



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년10월29일
(11) 등록번호 10-1913029
(24) 등록일자 2018년10월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C22C 30/00 (2006.01) C22C 30/02 (2006.01)
C22F 1/00 (2006.01) C22F 1/02 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C22C 30/00 (2013.01)
C22C 30/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0033081
(22) 출원일자 2017년03월16일
심사청구일자 2017년03월16일
(65) 공개번호 10-2018-0105857
(43) 공개일자 2018년10월01일
(56) 선행기술조사문헌
KR101748836 B1

(73) 특허권자
서울대학교산학협력단
서울특별시 관악구 관악로 1 (신림동)
(72) 발명자
박은수
경기도 수원시 팔달구 수성로232번길 7, 104동 403호
윤국노
서울특별시 관악구 남부순환로228길 56, 1층 101호(봉천동 뉴아트2차)
(74) 대리인
강문호

전체 청구항 수 : 총 7 항

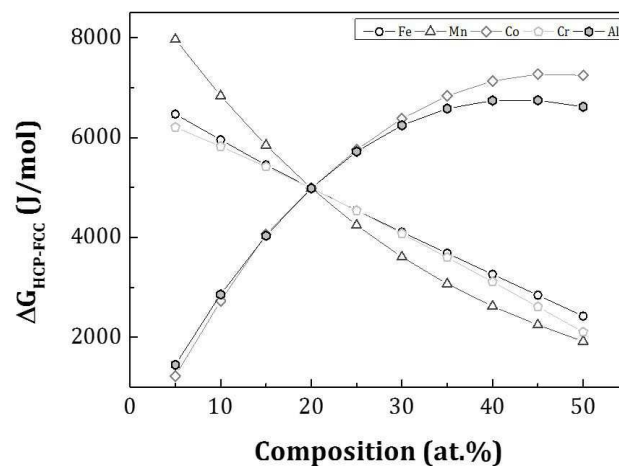
심사관 : 조현정

(54) 발명의 명칭 **응력 감응 다단변형기구 발현가능 합금 및 그 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 FeMnCoCrAl 5원계 합금에서 첨가원소 함량을 제어하여 국부적 강화효과를 피하면서도 적층결함에너지를 조절함으로써 γ 오스테나이트 상의 안정도를 조절하여 경량화와 동시에 응력 감응 다단변형기구 발현이 가능하도록 변형기구 제어를 통해 기계적 특성이 더욱 향상된 하이엔트로피 합금에 관한 것으로, $\text{Fe}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c\text{Cr}_d\text{Al}_e$ ($a+b+c+d+e=100, 1 \leq a \leq 50 \text{ at.}\%, 1 \leq b \leq 50 \text{ at.}\%, 1 \leq c \leq 30 \text{ at.}\%, 1 \leq d \leq 50 \text{ at.}\%, 1 \leq e \leq 20 \text{ at.}\%$ 및 $-21.4a-47.5b+128.7c-28.0d+125.3e+1631.4 \leq 1000$)의 조성범위에서 적층 결함 에너지를 제어하여 γ 오스테나이트 상이 응력 정도에 따라 전위 (Dislocation) $\rightarrow$ 트윈 (Twin) $\rightarrow$ 다단 상변화 (ϵ 혹은 α' 마르텐사이트 상) 기반으로 하는 응력 감응 다단변형기구 특성을 가져 강도와 연신이 동시에 향상된 우수한 기계적 특성을 나타낸다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

C22F 1/002 (2013.01)

C22F 1/02 (2013.01)

(72) 발명자

오현석

서울특별시 동작구 동작대로29길 119, 101동 1404
호

이제인

서울특별시 강동구 천호대로174길 64 거화레이크빌
203호

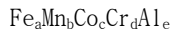
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식으로 표시되는 응력 감응 다단변형기구 발현가능 합금.

[화학식]



($a+b+c+d+e=100$, $1 \leq a \leq 50$ at.%, $1 \leq b \leq 50$ at.%, $1 \leq c \leq 30$ at.%, $1 \leq d \leq 50$ at.%, $0.1 \leq e \leq 20$ at.% 및 $-21.4a - 47.5b + 128.7c - 28.0d + 125.3e + 1631.4 = 844.3$ J/mol)

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항에서,

표현된 화학식을 갖는 조성으로 제조된 합금이 γ 오스테나이트 단일상 (Face Centered Cubic, FCC)인 응력 감응 다단변형기구 발현가능 합금.

청구항 6

제1항에서,

표현된 화학식을 갖는 조성으로 제조된 합금이 γ 오스테나이트 상과 ϵ 마르텐사이트 상 (Hexagonal Close-Packed, HCP)을 동시에 포함하는 응력 감응 다단변형기구 발현가능 합금.

청구항 7

제1항에서,

표현된 화학식을 갖는 조성으로 제조된 합금 내의 γ 오스테나이트 상이 응력 정도에 따라 전위 (Dislocation) $\rightarrow$ 트윈 (Twin) $\rightarrow$ 다단 상변화 (ϵ 혹은 α' 마르텐사이트 상 (Body-centered cubic, BCC) 기반으로 하는 응력 감응 다단변형기구를 가진 응력 감응 다단변형기구 발현가능 합금.

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

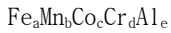
원료물질을 준비하는 단계; 및

상기 원료물질들을 용해하여 하이엔트로피 합금을 제조하는 단계를 포함하고,

상기 원료물질들을 준비하는 단계에서, 상기 원료물질들을 하기 화학식을 만족하도록 준비하며,

상기 제조된 하이엔트로피 합금이 γ 오스테나이트 상(fcc)에서 ϵ 마르텐사이트 상(hcp)으로 상변태 할 때의 자유 에너지 변화($\Delta G_{HCP-FCC}$)가 844.3 J/mol 이하(Thermo-Calc, TCFE 8 계산 기준)인 응력 감응 다단 변형기구 발현가능 합금의 제조방법.

[화학식]



($a+b+c+d+e=100, 1 \leq a \leq 50 \text{ at.}\%, 1 \leq b \leq 50 \text{ at.}\%, 1 \leq c \leq 30 \text{ at.}\%, 1 \leq d \leq 50 \text{ at.}\%, 0.1 \leq e \leq 20 \text{ at.}\%$ 및 $-21.4a - 47.5b + 128.7c - 28.0d + 125.3e + 1631.4 = 844.3 \text{ J/mol}$)

청구항 11

제10항에서,

표현된 화학식을 갖는 조성을 갖는 합금을 명시된 순서를 따라 제조하는 단계 이후에, 제조된 잉곳을 원 두께 대비 80 % 이하로 고온 압연한 뒤에, Ar 분위기에서 $1000 \pm 300 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 48 시간 이내로 어닐링(annealing)한 다음에 퀴칭(quenching)하는 균질화 처리 단계를 포함하는 응력 감응 다단 변형기구 발현가능 합금의 제조방법.

