



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2019년03월27일  
 (11) 등록번호 10-1963020  
 (24) 등록일자 2019년03월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 C22C 30/00 (2006.01) C21D 1/76 (2006.01)  
 C22F 1/00 (2006.01) C22F 1/16 (2006.01)  
 (52) CPC특허분류  
 C22C 30/00 (2013.01)  
 C21D 1/76 (2013.01)  
 (21) 출원번호 10-2017-0040213  
 (22) 출원일자 2017년03월29일  
 심사청구일자 2017년03월29일  
 (65) 공개번호 10-2018-0110528  
 (43) 공개일자 2018년10월10일  
 (56) 선행기술조사문헌  
 Bernd Gludovatz, et. al., Exceptional damage-tolerance of a medium-entropy alloy CrCoNi at cryogenic temperatures, Nature Communications(2016.02.02.)

(73) 특허권자  
 서울대학교산학협력단  
 서울특별시 관악구 관악로 1 (신림동)  
 (72) 발명자  
 박은수  
 경기도 수원시 팔달구 수성로232번길 7, 104동 403호  
 오현석  
 서울특별시 동작구 동작대로29길 119, 101동 140 4호  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
 강문호

전체 청구항 수 : 총 2 항

심사관 : 조현정

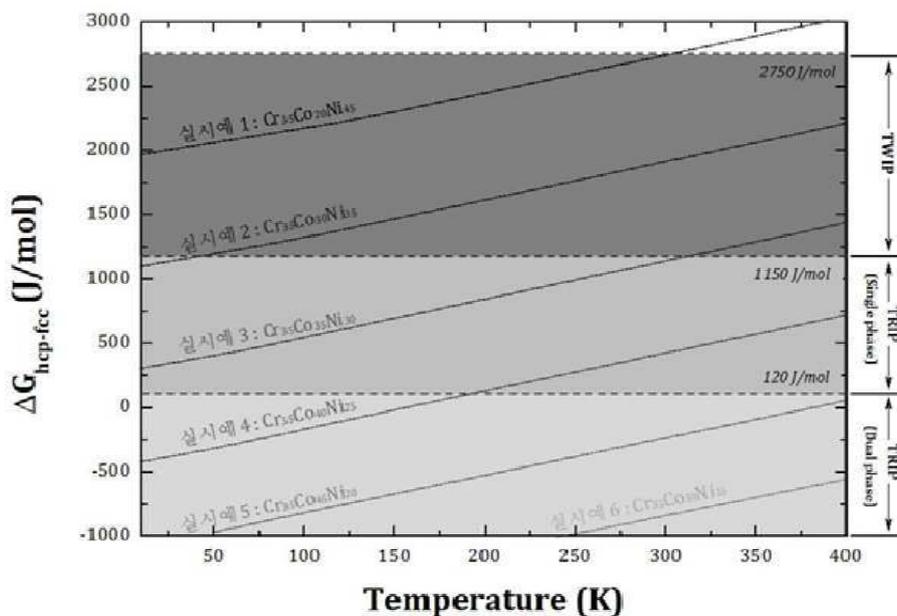
(54) 발명의 명칭 온도-응력 감응 다중변형기구를 가진 CrCoNi 합금 및 그 제조방법

**(57) 요약**

본 발명은 CrCoNi 3원계 합금에서 첨가원소 함량을 제어하여 적층결함에너지를 조절함으로써  $\gamma$  오스테나이트 상의 안정도를 조절하여 온도-응력 감응 다중변형기구를 가져 기계적 특성이 더욱 향상된 CrCoNi 합금에 관한 것으로,  $Cr_aCo_bNi_c$  ( $a+b+c=100$  at.%,  $1 \leq a \leq 40$ ,  $1 \leq b \leq 75$ ,  $15 \leq c \leq 50$ )로 표현되며,  $\gamma$  오스테나이트 상에서  $\epsilon$  마르

(뒷면에 계속)

**대표도 - 도2**



텐사이트 상으로 상변태 할 때의 상변화 시 자유에너지 변화 ( $\Delta G_{hcp-fcc}$ )가  $19.1a-55.9b+104.7c-895.7 \leq 2750$ 이 되도록 제어하여,  $\gamma$  오스테나이트 상이 응력 하에서 전위기반 변형 뿐 아니라 TWIP 특성,  $\epsilon$  마르텐사이트 상으로 TRIP 특성을 나타내는 다중 변형기구를 가져 맞춤형 변형기구 발현으로 강도와 연신이 동시에 향상된 우수한 기계적 특성을 나타낸다.

본 발명의 CrCoNi 합금은 온도 및 응력 변화에 따라 적절한 변형 기구를 자기 결정하여 기계적 특성이 크게 향상되기 때문에, 저온에서 우수한 인성 및 고강도가 요구되는 해양플랜트, 극저 극한환경 대응 구조 소재로 응용될 수 있을 뿐만 아니라, 우수한 고온 크립특성 및 고온강도가 요구되는 발사체 추진부, 원자력 압력용기, 피복관, 고효율 차세대 화력 발전용 터빈 블레이드 등의 고온 극한환경 대응 구조소재로 응용될 수 있는 효과가 있다.

(52) CPC특허분류

*C22F 1/002* (2013.01)

*C22F 1/16* (2013.01)

(72) 발명자

**윤국노**

서울특별시 관악구 남부순환로228길 56, 1층 101호(봉천동 뉴아트2차)

**김진우**

서울특별시 송파구 중대로 24, 212동 504호 (문정동, 웨미리아파트)

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

구성 원소들이 공통의 용질로 작용하는 CrCoNi로 구성된 3원계 합금으로써,  $Cr_aCo_bNi_c$  ( $a+b+c=100$  at.%,  $1 \leq a \leq 37.5$ ,  $1 \leq b \leq 75$ ,  $15 \leq c \leq 50$ ) 및  $19.1a - 55.9b + 104.7c - 895.7 \leq 2750$  (300 K 기준) 의 조성범위인 것을 특징으로 하는 온도-응력 감응 다중변형기구를 가지는 합금.

**청구항 2**

삭제

**청구항 3**

삭제

**청구항 4**

삭제

**청구항 5**

삭제

**청구항 6**

원료물질을 준비하는 단계;

상기 원료물질을 용해하여 CrCoNi 합금을 용해하여 제조하는 단계;

제조된 합금 잉곳을  $900 \pm 100$  °C의 온도에서 80 % 이하로 고온 압연한 뒤에 Ar 분위기에서  $1100 \pm 300$  °C에서 48 시간 이내로 어닐링(Annealing)한 다음 퀴칭(Quenching)하는 균질화 처리를 수행하는 단계; 및

균질화 처리한 CrCoNi 합금의 미세조직 크기를 제어하기 위하여, 10 % 이상으로 냉간 압연한 뒤에 Ar 분위기에서  $900 \pm 200$  °C에서 24 시간 이내로 어닐링(Annealing)한 다음 퀴칭(Quenching)하는 단계를 포함하는 합금으로써,

상기 원료물질을  $Cr_aCo_bNi_c$  및  $19.1a - 55.9b + 104.7c - 895.7 \leq 2750$  ( $a+b+c=100$  at.%,  $1 \leq a \leq 37.5$ ,  $1 \leq b \leq 75$ ,  $15 \leq c \leq 50$ , 300 K 기준) 의 조성범위로 준비하되,

해당 조성범위에서  $\gamma$  FCC 상에서  $\epsilon$  HCP 상으로 상변태 할 때의 자유 에너지 변화( $\Delta G_{hcp-fcc}$ )가 2750 J/mol 이하 (Thermo-calc, SSOL 6 계산 기준)가 되도록 준비하는 것을 특징으로 하는 온도-응력 감응 다중변형기구를 가지는 합금의 제조방법.

**청구항 7**

삭제

**청구항 8**

삭제

**청구항 9**

삭제

**청구항 10**

삭제

**청구항 11**

삭제

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 Cr, Co 및 Ni으로 구성된 3원계 합금에 관한 것으로, 더욱 자세하게는 적층 결함 에너지 (SFE, Stacking fault energy)를 제어하여, 다양한 온도 및 응력 환경에서 기지 내  $\gamma$  오스테나이트 상이 전위 (Dislocation), 쌍정 (Twin), 상변화 (Phase transformation) 기구 중 선택적 다중 변형기구 발현을 통해 기계적 특성이 더욱 향상된 합금 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0003] 최근 매장량에 따른 자원의 고갈로 인한 원자재 가격 상승이 발생하여 효율적인 자원 활용에 대한 사회적 요구가 증대되고 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 철강 업계에서는 같은 원료 물질로 고강도 및 고연성의 기계적 성질을 가지는 소재 개발에 초점을 맞추고 있으며, 재료의 변형 시에 전위 (Dislocation)의 이동 이외에 합금의 조성이나 가해지는 응력의 정도에 따라 쌍정 (Twin) 형성이나 상변화 (Phase transformation) 등의 다양한 변형 기구를 가져 특성이 우수한 TWIP (Twin-induced plasticity) 및 TRIP (Transformation-induced plasticity)강 개발에 총력을 기울이고 있다.

