 제안하는 합금조성을 만족하는 발명예 1 내지 17의 경우에는 γ 오스테나이트 단상 조직을 가질 뿐만 아니라, 140Hv이상의 경도, 400MPa 이상의 항복강도, 700MPa 이상의 인장강도, 30% 이상의 연신율을 확보함으로써 우수한 기계적 물성을 가지고 있음을 알 수 있다.

[0056] 반면, 비교예 1 내지 5는 본 발명이 제안하는 합금조성을 만족하지 않음에 따라, 기계적 물성이 양호하지 않음을 알 수 있고, 특히, 비교예 4 및 5의 경우에는 γ 오스테나이트 단상 조직이 아닌 α 페라이트 상 또는 γ' 오스테나이트 상이 형성됨에 따라, 본 발명에서 얻고자 하는 기계적 물성을 확보하지 못하고 있음을 알 수 있다.