청구항 12

제10항에서,

표현된 화학식을 갖는 조성을 갖는 합금을 명시된 순서를 따라 제조하는 단계 이후에, 제조된 잉곳을 원 두께 대비 10 % 이상으로 냉간 압연한 뒤에, Ar 분위기에서 $900 \pm 200 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 24 시간 이내로 어닐링한 다음 퀴칭하여 상기 하이엔트로피 합금의 미세조직 크기를 제어하는 단계를 포함하는 응력 감응 다단변형기구 발현가능 합금의 제조방법.

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 응력 감응 다단변형기구 발현가능 합금 및 그 제조방법에 관한 것으로, 다성분 합금 구성원소 조절을 통해 구성원소 간 결합력 및 적층 결함 에너지(SFE, Stacking Fault Energy)를 제어하여 변형 시 응력에 따라 맞춤형 다단변형기구 발현이 가능한 합금 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 대표적 다성분 합금인 하이엔트로피 합금(High entropy alloy)은 여러 개의 금속 원소가 유사한 분율로 구성되어 첨가된 모든 원소가 주 원소로서 작용하는 합금 시스템으로, 합금 내에 구성성분의 유사한 원자 분율로 인하여 높은 혼합 엔트로피(ΔS_{mix})가 유발되고 이에 따라 금속간화합물 혹은 중간체화합물 대신에 고온에서 안정한 고용체를 형성한다.

[0004] 이러한 하이엔트로피 합금은 높은 강도와 연성 등을 포함하는 우수한 기계적 물성을 갖기 때문에 금속 분야 신소재로 주목을 받고 있으며, 최근에는 고온 물성과 저온 물성 등 극한환경 물성에서도 우수한 특성을 나타내는 것으로 알려지면서 다양한 연구가 계속되고 있으나, 대부분의 연구가 하이엔트로피 합금을 형성하기 쉬운 조성을 확인하는 정도의 기초 수준의 연구에 머물러 있다. 따라서 향후 본격적으로 구조용 소재로 적용되기 위해서는 다성분 원소 구성의 이점을 살려 새로운 변형기구 도입을 통한 기계적 물성 향상 등에 대한 연구가 더욱 필

요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 일본등록특허 제4190720호

비특허문헌

[0007] (비특허문헌 0001) Science, Vol. 345, Issue 6201, pp. 1153-1158

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 전술한 하이엔트로피 합금의 조성 제어를 통하여 경량화와 함께 다양한 변형 기구의 발현을 유도하여 기계적 특성의 향상을 동시에 구현하는 것으로써, 다성분 합금 구성원소 조절을 통해 구성원소 간 결합력 및 적층 결합 에너지를 제어하여 상온에서 변형 시에 응력에 따라 맞춤형 다단변형기구를 가져 향상된 인장 강도 및 최대 연신율을 갖는 경량의 하이엔트로피 합금을 제공하는데 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명에 의한 경량 하이엔트로피 합금은 구성원소간 결합력 및 적층결합에너지(SFE, Stacking Fault Energy)를 제어하여 변형 시 응력에 따라 맞춤형 다단변형기구를 가지도록 하는 것으로써, 본 발명 합금의 화학식은 $\text{Fe}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c\text{Cr}_d\text{Al}_e$ ($a+b+c+d+e=100, 1 \leq a \leq 50 \text{ at.}\%, 1 \leq b \leq 50 \text{ at.}\%, 1 \leq c \leq 30 \text{ at.}\%, 1 \leq d \leq 50 \text{ at.}\%, 0.1 \leq e \leq 20 \text{ at.}\%$) 으로 표현되며, γ 상(Face Centered Cubic, FCC)에서 ϵ 마르텐사이트상(Hexagonal Close-Packed, HCP)으로 상변화시 자유에너지 변화 값인 $\Delta G_{\text{HCP-FCC}} = -21.4a - 47.5b + 128.7c - 28.0d + 125.3e + 1631.4$ 가 1000 이하인 것을 특징으로 한다.

[0011] 일반적으로 하이엔트로피 합금을 구성하기 위해서는, 10 % 이하의 유사한 원자간 크기 및 거의 0 의 값을 갖는 혼합열 관계를 갖는 금속 원소들을 선택하여, 해당 원소들 사이에서 $\pm 10 \%$ 이하의 함량 편차를 가진 유사한 원자비율로 합성하는 것 등의 조건이 필요하다. 이러한 사실에 기초하여 본 발명에서는 10 % 이하의 유사한 원자간 크기 및 0 에 가까운 혼합열을 갖는 3주기 금속 원소들인 Fe, Mn, Co, 및 Cr으로 구성된 하이엔트로피 합금에 경량화 원소로 잘 알려진 Al을 첨가하여, 조성 분율을 조절을 통해서 구성원소 간 결합력 및 적층결합에너지(SFE, Stacking Fault Energy)를 제어하여 변형시 응력에 따라 맞춤형 다단변형기구를 가지면서도 경량화를 동시에 달성할 수 있도록 하였다. 하지만 상기와 같이 기계적 물성 향상을 위한 다단 상변화 기구 및 고강도 경량화의 동시 구현을 위해, 본 발명에서는 유사 분율로 하이엔트로피 합금을 구성하는 것 대신에 Fe, Mn, Co, Cr 및 Al의 5 원계 합금의 전체 조성을 동일 분율이 아닌 상태(Nonequiatomic composition)가 되게 하였다. 특히 각 구성 성분의 분율을 조절하여 SFE를 낮은 상태로 유지하여 재료가 응력 정도에 따라 전위(Dislocation) → 트윈(Twin) → 상변화 등의 다단변형기구 중 선택적으로 변형기구를 발현할 수 있도록 하여, Al 첨가를 통한 경량화를 피하면서도 향상된 강도 및 연신율을 동시에 갖도록 하였다.

[0012] 종래의 가장 대표적인 하이엔트로피 합금인 Cantor alloy가 각 원소를 동일분율로 구성한 $\text{Cr}_{20}\text{Mn}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{20}\text{Ni}_{20}$ 인 것에 비하여, 본 발명의 하이엔트로피 합금은 열역학 계산 소프트웨어인 Thermo-Calc를 통해 γ 오스테나이트상(Face Centered Cubic, FCC)에서 ϵ 마르텐사이트상(Hexagonal Close-Packed, HCP)으로 상변화시 자유에너지 변화($\Delta G_{\text{HCP-FCC}}$)가 작은 합금시스템을 예측하고, 이를 통해 기존 하이엔트로피 합금과는 달리 동일 분율이 아닌 구성원소 조합과, 제 5 원소로 Al을 첨가하여 기존 하이엔트로피 합금에 비해 국부적으로 구성원자 간 강한 결합에너지를 갖도록 하면서도 적층결합에너지를 낮은 수준으로 제어함으로써 변형시 응력에 따라 맞춤형 다단변형기구를 가지도록 함과 동시에 경량화를 달성하였다.