[0004] 한편, 최근에는 철강에서뿐만 아니라 TWIP 및 TRIP 등의 특성을 가지는 다양한 금속 신소재의 개발이 활발히 진행되고 있다. 특히 최근 이슈가 되고 있는 하이엔트로피 합금 등은 극저온 영역에서 독특한 TWIP 특성을 보여 기존의 상용 합금 대비 우수한 강도, 파괴 인성 등의 기계적 특성을 보이는 것으로 알려져 활발한 연구가 진행되고 있으나, 현재까지는 특정한 조성 및 조건 등에 대해서만 한정적으로 변형 기구 거동에 대한 연구가 진행되고 있어 후속 연구개발이 필요한 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 CrCoNi의 3원계 합금에서 온도-응력에 따라 다양한 변형기구의 발현으로 기계적 특성을 더욱 향상시키고자, CrCoNi 3원계 합금에서 구성 원소 첨가량 조절을 통해 적층결함에너지 (SFE, Stacking fault energy)를 낮춰 고온 안정상인 오스테나이트 상으로 잔류 (Retained austenite)하게 하여, 외부 환경 변화시  $\gamma$  오스테나이트 상의 다른 상으로의 가변성을 높였다. 부연하면 3주기 전이 원소들로 이루어진 합금 중 큰 고용강화 효과를 낼 수 있는 CrCoNi 합금의 적층 결함 에너지를 조절하여 온도-응력 변화에 따라 변형기구를 자기 결정하여 대응할 수 있는 합금을 제조하고자 하였다. 특히 면심 입방 결정구조 (FCC, Face centered cubic)를 갖는 오스테나이트 합금은 적층결함에너지에 따라  $\gamma$  오스테나이트의 단일상 혹은  $\gamma$  오스테나이트 상과 조밀 육방 구조 (HCP, Hexagonal close packed)를 갖는  $\epsilon$  마르텐사이트 상을 동시에 갖고 있는 복합상 (DP, Dual phase) 미세

조직을 갖도록 구성하였으며,  $\gamma$  오스테나이트 상이 온도-응력 변화에 따라 전위 (Dislocation) → 쌍정 (Twin) → 상변화 ( $\gamma$  상 →  $\epsilon$  상) 등을 나타낼 수 있다. 즉, 본 발명을 통해 온도-응력 변화에 따라 단순한 전위기반 변형이 아닌 TWIP, TRIP (단일상, 복합상) 특성의 다중 변형기구를 보유하는 CrCoNi의 3성분계 합금 조성을 제공하는 데에 그 목적이 있다.

**과제의 해결 수단**

[0010] 상기 목적 달성을 위한 본 발명에 의한 온도-응력 감응 다중변형기구를 가진 CrCoNi 합금은, Cr, Co 및 Ni의 원소가 공통의 주원소로 작용하는 3원계 합금으로써,  $Cr_aCo_bNi_c$  ( $a+b+c=100$  at.%,  $1 \leq a \leq 40$ ,  $1 \leq b \leq 75$ ,  $15 \leq c \leq 50$ )로 표현되며,  $\gamma$  오스테나이트 상에서  $\epsilon$  마르텐사이트 상으로 상변태 할 때의 상변화시 자유에너지 변화 ( $\Delta G_{hcp-fcc}$ )가  $19.1a-55.9b+104.7c-895.7$ 로 표현되어, 이 값이 2750 이하인 조건 (300 K 기준)을 만족하는 것을 특징으로 한다.

[0011] 이때, 본 발명에 사용된 3주기 전이 금속 원소들인 Cr, Co 및 Ni의 경우 각 구성 원소 간에 10 % 이하의 유사한 원자간 크기 및 0에 가까운 작은 혼합열 관계를 가져 비교적 넓은 영역에서 단일 오스테나이트 안정 영역을 확보할 수 있다. 이때, 상기 오스테나이트 합금이 다양한 변형 거동을 보일 수 있도록 합금 원소들의 분율을 단계적으로 변화시켜가며 그 적층 결함 에너지를 조절함과 동시에 특성을 고찰하였다. 특히, Calphad 계산을 통해  $\gamma$  오스테나이트 상,  $\epsilon$  마르텐사이트 상으로 상변화 시 자유에너지 변화 ( $\Delta G_{hcp-fcc}$ )가 작은 합금시스템을 예측하였다. 또한, 본 합금은 합금화함에 따라 적층 결함 에너지를 낮출 것으로 예상되는 Co의 분율을 조절하고, 반대로 적층 결함 에너지를 높일 것으로 예상되는 Ni의 양은 제어하여,  $\gamma$  오스테나이트 단일상 혹은  $\gamma$  오스테나이트 상과  $\epsilon$  마르텐사이트 상을 동시에 갖고 있는 복합상 미세조직을 갖도록 하여  $\gamma$  오스테나이트 상이 온도와 응력 조건에 따라 전위 (Dislocation) → 쌍정 (Twin) → 상변화 ( $\epsilon$  마르텐사이트 상) 특성을 나타내어 강도와 연신이 동시에 향상된 우수한 기계적 특성을 나타내는 것을 특징으로 한다.

[0012] 한편, 본 발명의 합금에 C, N, Al, Ti, V, Cu, Zr, Nb 및 Mo등의 첨가원소들 중에서 선택된 하나 이상의 원소를 전체 원소 대비 10 at.% 이하로 더 포함시킴으로써,  $\gamma$  오스테나이트 기지 상 내 고용 강화 또는 석출 강화에 의한 특성 향상이 가능하다.

[0014] 본 발명에 의한 또 다른 형태인 온도-응력 감응 다중변형기구를 가진 CrCoNi 합금의 제조 방법은, 원료 물질을 준비하는 단계; 및 상기 원료물질을 용해하여 CoCrNi 합금을 제조하는 단계로 구성되고, 상기 원료물질을  $Cr_aCo_bNi_c$  ( $a+b+c=100$  at.%,  $1 \leq a \leq 40$ ,  $1 \leq b \leq 75$ ,  $15 \leq c \leq 50$ )의 조성범위로 준비하되, 해당 조성범위에서  $\gamma$  오스테나이트 상에서  $\epsilon$  마르텐사이트 상으로 상변태 할 때의 자유 에너지변화 ( $\Delta G_{hcp-fcc}$ )가  $19.1a-55.9b+104.7c-895.7$ 로 표현될 때, 2750 J/mol 이하가 되도록 준비하는 것을 특징으로 한다.

[0015] 또한, 본 발명의 온도-응력 감응 다중변형기구를 가진 합금을 설계하는 과정에서 적층결함에너지와 연관된 지표로서  $\gamma$  오스테나이트 상에서  $\epsilon$  마르텐사이트 상으로 상변태 할 때의 상변화 시 자유에너지 변화 ( $\Delta G_{hcp-fcc}$ )를 기준으로 설계할 수 있으며,  $\gamma$  오스테나이트 상에서  $\epsilon$  마르텐사이트 상으로 상변태 할 때의 자유에너지 변화 ( $\Delta G_{hcp-fcc}$ )가 2750 J/mol 이하인 경우에  $\gamma$  오스테나이트 상이 전위기반 변형 뿐 아니라 TWIP 특성을 나타내고, 1150 J/mol이하일 때 전위/TWIP 뿐 아니라 TRIP 특성을, 마지막으로 120 J/mol 이하인 경우에는 상온에서 복합상 (Dual Phase)을 가지며 TRIP 특성을 나타내는 CrCoNi 합금을 얻을 수 있다.

[0016] 이때, CrCoNi 합금을 제조하는 단계 이후에, 균질화 처리를 수행하는 것이 바람직하며, 균질화 처리는 제조된 잉곳 (Ingot)을 약  $900 \pm 100$  °C의 온도에서 원래 두께의 80 % 이하로 고온 압연한 뒤에 Ar 분위기에서 약  $1100 \pm 300$  °C에서 약 48 시간 이내로 어닐링 (Annealing)한 다음에 퀴칭 (Quenching)하여 수행되는 것이 좋다.

[0017] 또한, 균질화 처리한 CrCoNi 합금의 미세조직 크기를 제어하기 위하여, 원래 두께의 50 % 이하로 냉간 압연한 뒤에 Ar 분위기에서 약  $900 \pm 200$  °C에서 약 24 시간 이내로 어닐링한 다음 퀴칭하는 과정을 더 수행하는 것이 바람직하다.