[0013] 한편, 본 발명의 하이엔트로피 합금에 Cu, Ti 및 V 등의 첨가원소들 중에서 선택된 하나 이상의 원소를 전체 합

금화 원소 대비 5 at.% 이하로 더 포함시킴으로써, SFE의 조절과 경량화는 물론 고용 강화 또는 석출 강화에 의한 특성 향상이 가능하다.

[0014] 본 발명의 다른 형태에 의한 응력 감응 다단변형기구를 가진 경량 하이엔트로피 합금의 제조 방법은 원료 물질을 준비하는 단계; 및 상기 원료물질을 용해하여 하이엔트로피 합금을 제조하는 단계로 구성되고, 상기 원료물질을 $\text{Fe}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c\text{Cr}_d\text{Al}_e$ ($a+b+c+d+e=100, 1 \leq a \leq 50 \text{ at.}\%, 1 \leq b \leq 50 \text{ at.}\%, 1 \leq c \leq 30 \text{ at.}\%, 1 \leq d \leq 50 \text{ at.}\%, 0.1 \leq e \leq 20 \text{ at.}\%$)의 조성범위로 준비하되, 해당 조성범위에서 FCC(γ)에서 HCP(ϵ)로 상변태 할 때, $\Delta G_{\text{HCP-FCC}} = -21.4a - 47.5b + 128.7c - 28.0d + 125.3e + 1631.4$ 로 계산(TCFE 8 기준)되는 자유 에너지변화($\Delta G_{\text{HCP-FCC}}$)가 1000 J/mol 이하가 되도록 준비하는 것을 특징으로 한다. 즉, 본 발명의 하이엔트로피 합금을 설계하는 과정에서 SFE와 연관된 지표로서 FCC에서 HCP로 상변태 할 때의 상변화시 자유에너지 변화($\Delta G_{\text{HCP-FCC}}$)를 기준으로 설계할 수 있으며, FCC에서 HCP로 상변태 할 때의 자유에너지 변화($\Delta G_{\text{HCP-FCC}}$)가 1000 J/mol 이하인 경우에 응력 감응 다단변형기구를 가진 하이엔트로피 합금을 얻을 수 있다. 특히, 상기 조건을 만족하면서 γ 오스테나이트 상에서 ϵ 마르텐사이트 상으로 상변태 할 때의 자유에너지 변화($\Delta G_{\text{HCP-FCC}}$)가 450 J/mol 이하인 경우에 응고 중 γ 오스테나이트 상과 ϵ 마르텐사이트 상이 동시에 석출되는 복합상(Dual phase) 하이엔트로피 합금 제조가 가능하고, 이 경우에는 변형 중 복합상 기지 내 γ 오스테나이트 상에서 응력 감응 다단변형기구 특성이 나타난다.

[0015] 한편, 하이엔트로피 합금은 다종의 원소로 구성되기 때문에 일정한 특성의 구현을 위하여 하이엔트로피 합금을 제조하는 단계 이후에, 균질화 처리를 수행하는 것이 바람직하며, 균질화 처리는 제조된 잉곳(Ingots)을 원래 두께의 80 % 이하로 고온 압연한 뒤에, Ar 분위기에서 γ 오스테나이트 상 안정온도 영역인 약 $1000 \pm 300 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 약 48 시간 이내로 어닐링한 이후에 퀀칭할 수 있다.

[0016] 또한, 균질화 처리한 하이엔트로피 합금의 미세조직 크기를 제어하기 위하여, 원래 두께의 10 % 이상으로 냉간 압연한 뒤에 Ar 분위기에서 약 $900 \pm 200 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 약 24 시간 이내로 어닐링한 다음 퀀칭하는 과정을 더 수행할 수 있다.

발명의 효과

[0018] 상술한 바와 같이 구성된 본 발명에서는 FeMnCoCrAl 경량 하이엔트로피 합금을 구성하는 원소의 비율을 동일 비율이 아닌 상태 (Nonequiatomic composition)로 조절 하고, 특히 경량화 원소임과 동시에 구성원소 간 결합에너지와 SFE를 변화시킬 수 있는 Al의 함량을 적절히 조절함으로써 경량화 뿐 아니라 상온에서 변형시 국부적 강화 효과를 가지면서도 응력 정도에 따라 적층 결함(Stacking fault) 발생의 활성성화로 Twin 형성 및 FCC $\rightarrow$ HCP 상변화 거동이 촉진될 수 있도록 SFE를 제어할 수 있다. 이와 같이 SFE가 조절된 하이엔트로피 합금은 응력 감응 다단변형기구를 가져, 기존의 하이엔트로피 합금에 비하여 기계적 특성이 향상되는 효과가 있다.

[0019] 본 발명의 응력 감응 다단변형기구를 가진 합금은 저온에서 우수한 인성 및 고강도가 요구되는 해양플랜트, 극지방용 극한환경 구조 소재로 응용될 수 있을 뿐만 아니라, 낮은 SFE의 구현을 통한 우수한 고온 크립(Creep) 특성 및 고온강도가 요구되는 원자력 압력용기, 피복관, 화력 발전용 터빈 블레이드 등의 고온 소재로 응용될 수 있는 효과가 있다. 또한 같은 강도를 가지더라도 기존 대비 최대 10 % 내외로 경량화를 달성하여, 운송/항공 산업 등의 전반에서 고비강도로 인해 에너지 절감 등의 운송효율을 향상시키는 효과도 기대할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 Thermo-Calc 열역학 계산을 통하여 $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ 조성의 하이엔트로피 합금에 Al을 첨가하였을 때 나타날 수 있는 상들에 대한 의사 2원계 상태도(Pseudo-binary phase diagram)를 도시한 도면이다.

도 2는 Calphad 계산을 이용해 FeMnCoCrAl의 5원계 합금에서 각 원소의 함량에 따른 상변화시 자유에너지 변화($\Delta G_{\text{HCP-FCC}}$)를 도시한 그래프이다.

도 3은 도 2의 Calphad 계산을 이용하여 계산한 결과들과 이를 선형적으로 플롯(Plot)하여 만든 일반식을 각각 x축과 y축으로 하여 나타낸 도면이다.

도 4의 (a)는 $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ 합금과 본 발명의 $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ 합금에 경량화 원소인 Al을 첨가함에 따른 합금들의 XRD 분석 결과를 나타낸 것이며 (b)는 해당 시편들에 대해 인장 시험을 진행하여 충분한 변형을 준 이후의 XRD 분석결과를 보여주는 것이다.

도 5은 $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ 합금과 본 발명의 $(\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10})_{99.5}\text{Al}_{0.5}$ 합금에 대한 인장 시험 결과를 응력-변형률 곡선으로 나타낸 것이다.

도 6는 $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ 합금에 경량화 원소인 Al을 첨가함에 따른 밀도 변화를 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0022] 첨부한 도면을 참고로 하여 본 발명의 실시예에 대해 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다. 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 동일 또는 유사한 구성요소에 대해서는 동일한 도면부호가 사용되었다. 또한 널리 알려져 있는 공지 기술의 경우 그 구체적인 설명은 생략한다.
- [0023] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0025] 본 발명은 전술한 FeMnCoCrAl 합금의 적층결합 에너지를 조절하여 변형기구를 제어하여 기계적 특성을 더욱 향상시키기 위한 것으로서, γ 오스테나이트 단일상 또는 γ 오스테나이트 상과 ε 마르텐사이트 상을 동시에 갖고 있는 복합상 미세조직을 구성하고, γ 오스테나이트 상이 응력 하에서 응력정도에 따라 전위 (Dislocation) $\rightarrow$ 트윈 (Twin) $\rightarrow$ 다단 상변화 (ε 혹은 α' 마르텐사이트 상)를 나타내어 강도와 연신이 동시에 향상된 우수한 기계적 특성을 갖는 합금을 제공하는데 그 목적이 있다. 또한 SFE 조절과 동시에 고강도 경량화를 달성하기 위하여 구성원소와 커다란 음의 혼합열 및 낮은 밀도를 가지는 Al 원소를 첨가하여 상온에서도 응력 감응 다단 변형기구를 가져 향상된 인장 강도 및 연신율을 보이면서도, 경량화되어 고비강도 고연신 구조 재료로 적용 가능한 합금의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0026] 본 명세서에서 FCC (Face Centered Cubic) 상과 γ 오스테나이트 상은 동일한 의미로 사용될 수 있고, HCP (Hexagonal Close-Packed) 상과 ε 마르텐사이트 상은 동일한 의미로 사용될 수 있다.
- [0028] 먼저, 본 발명에서는 FCC 하이엔트로피 합금으로서, 10 % 이하의 유사한 원자간 크기 및 거의 0 의 값을 갖는 혼합열 관계를 갖는 3 주기 금속 원소들인 Fe, Mn, Co 및 Cr의 4 개 원소로 구성된 합금을 구성하였다. 특히 다른 금속 원소와 함께 합금화 되었을 때 쉽게 SFE를 낮출 수 있는 Mn을 포함시켜 응력 인가 시에 전위 (Dislocation)의 이동 이외에도, 변화된 응력 환경에 맞춰 다양한 변형 거동이 작용하여 기계적 물성이 향상될 수 있도록 하였다. 이때, 구성하고자 하는 합금에 합금화 시에 SFE를 상승시킬 수 있지만, 구성원소간 국부적 강화된 결합력과 경량화를 달성할 수 있는 합금화 원소로 Al을 합금화하여 고비강도 고연신 경량 하이엔트로피 합금을 제조하고자 하였다.
- [0029] 부연하면, FeMnCoCr 4원계 합금에 Al의 첨가량에 따라, 본 발명의 경량 하이엔트로피 합금의 FCC $\rightarrow$ HCP 상변화 시 자유에너지 변화 ($\Delta G_{\text{HCP-FCC}}$)를 열역학 기반 계산 소프트웨어인 Thermo-Calc의 TCFe 8 데이터 베이스를 통해 예측하였으며, Al이 첨가됨에 따라 나타날 수 있는 상을 도 1과 같이 예측하였다. 부연하면, 상술한 도면은 FeMnCoCr 4원계 합금에서 낮은 SFE를 가지는 하이엔트로피 합금인 $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ - 에 Al을 첨가함에 따라 나타날 수 있는 상들을 표시한 의사 2원계 상태도(Pseudo-binary phase diagram)이다. 이때, 응력 감응 다단변형기구는 FCC 결정구조를 가진 상의 안정성에 따라 재료가 변형 시에 발생하는 것이기 때문에, 이러한 특성이 발현되는 FCC 결정구조의 상을 포함하는 영역을 한정하는 것이 중요하다. 도 1에서 알 수 있는 바와 같이 Al의 첨가에 따라 BCC 상의 안정성이 급격히 증가하고, FCC 상의 안정성이 약화되는 것을 볼 수 있다. 이때, 다단변형기구는 면심입방 결정구조 (FCC)를 가지는 합금에서 발생할 수 있는 것이기 때문에, Al 이 20 at.% 이하로 포함되게 하여, 도 1의 상태도에서 BCC 결정구조가 최대 안정된 것으로 보이는 영역을 피하는 것이 바람직하다.
- [0031] 도 2는 Calphad 계산을 이용하여 FeCoMnCrAl 의 5원계 합금에서 각 원소의 함량에 따른 상변화 시 자유에너지 변화 ($\Delta G_{\text{HCP-FCC}}$)를 도시한 그래프이다. 한 원소가 변화할 때 나머지 원소들은 서로 같은 분율을 가지도록 하여 계산하였으며, 각각에 대해 원소의 조성은 5 ~ 50 at.%까지 변화하였다. 상기의 계산 결과는 아래와 같이 표 1에 $\Delta G_{\text{HCP-FCC}}$ 로 나타냈다.