**발명의 효과**

[0019] 상기에 상술한 바와 같이 구성된 본 발명은, 합금을 구성하는 원소의 비율을 조절하여 적층결함 에너지를 제어하여 조성범위와 상변화시 자유에너지 변화량을 각각  $Cr_aCo_bNi_c$  ( $a+b+c=100$  at.%,  $1 \leq a \leq 40$ ,  $1 \leq b \leq 75$ ,  $15 \leq c \leq 50$ ) 및  $19.1a-55.9b+104.7c-895.7 \leq 2750$  이 되게 조절함으로써 FCC 결정구조를 갖는 오스테나이트 상의 상 불

안정성을 증가시킬 수 있었다. 이와 같이 오스테나이트 상의 상 불안정성이 증가한 CrCoNi 합금은 온도 변화에 따라 전위 뿐 아니라 쌍정 형성 및 상변화에 의한 다중변형기구를 가지고, 응력에 따라 쌍정 (Twin) 형성에 의한 소성변형 (TWIP), FCC → HCP 상변화 등의 TRIP 특성을 나타내어 여타 상용 합금에 비하여 기계적 특성이 월등히 향상되는 효과가 있다.

[0020] 또한, 본 발명의 CrCoNi 합금은 상온에서 독특한 응력감응 다중변형기구 발현으로 인해 일반적으로 반비례 관계 (trade-off)를 가지는 강도와 연신이 동시에 향상되고, 온도 변화에 따라서도 상기의 변형 특성이 발현될 수 있도록 조절하여, 주변 환경에 변화에 따라 스스로 적합한 변형기구를 결정하여 우수한 기계적 특성을 보일 수 있다. 이를 통해 저온에서 우수한 인성 및 고강도가 요구되는 해양플랜트, 극저온극한환경 대응 구조 소재로 응용될 수 있을 뿐만 아니라, 우수한 고온 크립 (Creep) 특성 및 고온강도가 요구되는 발사체 추진부, 원자력 압력 용기, 피복관, 고효율 차세대화력 발전용 터빈 블레이드 등의 고온 극한환경 대응 구조 소재로 응용될 수 있는 효과가 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0022] 도 1은 CrCoNi 3원계 합금의 900 °C 등온상태도 내 오스테나이트 상 안정 영역에서 비교예 1, 2 및 실시예 1 내지 6의 합금조성들을 도시한 도면이다.

도 2는 본 발명의 실시예 1 내지 6의 합금 조성들에 대하여 온도 변화에 따른 상변태시 자유에너지 변화 ( $\Delta G_{hcp-fcc}$ )를 도시한 그래프이다.

도 3은 CrCoNi 3원계 합금에서 Calphad 계산을 이용하여 각 원소의 함량을 5에서 50 at.%로 변화시키면서 상변태시 자유에너지 변화 ( $\Delta G_{hcp-fcc}$ )를 도시한 그래프이다.

도 4는 CrCoNi 3원계 합금에서 Calphad 계산을 통하여 구한 상변화시 자유에너지 변화 값 ( $\Delta G_{hcp-fcc}$ )과, 계산된 값을 선형으로 피팅(fitting)하여 얻은 일반식으로, 구한 상변화시 자유에너지 변화 값 ( $\Delta G'_{hcp-fcc}$ )을 각각 y 축 및 x 축에 도시한 그래프이다.

도 5는 본 발명의 비교예 2와 실시예 2, 4, 및 6 합금의 균질화 열처리 후 X-선 회절 분석 (XRD, X-ray diffraction) 결과를 나타낸 도면이다.

도 6은 본 발명의 (a) 비교예 2와 (b) 실시예 3 합금에 대해 EBSD (Electron back scattering diffraction) 측정을 통해 얻은 IPF 맵 (Inverse pole figure map) 결과 이다.

도 7는 본 발명의 (a) 비교예 2 및 (b) 실시예 3에 대한 상온 인장시험 결과이다.

도 8은 본 발명의 (a) 비교예 2 와 (b) 실시예 2 및 (c) 실시예 3 합금에 대해 상온 (300 K)에서 인장시험을 진행하며 실시간으로 X-선 상분석을 행한 결과이다.

도 9는 본 발명의 실시예 3 합금의 변형 후 EBSD 측정을 통해 얻은 IPF 맵, Image quality 맵, Phase 맵, 그리고 Mis-orientation 그래프이다.

도 10은 본 발명의 (a) 실시예 2와 (b) 실시예 3 합금에 대해 저온 (90 K)에서 인장시험을 진행하며 실시간으로 X-선 상분석을 행한 결과이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0023] 첨부한 도면을 참고로 하여 본 발명의 실시예에 대해 본 발명이 속하는 기술분야에서 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.

[0024] 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.

[0026] 본 발명은 전술한 CrCoNi 합금의 적층결함에너지를 조절하여 변형기구를 제어하여 기계적 특성을 더욱 향상시키기 위한 것으로서,  $\gamma$  오스테나이트 단일상 또는  $\gamma$  오스테나이트 상과  $\epsilon$  마르텐사이트 상을 동시에 갖고 있는

복합상 미세조직을 구성하고,  $\gamma$  오스테나이트 상이 응력 하에서 TWIP 특성과  $\epsilon$  마르텐사이트 상으로 TRIP 특성을 나타내어 강도와 연신이 동시에 향상된 우수한 기계적 특성을 갖는 CrCoNi의 3원계 합금을 제공하는데 그 목적이 있다. 이때, 본 명세서에서 FCC (Face Centered Cubic) 상과  $\gamma$  오스테나이트 상은 동일한 의미로 사용될 수 있고, HCP (Hexagonal Close-Packed) 상과  $\epsilon$  마르텐사이트 상은 동일한 의미로 사용될 수 있다. 또한 적층 결합에너지는 FCC 상에서 HCP 상으로 변화하는 상변화시의 자유에너지 변화 ( $\Delta G_{\text{hcp-fcc}}$ )에 지배적인 영향을 받으며, 조성이 비슷하게 유지되는 합금계에서 두 물리량은 비례하는 관계에 있기 때문에, 하기의 내용에서 상변화 시의 자유에너지 변화가 증가 혹은 감소하였다는 것은 적층결합 에너지가 증가 혹은 감소하였다고 이해될 수 있으며, 두 개념은 혼용되어 사용될 수 있다.

[0028] 합금 설계 및 제조 (Alloy design)

[0029] 먼저, 본 발명에 사용된 3주기 전이 금속 원소들인 Cr, Co 및 Ni의 경우 각 구성 원소 간에 10 % 이하의 유사한 원자간 크기 및 0에 가까운 작은 혼합열 관계를 가져 비교적 넓은 영역에서 단일 오스테나이트 안정 영역을 확보할 수 있다. 또한 본 합금이 온도 변화, 응력 변화 등의 환경 변화에 따라 쌍정 계면이 활성화되거나 상변화가 발생할 수 있도록, 적층 결합 에너지를 고려하여 각 원소 분율을 결정하였다. 이때, 본 합금은 Calphad 계산 및 제일원리 계산을 통해  $\gamma$  오스테나이트 (FCC)에서  $\epsilon$  마르텐사이트 (HCP)로 상변화 시 자유에너지 변화 ( $\Delta G_{\text{hcp-fcc}}$ )가 작은 합금시스템을 예측하여,  $\gamma$  오스테나이트상의 안정성을 낮춰 온도 변화나 응력 인가시 오스테나이트 상에서 TWIP 또는 TRIP 거동이 손쉽게 일어날 수 있도록 하였다.

[0030] 도 1은 CrCoNi 3원계 합금의 900 °C 등온상태도내 오스테나이트 상 안정 영역에서 본 발명의 비교예 및 실시예의 합금조성들을 도시한 도면이다. 도면에서 알 수 있는 바와 같이 Cr이 약 40 at.% 보다 적게 포함된 전 조성 영역에서  $\gamma$  오스테나이트상이 안정한 고용체 영역을 이루는 것을 알 수 있으며, 상기의 영역에서도 Ni이 15 at.% 이하로 포함되는 경우  $\epsilon$  상이 형성될 수 있기 때문에, 청구의 범위에서 제외되어야 한다. 추가적으로 Co가 75 at.% 이상 포함되는 Co-rich 조성의 경우에도  $\epsilon$  상이 형성되는 등의 오스테나이트 상의 형성이 방해되기 때문에 본 특허에 의한 범위에 포함하지 않는 것이 바람직하다. 이때, 본 발명에서는 도면에 표시된 바와 같이 Cr의 조성비를 35 at.%로 유지한 상태로 Co와 Ni의 조성을 각각 변화시켜가며 실시예를 구성하여, 단계적으로 상변화 시 자유에너지 변화( $\Delta G_{\text{hcp-fcc}}$ )가 감소 혹은 증가하도록 조절 하였다. 이때, 도면에 나타난 바와 같이 비교예 1 및 2가 포함되는 50 at.% 이상의 Ni을 포함하는 경우 너무 높은 적층결합 에너지를 갖기 때문에, 역시 본 발명의 조건에 부합하지 않아 제외하였다. 상기의 자유에너지 변화 값은 열역학 계산 프로그램인 ThermoCalc.를 통해 계산하였으며, 합금 고용체 계산에 가장 적합한 SSOL 6 데이터베이스를 이용하였다.

[0031] 도 2는 상기 방법을 통해 계산한 온도에 따른 자유에너지 변화를 도시한 그래프이다. 이때, Cr의 함량은 35 at.%로 유지하고 Co의 함량을 증가시킴에 따라 적층 결합 에너지가 현저하게 감소하는 것을 확인할 수 있었으며, 각각의 해당하는 영역에서 Dislocation  $\rightarrow$  TWIP  $\rightarrow$  TRIP (Single phase)  $\rightarrow$  TRIP (Dual phase)로 주요 변형메커니즘(Deformation mechanism)이 변화함을 알 수 있다. 또한, 도면에서 확인할 수 있는 것처럼 온도에 비례하여 적층 결합 에너지 역시 변화하기 때문에, 같은 재료라 하더라도 주변의 온도 변화에 따라 그 변형 메커니즘이 다르게 작용할 수 있음을 확인할 수 있다. 이때, 온도 변화에 따라 적층결합 에너지가 변화하는 것은 같은 조성의 재료라 하더라도, 온도 변화에 따라 다중변형기구를 선택적으로 결정하여 변형을 수행함으로써, 최적의 기계적 특성을 발현할 수 있음을 의미한다. 본 발명의 비교예 1, 2 및 실시예 1 내지 6은 아래의 표 1에 상세하게 서술하였다.

표 1

[0033]

구분	Cr (at.%)	Co (at.%)	Ni (at.%)	$\Delta G_{\text{HCP-FCC}}$ (J/mol)	상온 변형 거동
비교예 1	35	0	65	7734	Dislocation
비교예 2	35	10	55	5561	Dislocation
실시예 1	35	20	45	2736	TWIP
실시예 2	35	30	35	1907	TWIP
실시예 3	35	35	30	1135	TRIP
실시예 4	35	40	25	419	TRIP
실시예 5	35	45	20	-242	Dual phase
실시예 6	35	50	15	-846	Dual phase

[0036] 이때, 합금 원소의 분율에 따른 적층 결합 에너지의 변화를 체계적으로 비교하고자 Calphad 계산을 이용하여 상

기 3원계 합금의, 각 원소의 함량에 따른 상변화시 자유에너지 변화 ( $\Delta G_{\text{hcp-fcc}}$ )를 도 3 및 아래 표 2와 같이 확인하였다. 한 원소가 변화할 때, 나머지 원소들은 서로 같은 분율을 가지게 하였으며, 각 원소의 조성은 5 - 50 at.% 까지 변화 시키며 분석하여, 다른 원소들의 분율을 고정한 상태에서 각 원소가 첨가되었을 때 적층결함에 미치는 영향을 확인하고 자하였다.

[0037] 도면에서 알 수 있는 바와 같이, Cr 및 Ni의 함량이 증가함에 따라 적층결함에너지 역시 증가하는 것을 확인할 수 있으며, Co의 함량이 변함에 따라 가파르게 적층결함 에너지가 감소하는 것 역시 확인할 수 있었다. 한편, 도 1에서와 같이 단일 오스테나이트 영역을 이루지 못하는 것으로 보고된 Cr 분율이 40 at.% 이상의 영역에서는 예상대로 경향성에서 벗어나는 현상을 보였다. 이때, 표 2의 계산 결과를 토대로 각 원소의 기여도를 고려하여 간단한 피팅 (Fitting) 수식을 통해 상변화시 자유에너지 변화 ( $\Delta G_{\text{hcp-fcc}}$ )를 예측할 수 있으며, 그 결과 값을  $\Delta G'_{\text{hcp-fcc}}$  라고 명명하여, 역시 표 2에 수록하였다.

[0038] 이때,  $\Delta G'_{\text{hcp-fcc}}$ 는 Cr, Co 및 Ni의 분율을 각각 a, b, c로 명명하였을 때, 다음과 같이 계산 가능하다.

[0039] 
$$\Delta G'_{\text{hcp-fcc}} = 19.1a - 55.9b + 104.7c - 895.7$$

[0041] 추가로, 도 4는 표 2에서 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 비교한 것으로, 도면에서 알 수 있듯이 우수한 선형성을 갖는 것을 확인할 수 있으며, 작은 오차 범위 내의 영역에서 존재함을 알 수 있다. 이는 본 특허에서 도출된  $\Delta G'_{\text{hcp-fcc}}$  수식을 이용하여 특정 조성에서의 상변화 시 자유에너지 값을 정확하고, 효율적으로 예측할 수 있음을 뜻하며, 특정 조성이 갖는 상변화 시 자유에너지 값을  $\Delta G'_{\text{hcp-fcc}}$  으로 계산하여 나타내어도 문제가 없음을 의미한다. 하지만, 도 4에서 역시 Cr의 분율이 높아 단일 오스테나이트를 형성하기 어려운 영역 (40 at.% 이상)에서는 상기의 피팅 식에서 벗어난 경향을 보이는 것을 확인하였으며, 이 영역은 본 발명의 청구 범위에서 제외하는 것이 바람직하다.

표 2

[0043]

		Composition (at.%)			$G_{\text{fcc}}$ (J/mol)	$G_{\text{hcp}}$ (J/mol)	$\Delta G_{\text{hcp-fcc}}$ (J/mol)	$\Delta G'_{\text{hcp-fcc}}$ (J/mol)
		Cr	Co	Ni				
Co	11	47.5	5	47.5	-5138.4	-96.0	5042.4	4704.5
	12	45	10	45	-5376.6	-1017.8	4358.8	4115.5
	13	42.5	15	42.5	-5564.2	-1956.5	3607.7	3526.4
	14	40	20	40	-5703.1	-3374.3	3000.0	2937.4
	15	37.5	25	37.5	-5797.6	-3374.3	2423.3	2348.4
	16	35	30	35	-5850.7	-3943.3	1907.4	1759.3
	17	32.5	35	32.5	-5864.7	-4613.0	1251.8	1170.3
	18	30	40	30	-5841.7	-4823.7	1018.0	581.3
	19	27.5	45	27.5	-5782.9	-5165.9	617.1	-7.8
	20	25	50	25	-5690.7	-5521.3	169.4	-596.8
Ni	21	47.5	47.5	5	-3471.9	-5735.5	-2263.6	-2122.1
	22	45	45	10	-3471.9	-5416.7	-1944.9	-1506.4
	23	42.5	42.5	15	-4138.3	-5104.6	-966.3	-890.8
	24	40	40	20	-4550.7	-4821.4	-270.7	-275.1
	25	37.5	37.5	25	-5012.6	-4577.6	435.1	340.5
	26	35	35	30	-5514.0	-4379.0	1135.0	956.2
	27	32.5	32.5	35	-6042.7	-4229.5	1813.2	1571.9
	28	30	30	40	-6585.0	-4131.0	2454.0	2187.5
	29	27.5	27.5	45	-7126.4	-4089.4	3037.0	2803.2
	30	25	25	50	-7652.0	-4114.0	3538.0	3418.8

Cr	1	5	47.5	47.5	-9920.5	-9531.0	389.5	1517.5
	2	10	45	45	-8604.4	-8027.6	576.9	1490.9
	3	15	42.5	42.5	-7593.7	-6733.7	860.0	1464.3
	4	20	40	40	-7052.5	-5692.9	1359.5	1437.6
	5	25	37.5	37.5	-6672.7	-4944.7	1728.1	1411.0
	6	30	35	35	-2929.4	-4499.4	1570.0	1384.4
	7	35	32.5	32.5	-5681.2	-4167.1	1550.0	1357.8
	8	40	30	30	-5101.8	-3869.8	1232.0	1331.1
	9	45	27.5	27.5	-4491.3	-3607.6	883.7	1304.5
	10	50	25	25	-3868.2	-3381.3	486.8	1277.9

[0046] 상기와 같은 상변화 시 자유 에너지의 변화는 재료 내부의 적층결함에너지 감소와 밀접한 상관관계를 가진다. 또한 상기의 실험 결과 및 계산 결과로 토대로 확인한 결과,  $\Delta G'_{\text{hcp-fcc}}$  가 2750 J/mol 이하 (300 K 기준)인 경우 상온에서 전위기반 변형 뿐 아니라 TWIP 거동을 보이는 것으로 확인되었다. 또한 상변화시 자유에너지 변화 값을 1150 J/mol 이하 (300 K 기준)로 낮추는 경우 전위기반 변형/TWIP 뿐 아니라 TRIP 거동이, 더 나아가 120 J/mol 이하 (300 K 기준)로 낮추는 경우 TRIP 거동이 가능한 복합상 (Dual phase) 미세구조가 발현되는 것을 알 수 있었다. 즉, 상변화 시 자유에너지 변화 ( $\Delta G_{\text{hcp-fcc}}$ ) 값이 크게 감소하여 120 J/mol 이하의  $\Delta G'_{\text{hcp-fcc}}$  가 될 때  $\epsilon$  마르텐사이트 상 안정성을 향상시켜 응고 시  $\gamma$  와  $\epsilon$  상을 동시에 갖고 있는 복합상 미세조직을 가지며, 동시에 기지 내  $\gamma$  상이 TRIP 변형기구를 나타낼 것으로 사료된다.