표 1

[0033]

원소	구분	조성 (at.%)					$\Delta G_{\text{hcp-fcc}}$ (J/mol)	$\Delta G'_{\text{hcp-fcc}}$ (J/mol)
		Fe	Mn	Co	Cr	Al		
Fe	1	5	23.75	23.75	23.75	23.75	6470.18	5763.78
	2	10	22.5	22.5	22.5	22.5	5955.43	5433.65
	3	15	21.25	21.25	21.25	21.25	5451.85	5103.53
	4	20	20	20	20	20	4987.32	4773.40
	5	25	18.75	18.75	18.75	18.75	4541.79	4443.28
	6	30	17.5	17.5	17.5	17.5	4108.91	4113.15
	7	35	16.25	16.25	16.25	16.25	3683.64	3783.03
	8	40	15	15	15	15	3262.31	3452.90
	9	45	13.75	13.75	13.75	13.75	2842.64	3122.78
	10	50	12.5	12.5	12.5	12.5	2423.66	2792.65
Mn	11	23.75	5	23.75	23.75	23.75	7966.86	6253.15
	12	22.5	10	22.5	22.5	22.5	6837.14	5759.90
	13	21.25	15	21.25	21.25	21.25	5847.74	5266.65
	14	20	20	20	20	20	4987.32	4773.40
	15	18.75	25	18.75	18.75	18.75	4244.36	4280.15
	16	17.5	30	17.5	17.5	17.5	3608.09	3786.90
	17	16.25	35	16.25	16.25	16.25	3069.54	3293.65
	18	15	40	15	15	15	2622.72	2800.40
	19	13.75	45	13.75	13.75	13.75	2246.33	2307.15
	20	12.5	50	12.5	12.5	12.5	1918.93	1813.90
Co	21	23.75	23.75	5	23.75	23.75	4614.52	2949.40
	22	22.5	22.5	10	22.5	22.5	2731.45	3557.40
	23	21.25	21.25	15	21.25	21.25	4061.23	4165.40
	24	20	20	20	20	20	4987.32	4773.40
	25	18.75	18.75	25	18.75	18.75	5761.21	5381.40
	26	17.5	17.5	30	17.5	17.5	6379.57	5989.40
	27	16.25	16.25	35	16.25	16.25	6836.90	6597.40
	28	15	15	40	15	15	7133.79	7205.40
	29	13.75	13.75	45	13.75	13.75	7270.95	7813.40
	30	12.5	12.5	50	12.5	12.5	7247.29	8421.40
Cr	31	23.75	23.75	23.75	5	23.75	6208.49	5887.53
	32	22.5	22.5	22.5	10	22.5	5823.58	5516.15
	33	21.25	21.25	21.25	15	21.25	5415.19	5144.78
	34	20	20	20	20	20	4987.32	4773.40
	35	18.75	18.75	18.75	25	18.75	4540.61	4402.03
	36	17.5	17.5	17.5	30	17.5	4077.35	4030.65
	37	16.25	16.25	16.25	35	16.25	3599.81	3659.28
	38	15	15	15	40	15	3110.23	3287.90
	39	13.75	13.75	13.75	45	13.75	2610.86	2916.53
	40	12.5	12.5	12.5	50	12.5	2103.92	2545.15
Al	41	23.75	23.75	23.75	23.75	5	1448.56	3013.15
	42	22.5	22.5	22.5	22.5	10	2858.64	3599.90
	43	21.25	21.25	21.25	21.25	15	4036.22	4186.65
	44	20	20	20	20	20	4987.32	4773.40
	45	18.75	18.75	18.75	18.75	25	5720.66	5360.15
	46	17.5	17.5	17.5	17.5	30	6247.73	5946.90
	47	16.25	16.25	16.25	16.25	35	6582.77	6533.65
	48	15	15	15	15	40	6742.95	7120.40
	49	13.75	13.75	13.75	13.75	45	6747.74	7707.15
	50	12.5	12.5	12.5	12.5	50	6619.58	8293.90

[0035]

상기 표 및 도면에서 확인할 수 있는 것과 같이 Co와 Al의 양이 증가함에 따라 SFE에 직접적으로 영향을 미치는

값인 $\Delta G_{\text{HCP-FCC}}$ 이 증가하는 것을 확인할 수 있었으며, 나머지 원소의 양이 증가함에 따라 $\Delta G_{\text{HCP-FCC}}$ 값이 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이때, 상기 계산 결과를 토대로 선형 관계식을 피팅(fitting) 하여 $\Delta G_{\text{HCP-FCC}}$ 값을 예측할 수 있으며, 그 결과 값은 상기 표에서 $\Delta G'_{\text{hcp-fcc}}$ 으로 나타냈다.

[0036] $\Delta G'_{\text{hcp-fcc}}$ 의 일반식은 아래와 같으며, a, b, c, d 및 e는 각각 합금 내 Fe, Mn, Co, Cr 및 Al의 원자량 분율(at.%)를 나타낸다.

[0037] $\Delta G'_{\text{HCP-FCC}} = -21.4a - 47.5b + 128.7c - 28.0d + 125.3e + 1631.4$

[0039] 도 3은 표 1에서 Calphad 계산으로 예측된 상변화 시 자유에너지 변화 ($\Delta G_{\text{hcp-fcc}}$)와 본 발명에서 도출된 수식을 통해 계산된 $\Delta G'_{\text{hcp-fcc}}$ 를 비교하였다. 도면에서 알 수 있듯이 30 at.% 이상의 Al 혹은 Co를 포함하는 Al-rich와 Co-rich 조성을 제외한 전 범위에서 15 % 이내의 작은 오차로 우수하게 피팅(fitting) 되는 것을 보이는 것을 확인할 수 있다. 즉, 일반적으로 BCC 결정구조를 안정화시키는 것으로 알려진 원소인 Al 혹은 Co 가 30 at.% 이하로 포함된 범위에 대해서는 본 특허에서 도출된 수식을 이용하여 $\Delta G'_{\text{hcp-fcc}}$ 를 간단하고 정확하게 확인할 수 있음을 의미한다.

[0040] 이때, 상기 상변화 시 자유에너지 변화 ($\Delta G_{\text{hcp-fcc}}$) 감소가 재료의 상안정성 및 변형 거동에 미치는 영향을 규명하고자 합금을 구성하는 Fe, Mn, Co, Cr 및 Al을 99.99 % 순도의 모원소로 표 2의 조성으로 준비하여, 빠르게 별크 형태의 균질한 고용체를 형성할 수 있는 아크 용해 (Arc-melting)법으로 제조하고, 제조된 잉곳을 약 1200 ± 100 °C의 온도에서 12 시간 어닐링(Annealing)한 후에 퀴칭(Quenching)하여 진행하였다.

표 2

조성비 (at.%)	$\Delta G'_{\text{hcp-fcc}}$ (J/mol)
Fe ₅₀ Mn ₃₀ Co ₁₀ Cr ₁₀	143.4
(Fe ₅₀ Mn ₃₀ Co ₁₀ Cr ₁₀) _{99.5} Al _{0.5}	213.4
(Fe ₅₀ Mn ₃₀ Co ₁₀ Cr ₁₀) ₉₉ Al ₁	283.6
(Fe ₅₀ Mn ₃₀ Co ₁₀ Cr ₁₀) ₉₈ Al ₂	423.8
(Fe ₅₀ Mn ₃₀ Co ₁₀ Cr ₁₀) ₉₇ Al ₃	563.9
(Fe ₅₀ Mn ₃₀ Co ₁₀ Cr ₁₀) ₉₅ Al ₅	844.3
(Fe ₅₀ Mn ₃₀ Co ₁₀ Cr ₁₀) ₉₀ Al ₁₀	1545.2
(Fe ₅₀ Mn ₃₀ Co ₁₀ Cr ₁₀) ₈₀ Al ₂₀	2947.0

[0044] 상기의 표에서 알 수 있는 것과 같이 낮은 SFE ($\Delta G'_{\text{hcp-fcc}}$ 값)를 가지는 Fe₅₀Co₁₀Mn₃₀Cr₁₀ 하이엔트로피 합금에 경량화 원소인 Al을 0.5 내지 20 at.% 첨가함에 따라 그 값이 커지는 것을 알 수 있다.