[0047] 한편, 기존에 FCC 합금에 첨가되어 고용 강화 또는 석출 강화 등의 특징을 보이는 것으로 알려진 C, N, Al, Ti, V, Cu, Zr, Nb 및 Mo 등의 첨가원소들 중에서 선택된 하나 이상의 원소를 전체 원소 대비 10 at.% 이하로 본 발명에 의한 CrCoNi 합금에 더 포함시킴으로써, 기존  $\gamma$  상 기지구조를 유지하면서 고용 강화 또는 석출 강화에 의한 특성 향상이 가능하다. 이 때 상기 첨가원소들이 10 at.% 이상 포함되는 경우는  $\gamma$  상의 안정도 크게 변화시켜 다단변형기구를 구현하기에 바람직하지 않다.

[0049] 이때, 상기 상변화시 자유에너지 변화 ( $\Delta G_{\text{hcp-fcc}}$ ) 감소가 재료의 변형 거동에 미치는 영향을 규명하고자 합금을 구성하는 Cr, Co 및 Ni를 99.9 % 순도의 모원소로 준비하여, 전자기장에 의한 교반 효과가 있는 유도용해 (Induction melting)법으로 주조하고, 900 °C에서 50 %로 고온 압연하고 Ar 환경에서 1200 °C에서 3 시간 동안 균질화 열처리하였다. 본 발명에서 주조는 유도용해법 이외에도 아크플라즈마를 통해서 고온을 구현할 수 있기 때문에, 빠르게 벌크 형태의 균질한 고용체를 성형할 수 있고 산화물과 기공 등의 불순물을 최소화할 수 있는 아크 멜팅법, 그리고 정밀한 온도제어가 가능한 저항 가열법을 활용하여 상용주조 공정을 통해 제조하는 것이 가능하다. 이와 더불어, 원료 금속의 용해가 가능한 상용 주조법뿐 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 조직 제어 및 원하는 형상의 부품 제조가 용이한 장점이 있다. 제조한 시편의 균질화 처리는 제조된 잉곳을 약 900 ±100 °C의 온도에서 80 % 이하로 고온압연 후 Ar 분위기에서 약 1100±300 °C에서 약 48 시간 이내로 어닐링 한 후 담금질 (Quenching)하는 범주에 있는 것이 바람직하다.

[0050] 이후 적절한 크기의 결정립 크기 (Grain size)를 얻기 위하여 80 % 이상 (단일상) 또는 50 % (복합상)의 두께감소 (Thickness reduction)가 되도록 냉간압연을 수행하고, Ar 환경에 900 °C로 3 분간 (단일상) 또는 800 °C로 1 시간 (복합상) 열처리하여 결정립을 미세화 시켰다. 이러한 균질화한 CrCoNi 합금시편의 미세조직 크기 제어 방법은 10 % 이상으로 냉간 압연 후 Ar 분위기에서 약 900±200 °C에서 약 24 시간 이내로 어닐링 한 후 담금질 (Quenching)하는 범주에 있는 것이 바람직하다.

[0051] 이때, 도 5는 상기의 과정을 거쳐 준비한 본 발명의 비교예 2와 실시예 2, 4 및 6의 X-선 회절분석(XRD, X-ray diffraction) 결과를 나타낸 도면이다. 도면에서 알 수 있는 바와 같이 비교예 2를 비롯하여, 실시예 2 및 실시예 4의 경우 상온에서 단일한 상의 FCC 결정구조의 피크 (Peak)를 가지는 것을 확인할 수 있다. 또한, 가장 낮은 적층 결함 에너지를 가질 것으로 예측된 실시예 6의 경우 응력에 의한 변형이 없는 상온에서도 FCC 상과 HCP 결정구조의 상을 동시에 가지는 복합상 (Dual phase) 미세구조를 가짐을 확인할 수 있다.

[0052] 도 6은 본 발명의 (a) 비교예 2와 (b) 실시예 3 합금에 대해 EBSD (Electron back scattering diffraction) 측정을 통해 얻은 IPF 맵 (Inverse pole figure map) 결과이다. 도면에서 알 수 있는 바와 같이, 두 시편 모두

결정립 균질화가 적절히 수행되어 10  $\mu\text{m}$  크기 이하의 평균 결정립 크기를 가진  $\gamma$  오스테나이트 단상의 합금이 제조된 것을 알 수 있다. 즉, 도 5 및 도 6에 나타난 결과를 종합하여 볼 때, 상기 공정 조건이 원하는 미세구조의 전위기반 변형/TWIP/TRIP (Single phase)/TRIP (Dual Phase) 특성을 보이는 온도-응력 감응 다단변형기구를 가진 CrCoNi 합금을 준비하는데 적합하다고 할 수 있다.

[0054] 특성 분석 (Property analysis)

[0055] 도 7은 (a) 비교예 2 및 (b) 실시예 3의 CrCoNi 합금에 대한 상온 인장 시험 결과이다. 전위 (Dislocation)의 이동에 의해 변형이 진행되는 비교예 2의 경우에는 최대 연신율이 약 42 %인 것에 반해, 상온에서 다단 변형기구를 가져 응력의 크기에 따라 전위  $\rightarrow$  TWIP  $\rightarrow$  TRIP 으로 다양한 변형기구에 의한 변형 거동을 보이는 실시예 3의 경우 비교예 2에 비해 최대인장강도 (UTS, Ultimate tensile strength)가 상승함과 동시에, 최대 연신율이 약 60 %로 증가하는 특성을 보였다. 즉, 응력 환경에 따라 응력 감응 다단 변형 기구의 발현으로 인하여 강도가 향상됨과 동시에 연신율 역시 상승하여 기계적 특성이 매우 뛰어난 것을 확인할 수 있었다.

[0057] 이하에서는, 응력감응 다단변형기구를 통해 기계적 특성이 향상될 수 있음을 비교예 2 및 본 발명에 의한 실시예 3의 변형 중 실시간 구조 분석결과를 통해 확인한다. 도 8은 상온 (300 K)에서 변형 중 X-선을 이용한 실시간 관측 장비를 이용하여 각각 (a) 비교예 2, (b) 실시예 2 및 (c) 실시예 3의 시편에 대해 인장 응력을 인가함과 동시에 상분석을 진행한 결과로, 인장의 초기단계 (열은 색의 그래프)부터 최종 파단이 발생하는 단계 (짙은 색의 그래프)까지 연속적으로 분석한 것이다. 먼저, 적층 결합 에너지가 높아 전위에 의해서만 변형이 일어나는 (a) 비교예 2의 경우, 파단이 일어날 정도로 재료에 큰 변형을 주더라도 FCC 상에서 유의미한 변화가 없음을 확인할 수 있었다. 즉, 이는 재료의 변형 거동이 새로운 결정학적 면 혹은 상의 발생에 의한 것이 아니라, 전위만 이동하며 전체 변형을 일으키고 있음을 의미한다.

[0058] 하지만, 실시예 2의 경우 변형이 진행됨에 따라 FCC 구조의 (200)면을 나타내는 피크가 현저하게 작아지고 있는 것을 확인할 수 있으며, 이와 더불어 쌍정이 발현될 때 발생하는 특정 피크가 성장하는 것을 확인할 수 있다. 즉, 실시예 2의 경우 변형이 진행됨에 따라 FCC 결정 구조를 가지는 오스테나이트 상의 내부에 점차 쌍정에 의한 면이 형성되는 것을 확인할 수 있으며, 이러한 응력감응 다단 변형기구 발현은 재료의 강도 및 연신율 향상을 유발한다.

[0059] 또한, 적층결합 에너지가 1135 J/mol로 매우 낮은 값을 보이는 (b) 실시예 3의 경우 변형이 진행되어 감에 따라 FCC 결정구조의 (111) 및 (200) 면을 나타내는 피크가 현저하게 감소하는 것을 확인할 수 있으며, 이와 더불어 쌍정이 발현될 때 발생하는 특정 피크가 우선 성장하다가 HCP의 결정학적 면을 나타내는 피크가 순차적으로 성장하는 것을 확인할 수 있다. 즉, 실시예 3의 경우 재료에 응력이 가해지고, 변형이 진행되어 파단에 이르는 과정에 있어 전위기반 변형을 거쳐 Twin 기반 변형으로 변형기구를 전환하고, 최종적으로 전부 오스테나이트 상이었던 재료의 일부가 마르텐사이트 상으로 변태하며 응력 조건에 따라 변형기구를 변화시켜 기계적 특성 향상에 기여함을 알 수 있다. 부연하면, TWIP/TRIP 특성은 적층결합에너지가 충분히 작은 FCC의 구조를 갖는 합금에서 나타나는 현상으로, 특히, TRIP은 변형 중에 발생하는 응력유기 마르텐사이트 상을 이용하는 것이며, 구체적으로 변형 중에 상변화가 발생하면 형성된 마르텐사이트 상에 의해 재료에 비틀림 효과가 더 크게 발생하여 재료의 강도를 증가시키며, 새로운 계면에 의해 전위의 이동을 방해하여 소재의 가공 경화 및 연신율이 더욱 향상된다. 이와 같은 실험결과를 통해 상기의 도면 7에서 밝힌 본 발명 합금들의 응력감응 다단변형기구에 의한 강도 및 연신 등 기계적 물성 향상에 관해 보충하여 설명할 수 있다.

[0060] 도 9는 실시예 3의 파단 후 균일 연신 (Uniform elongation) 영역 (약 60 % 변형)에서 EBSD 측정 결과 (75 nm Step size)이다. 도 9 (a)의 Inverse Pole Figure 지도에서 많은 변형이 일어났음을 확인할 수 있었지만, 결정립 내에 뚜렷한 쌍정은 관찰되지 않았다. 하지만, 도 9 (b)의 Image quality 지도상에 나타난 경계들의 결정 방위차 (Mis-orientation)가 60 도 근처인 것을 통해 (도 9 (d)) 200~300 nm 이하의 IPF 맵에서 표시되지 않은 많은 변형 쌍정 (deformation Twin)들이 계면에 존재함을 확인할 수 있었다. 또한 도 9 (c)의 Phase map 상에서 변형 이후 FCC 구조를 갖는 오스테나이트 (빨간색)와  $\epsilon$  마르텐사이트 (초록색)이 공존하는 것을 확인하였다. 이를 통해 본 발명의 변형시편 내 쌍정유기소성 효과와 변태유기소성 효과가 공존하는 상태임을 확인할 수 있었다. 따라서 본 발명의 실시예 3에서는 응력변화에 따라 TWIP과 TRIP이 동시에 구현되는 다중변형기구를 보유함을 확인할 수 있었다.

[0061] 마지막으로, 도 10은 저온 (90 K) 환경에서 X-선 실시간 관측 장비를 이용하여 각각 (a) 실시예 2 및 (b) 실시예 3의 시편을 인장함과 동시에 상분석을 진행한 결과로, 역시 인장의 초기단계 (열은 색의 그래프)부터 최종 파단이 발생하는 단계 (짙은 색의 그래프)까지 연속적으로 분석한 것이다. 이때, 도 2에서 나타난 것에서 알 수

있는 것처럼 재료의 상변화시 자유에너지 변화량은 일반적으로 저온으로 갈수록 더욱 감소하는 것으로 알려져 있으며, 이에 따라 같은 조성을 갖는 합금을 이용하여 관찰하더라도, 각 온도 구간에서 특정 변형기구가 더욱 촉진 되거나 혹은 다른 변형 기구를 갖는 합금으로 변화할 수 있다.

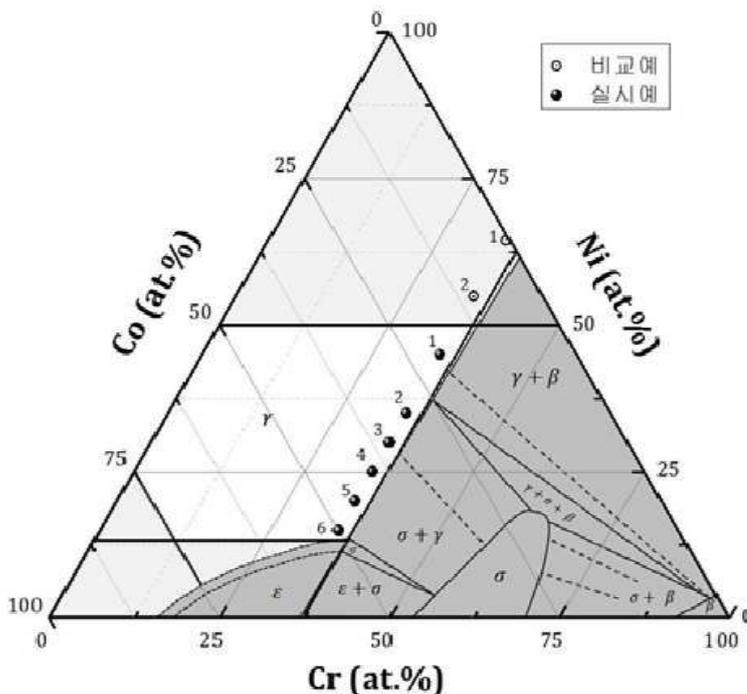
[0063] 실제로 실시예 2의 결과 (a)에서는 상온에서 보다 변형이 진행됨에 따라 낮은 응력조건에서부터 FCC 구조의 (200)면을 나타내는 피크가 현저하게 작아지며, Twin 에 의한 피크가 형성되는 것을 확인할 수 있다. 이때, TWIP에 의해 형성된 피크의 크기는 상온에서의 그것과 비교하여 더욱 큰 것을 확인할 수 있으며, 이는 재료가 주변의 온도 변화를 감응하고, 적합한 변형 기구인 TWIP을 더욱 촉진한 것으로 생각할 수 있다. 또한 (b)로 도시된 실시예 3의 저온 변형 시 상변화를 분석한 결과를 보면, 오스테나이트 상이 마르텐사이트 상으로 변태한 것을 확인할 수 있으며, 그 정도가 상온에서의 실험결과에 비해 더욱 촉진된 것을 확인할 수 있다. 즉, 상기의 결과는 본 발명의 합금 조성의 경우 상온과 고온 등의 온도변화에 따라 서로 다른 다중변형기구가 서로 다른 응력 조건에서 작동할 수 있음을 의미한다.

[0065] 앞서 살펴본 것과 같이, 본 발명은 Cr, Co 및 Ni의 3개 원소로 합금을 구성하되 적층결합에너지를 낮추어 온도-응력 감응 다단 변형기구를 발현하여 강도와 연신이 동시에 향상된 우수한 기계적 특성을 가진 CrCoNi 합금을 개발하였다. 이 때 적층결합에너지는 Calphad 계산으로 예측 가능하였고, 계산 결과의 피팅을 통해 도출된  $\Delta G'_{hcp-fcc}=19.1a-55.9b+104.7c-895.7$ 은 통해 손쉽게 예측 가능하였다. 그 결과 저온에서 우수한 인성 및 고강도가 요구되는 해양플랜트, 극지 극한환경 대응 구조 소재로 응용될 수 있을 뿐만 아니라, 낮은 적층결합에너지를 통한 우수한 고온 크립 특성 및 고온강도가 요구되는 발사체 추진부, 원자력 압력용기, 피복관, 고효율 차세대 화력 발전용 터빈 블레이드 등의 고온 극한환경 대응 구조소재로 응용될 수 있다.