[0045] 본 발명에서 주조는 아크 용해법 이외에도 전기장에 의해 모원소를 용융시켜 균질한 합금의 제조가 가능한 인덕션(Induction) 주조법이나, 그리고 정밀한 온도제어가 가능한 저항 가열법을 활용하여 상용주조 공정을 통해 제조하는 것이 가능하다. 이와 더불어, 원료 금속의 용해가 가능한 상용 주조법 뿐 아니라, 원료를 분말 등으로 제조하여 분말 야금법을 이용해 스파크 플라즈마 소결(Spark plasma sintering) 혹은 열간 정수압 소결(Hot isostatic pressing)을 이용하여 고온/고압으로 소결하여 제조할 수 있으며, 소결법에 의한 경우에는 보다 정밀한 미세 조직제어 및 원하는 형상의 부품 제조가 용이한 장점이 있다.

[0046] 이후 결정립 크기(Grain size)의 제어를 위하여 60 % 이상 냉간 압연한 후 약 900 ± 100 °C에서 약 10 분 이내로 어닐링(Annealing)한 다음 퀴칭(Quenching)하는 과정을 더 수행하는 것이 바람직하다.

[0048] 도 4 (a) 및 (b)는 각각 Fe₅₀Mn₃₀Co₁₀Cr₁₀ - 에 Al을 첨가함에 따라 변형 전후의 XRD 분석 결과를 나타내는 도면이다. 먼저 도 4 (a)를 보면 Al을 2 at.% 이하 ($\Delta G'_{\text{hcp-fcc}} \leq 450$ J/mol)로 첨가한 경우에는 균질화 열처리 직후 상온에서도 FCC 결정 구조의 상과 HCP 결정 구조의 상이 혼재되어 복합상 (Dual Phase)이 나타나는 것을 확인할

수 있으며, SFE 를 높이는 경량화 원소인 Al을 5 at.%까지 추가로 첨가함에 따라 HCP 상의 분율이 적어지고 FCC 단일상으로 구성되는 것을 확인할 수 있다. 또한, Al을 10 at.% 이상으로 첨가한 경우, Al에 의해 안정화 된 BCC 상과 FCC 상이 혼재되어 나타나는 것을 알 수 있다.

[0049] 도 4 (b)는 $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ 합금과 본 발명의 $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ 합금에 경량화 원소인 Al을 첨가함에 따른 합금들에 대해 인장 시험을 진행하여 충분한 변형을 준 이후의 XRD 분석결과를 보여주는 것이다. 먼저 변형 전 FCC 상과 HCP 상이 혼재 되는 것으로 분석되었던 Al을 2 at.% 이하로 포함하는 경우와 FCC 단일상으로 이루어져 있던 Al을 5 at.% 이하로 포함하는 경우, 변형 후 FCC 상이 없어지고 대부분의 상이 HCP 상으로 변화하며 응력 유기 상변태 거동(Transformation Induced Plasticity, TRIP)을 일으킨 것을 확인할 수 있었다. 부연하면 이와 같은 상의 변화는 SFE가 충분히 작은 FCC 상의 구조를 갖는 합금에서 변형 중 적층 결함(Stacking fault)의 형성으로 인하여 FCC 상과 HCP 상간 상변화가 일어나는 것으로, 본 발명의 합금 들에서는 $\Delta G'_{\text{hcp-fcc}}$ 값이 약 1000 J/mol 이하의 조성영역에서 응력 유기 상변화가 발생함을 알 수 있었다. 구체적으로 변형 중에 상변화가 발생하면 형성된 마르텐사이트 상에 의해 재료에 비틀림 효과가 발생하여 재료의 강도를 증가시키며, 새로운 계면에 의해 전위의 이동을 방해하여 소재의 가공 경화능 및 연신율이 더욱 향상된다. 이와 같은 현상은 $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ 합금에서 Al 함량변화에 대한 결과로만 국한되는 것이 아니라, FeMnCoCrAl 합금에서 FCC 상과 HCP 상간의 상변화 에너지 ($\Delta G'_{\text{hcp-fcc}}$)가 1000 J/mol 이하인 경우, 같은 경향성을 가지는 것으로 이해되어야 한다. 이러한 상변화에 관한 자유에너지 변화 ($\Delta G_{\text{hcp-fcc}}$) 감소는 재료내부의 SFE 감소와 밀접한 상관관계를 가지며 이를 통해 기존 상온에서 전위(Dislocation) 기반 변형을 한다고 알려져 있는 기존 하이엔트로피 합금의 상온변형기구를 응력 정도에 따라 전위 (Dislocation) $\rightarrow$ 트윈 (Twin) $\rightarrow$ 다단 상변화 (ϵ 혹은 α' 마르텐사이트 상) 기반으로 하는 응력 감응 다단변형기구로 전환하는 것이 가능할 것으로 사료된다. 이 때, 변형 중 γ 오스테나이트 상 (FCC 상)에서 상변화를 통해 ϵ 마르텐사이트 상 (HCP 상)을 거쳐, 더 큰 응력이 인가되는 경우 ϵ 마르텐사이트 밴드의 교차를 통한 전단변형으로 α' 마르텐사이트 상 (Body-centered Cubic, BCC)까지 다단 상변화를 하는 것이 가능하다.

[0050] 상기의 결과를 종합하여, 본 발명의 응력 감응 다단변형기구 발현가능 합금의 조성식을 다음과 같이 정리할 수 있다.

[0052] [화학식]

[0053] $\text{Fe}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c\text{Cr}_d\text{Al}_e$

[0054] ($a+b+c+d+e=100$, $1 \leq a \leq 50$ at.%, $1 \leq b \leq 50$ at.%, $1 \leq c \leq 30$ at.%, $1 \leq d \leq 50$ at.%, $0.1 \leq e \leq 20$ at.% 및 $-21.4a - 47.5b + 128.7c - 28.0d + 125.3e + 1631.4 \leq 1000$)

[0056] 도 5는 $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ 합금과 본 발명의 $(\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10})_{99.5}\text{Al}_{0.5}$ 합금에 대한 인장 시험 결과를 응력-변형률 곡선으로 나타낸 것이다. 두 합금 모두 상온에서 FCC 상과 HCP 상이 혼재 되어 나타나며 변형시에 응력유기 상변태 거동으로 우수한 기계적 물성을 나타내나, 본 발명과 같이 Al을 첨가한 경우 구성 원소들 간 국부적으로 더 강한 결함을 유발하여 더 큰 강도와 가공 경화 거동을 나타냄을 확인할 수 있었다. 특히, 이러한 기계적 특성 향상은 인장 변형 초기 전위기반 변형, 중기 Twin 활성화 변형, 후기 FCC $\rightarrow$ HCP 상변화 기반 변형의 응력 감응 다단변형기구 발현에 의한 것임을 확인할 수 있었다.

[0057] 도 6은 $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ 합금에 경량화 원소인 Al(밀도: 2.7 g/cm^3)을 첨가함에 따른 밀도 변화를 아르키메데스(Archimedes) 법으로 측정한 경향성을 보여주는 결과이다. 도면에서 알 수 있는 바와 같이 Al을 10 at.% 만큼 첨가한 경우, 약 10 % 의 경량화 효과가 있음을 확인하였다. 또한, 본 발명에 SFE 제어를 위해 추가로 첨가할 수 있는 원소인 Cu, Ti, V 중 경량화 원소인 Ti (밀도: 4.5 g/cm^3)을 첨가하였을 때 더욱 효과가 큰 것으로 확인할 수 있었다. FeMnCoCrAl 합금에 대해서 도 5에서 확인한 고강도화와 도 6에서 확인한 밀도의 감소를 결합하면, 본 발명의 합금들이 우수한 고비강도를 가지는 것을 알 수 있다.

[0059] 표 3은 본 발명의 합금들과 기존에 대표적 저온소재로 활용되는 합금들의 극저온 특성의 척도로 사용되는 열전도도 대비 항복강도 값인 (항복강도/열팽창계수)을 나타낸 결과이다. 극한 환경에서 재료의 물성은 상온에서의 항복강도 대비 열전도도의 비율로 유추 가능한 것으로 알려져있다. 하기 표에서 확인할 수 있는 것처럼, 본 발명의 응력 감응 다단변형기구를 가진 경량 하이엔트로피 합금은 기존 합금대비 더 큰 항복강도 값과 더 낮은 열팽창계수로 최소 25 MPamK/W 이상의 값을 가져, 기본적으로 극저온 상용 합금인 SUS 304, SUS 316, 9% Nickel

Steel이나 대표적 하이엔트로피 합금인 Cantor 합금 (FeMnCoCrNi) 대비 큰 값을 가지는 것을 확인할 수 있다.

표 3

[0061]

구분	ratio (MPamK/W)
(Fe ₅₀ Mn ₃₀ Co ₁₀ Cr ₁₀) ₉₉ Al ₁	47.0
(Fe ₅₀ Mn ₃₀ Co ₁₀ Cr ₁₀) ₉₈ Al ₂	44.8
(Fe ₅₀ Mn ₃₀ Co ₁₀ Cr ₁₀) ₉₇ Al ₃	36.7
(Fe ₅₀ Mn ₃₀ Co ₁₀ Cr ₁₀) ₉₅ Al ₅	26.5
FeMnCoCrNi	17.9
304-Stainless steel	15.9
316-Stainless steel	20.9
9% Nickel steel	17.6

[0063]

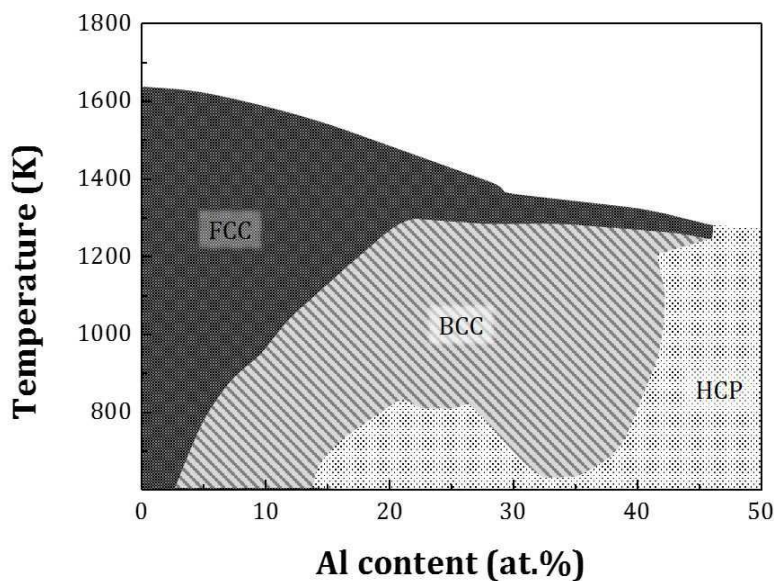
이상에서 살펴본 것과 같이, 본 발명은 Fe, Mn, Co, Cr 및 Al의 5개 원소로 하이엔트로피 합금을 구성하되 조성을 조절하여 SFE를 제어함과 동시에 합금의 경량화를 달성할 수 있었다. 특히, 구성원소 간 국부적 강화를 피하면서도 SFE를 낮은 상태로 유지하도록 제조된 본 발명의 하이엔트로피 합금은 상온에서의 변형시 응력의 정도에 따라 전위 (Dislocation) → 트윈 (Twin) → 다단 상변화 (ϵ 혹은 α' 마르텐사이트 상) 기반으로 하는 응력 감응 다단변형기구를 가짐으로써 기존의 상용 합금에 비하여 기계적 특성이 크게 향상되었으며, 그 결과 저온에서 우수한 인성 및 고강도가 요구되는 해양플랜트, 극지방용 극한환경 구조 소재로 응용될 수 있을 뿐만 아니라, 낮은 적층결합에너지를 통한 우수한 고온 크립 특성 및 고온강도가 요구되는 원자력 압력용기, 피복관, 화력 발전용 터빈 블레이드 등의 고온 소재로 응용될 수 있다. 또한 최근 이슈로 떠오르고 있는 에너지 저장형 차세대 고강도 경량 소재의 대안으로 적용 될 수 있다.