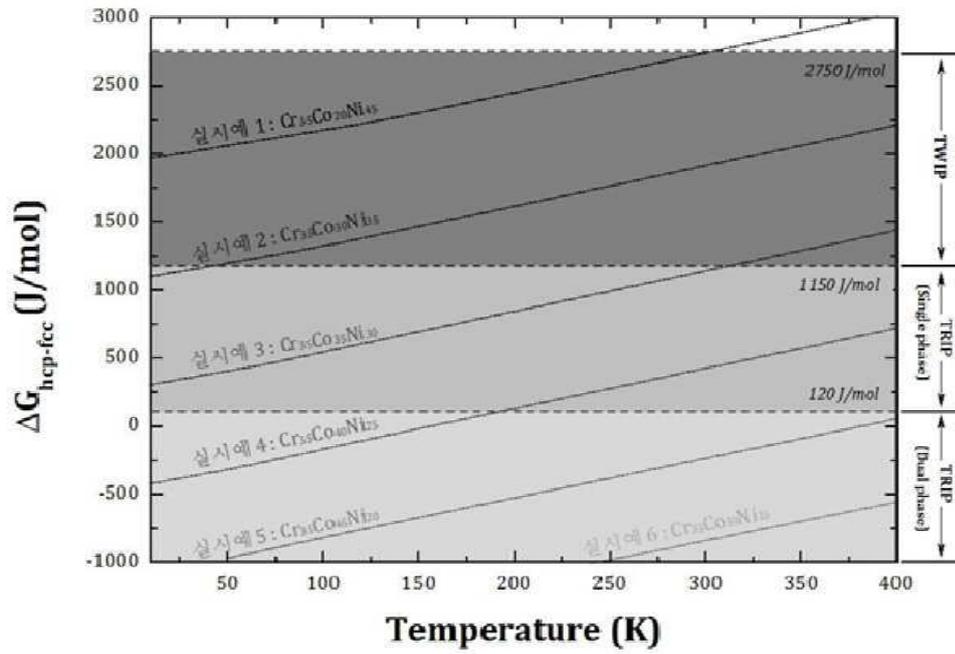
[0067] 이상 본 발명을 바람직한 실시예를 통하여 설명하였는데, 상술한 실시예는 본 발명의 기술적 사상을 예시적으로 설명한 것에 불과하며, 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 다양한 변화가 가능함은 이 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이해할 수 있을 것이다. 따라서 본 발명의 보호범위는 특정실시예가 아니라 특허 청구 범위에 기재된 사항에 의해 해석되어야 하며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술적 사상도 본 발명의 권리범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