[0065]

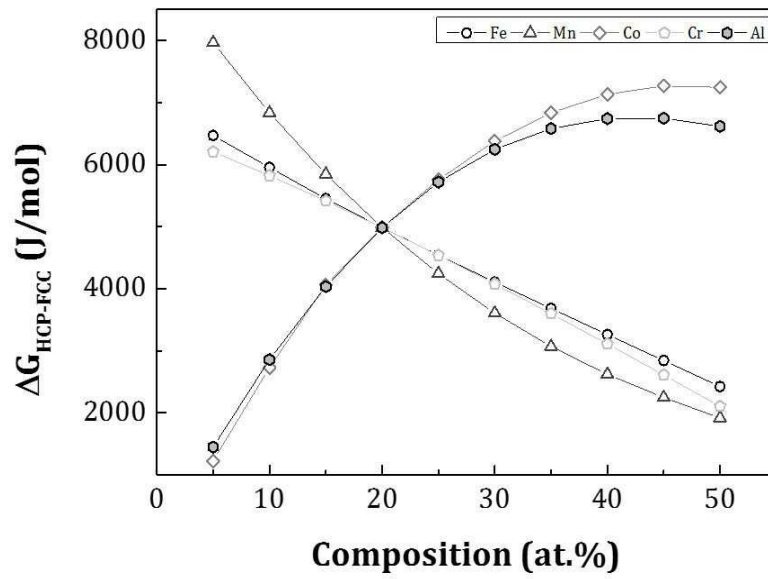
이상 본 발명을 바람직한 실시예를 통하여 설명하였는데, 상술한 실시예는 본 발명의 기술적 사상을 예시적으로 설명한 것에 불과하며, 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 다양한 변화가 가능함은 이 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이해할 수 있을 것이다. 따라서 본 발명의 보호범위는 특정 실시예가 아니라 특허청구범위에 기재된 사항에 의해 해석되어야 하며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술적 사상도 본 발명의 권리범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

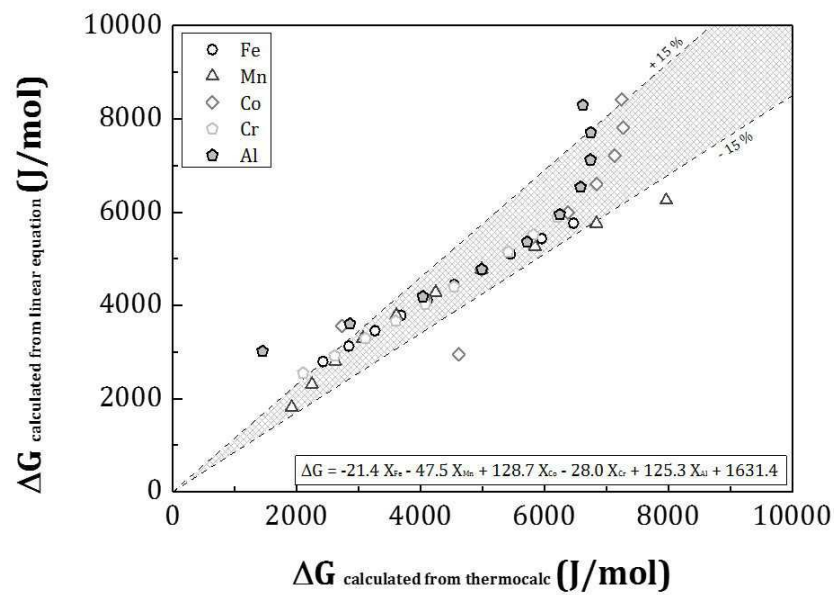
도면1



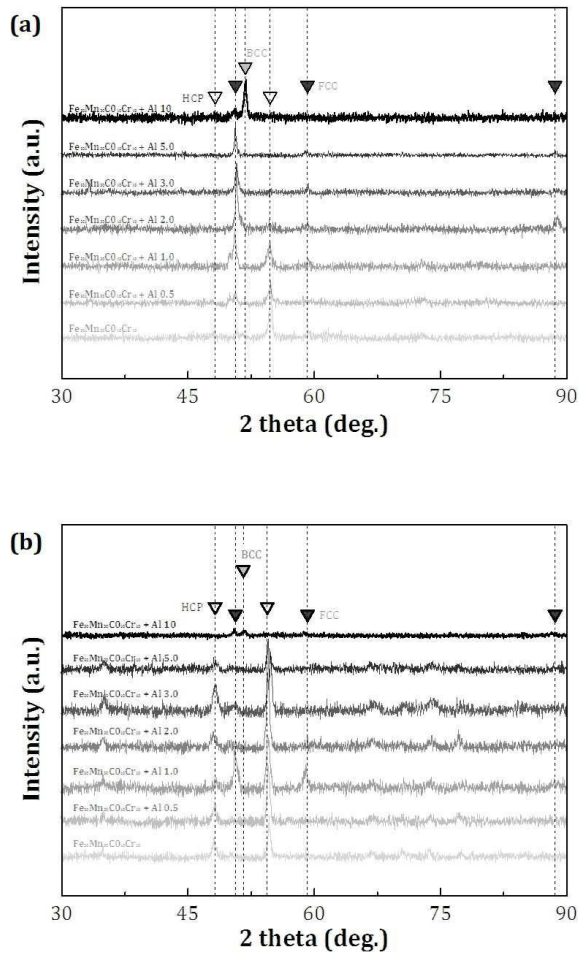
도면2



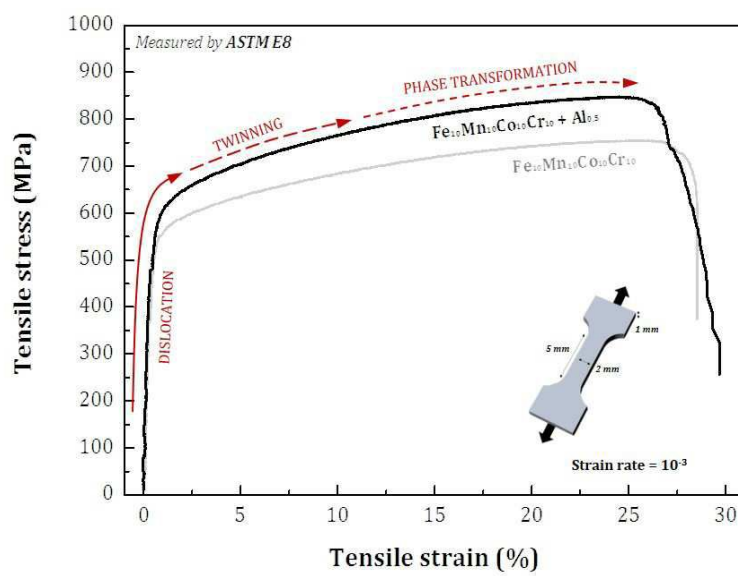
도면3



도면4



도면5



도면6