**도면**

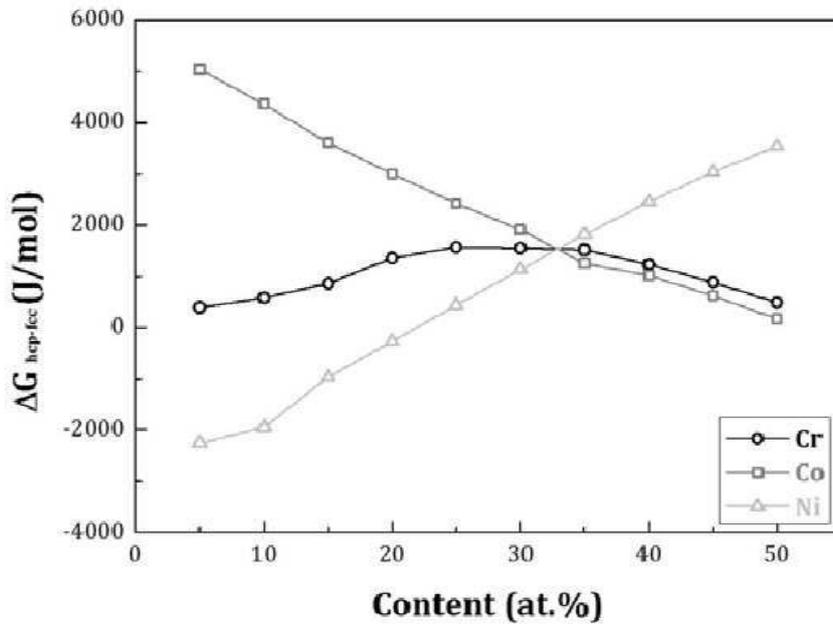
**도면1**



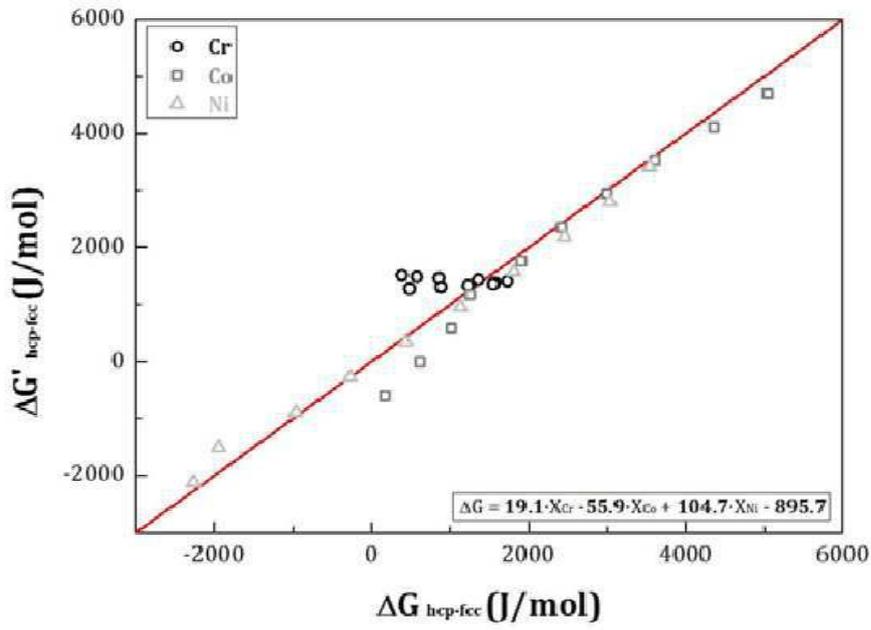
도면2



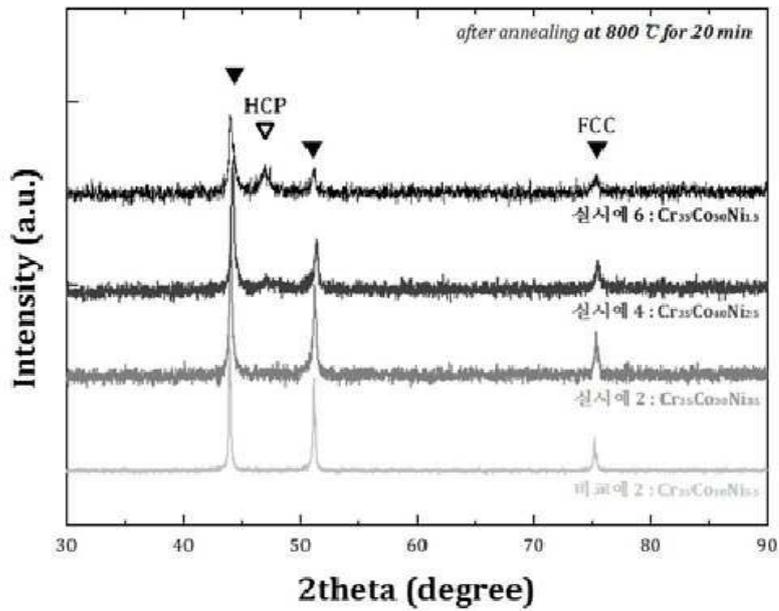
도면3



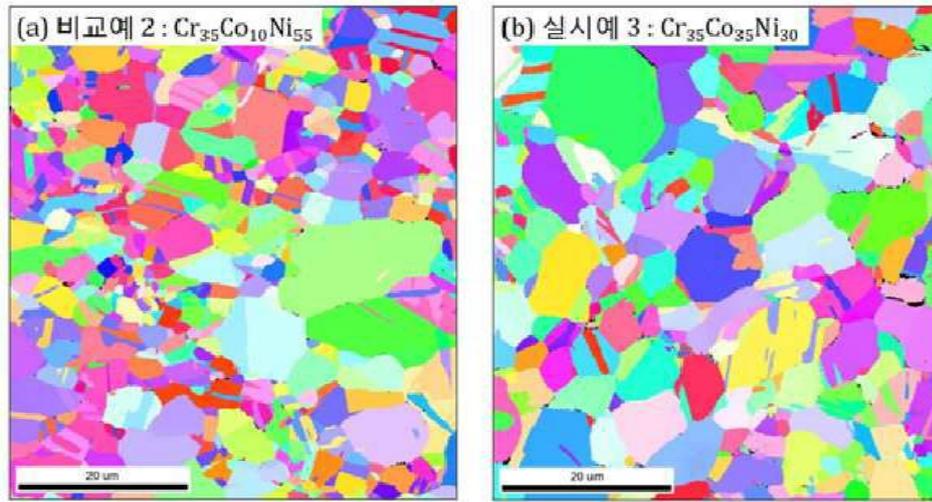
도면4



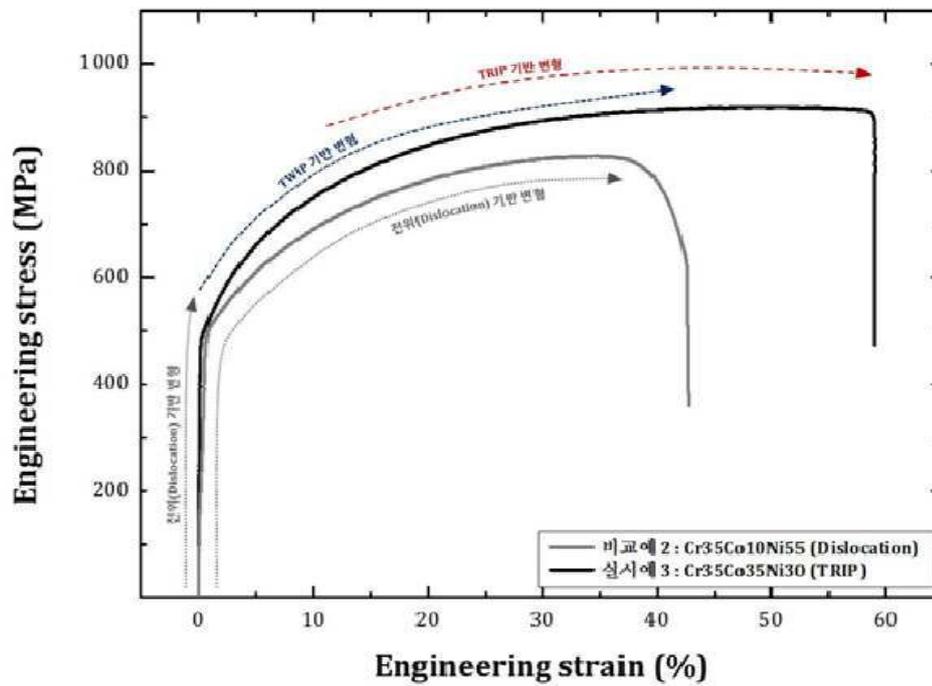
도면5



도면6

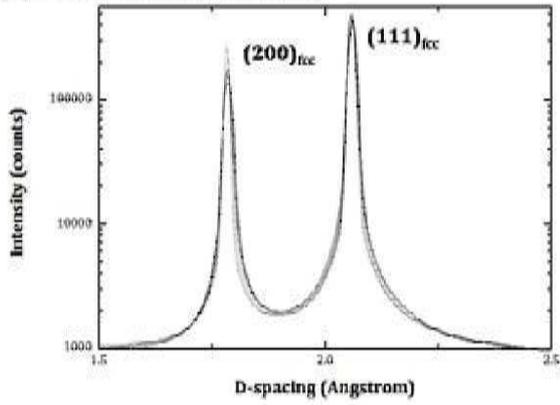


도면7

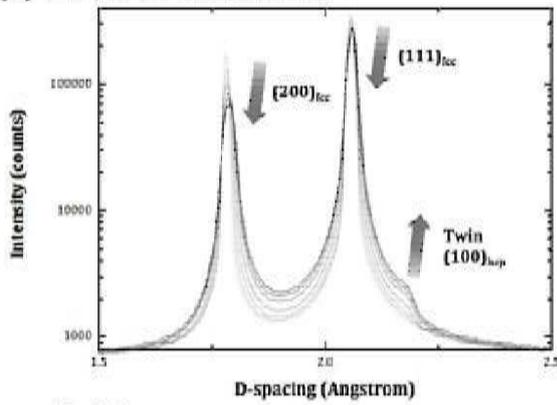


도면8

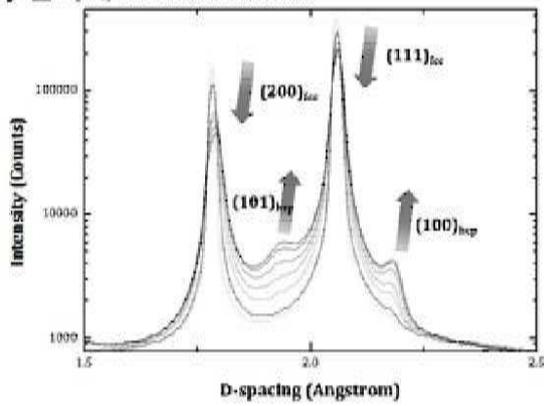
(a) 비교예 2 : Cr<sub>35</sub>Co<sub>10</sub>Ni<sub>55</sub>



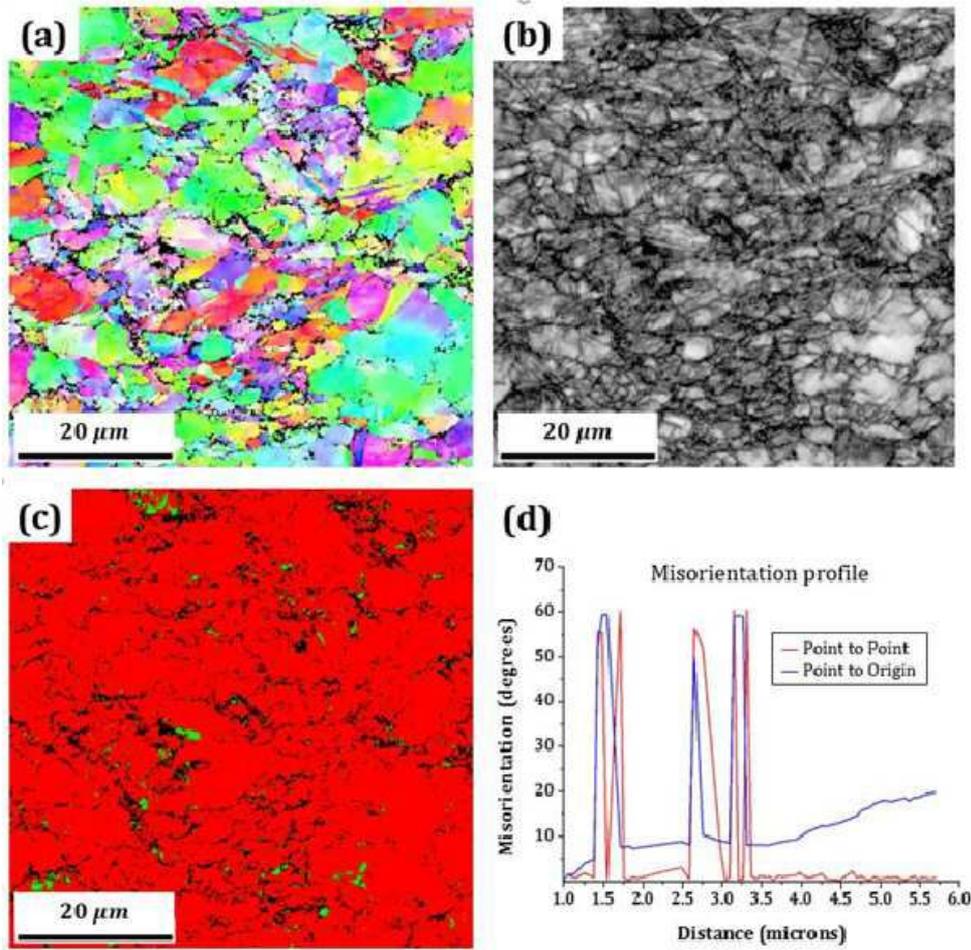
(b) 실시예 2 : Cr<sub>35</sub>Co<sub>30</sub>Ni<sub>35</sub>



(c) 실시예 3 : Cr<sub>35</sub>Co<sub>35</sub>Ni<sub>30</sub>

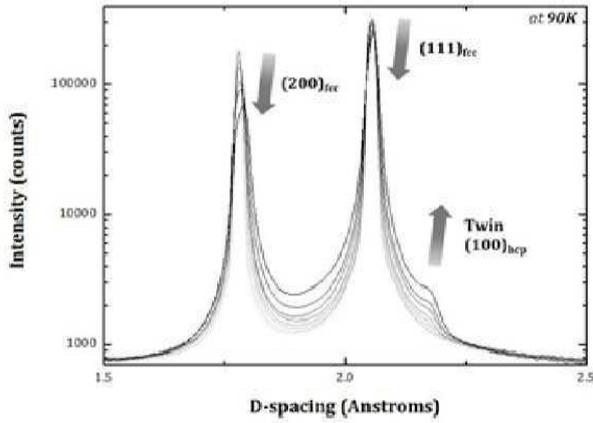


도면9



도면10

(a) 실시예 2 : Cr<sub>35</sub>Co<sub>30</sub>Ni<sub>35</sub>



(b) 실시예 3 : Cr<sub>35</sub>Co<sub>35</sub>Ni<sub>30</sub>

