



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

(45) 공고일자 2021년02월24일  
(11) 등록번호 10-2220215  
(24) 등록일자 2021년02월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C22C 45/00 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
C22C 45/00 (2013.01)  
C22C 2200/02 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2019-0011232  
(22) 출원일자 2019년01월29일  
심사청구일자 2019년01월29일  
(65) 공개번호 10-2020-0093913  
(43) 공개일자 2020년08월06일  
(56) 선행기술조사문헌  
Acta Materialia vol.122 pp.448-511  
(2016.10.21.)\*  
Materials Letters 125 pp.151-153  
(2014.04.05)\*  
Materials Transactions Vol.43 No.2 pp.277-280  
(2002.02.28.)\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(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 5 항

심사관 : 배근태

(54) 발명의 명칭 **고경도 하이엔트로피 비정질 합금**

**(57) 요약**

본 발명은 고경도 하이엔트로피 비정질 합금에 관한 것으로, 일반식  $(TM_I)_x(TM_{II})_{1-x}$ 으로 표시되고 상기  $TM_I$ 는 Cu, Ni, Be, Co 및 Fe 중 선택된 적어도 어느 3 종 이상이고, 상기  $TM_{II}$ 는 Zr, Ti, Hf, Ta 및 Nb 중 선택된 적어도 어느 3 종을 기본으로 하여,  $TM_I$  과  $TM_{II}$  내 모든 원소가 모두 하이엔트로피 합금 설계의 기준인 5 at.%에서 35 at.%의 비율을 가지도록 포함하며, 구성엔트로피 ( $\Delta S_{conf}$ )가 1.5R 이상이 되도록 x 값을 선택하는 것을 특징으로 한다. 상술한 바와 같이 구성된 본 발명은, 3 개 이상의 전이금속원소가 두 개의 각 그룹 내에서 5 at.%에서 35 at.%의 비율을 가지도록 합금 설계되어 고엔트로피 효과를 유지한 비정질 합금을 제조하도록 하여 하이엔트로피 비정질 합금을 제공할 수 있는 효과가 있다.

또한, 본 발명의 하이엔트로피 비정질 합금은 고엔트로피 효과로 인해 커다란 원자단위 압력 (atomic-level pressure)을 비정질 기지내에 유발하여 독특한 고경도 특성 구현할 수 있는 효과가 있다.

(72) 발명자

**김진연**

서울특별시 양천구 목동서로2길 22 한신청구아파트  
106-505호

**김완**

서울특별시 관악구 남부순환로245길 302호

**이정수**

서울특별시 강서구 공항대로 124, 1106동 602호(마  
곡동, 마곡엠밸리 11단지)

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

일반식  $(TM_I)_x(TM_{II})_{1-x}$ 으로 표시되고 상기  $TM_I$ 는 Cu, Ni, Be, Co 및 Fe 중 선택된 적어도 어느 4 종 이상이고, 상기  $TM_{II}$ 는 Zr, Ti, Hf, Ta 및 Nb 선택된 적어도 어느 4 종 이상을 기본으로 하여,  $TM_I$  과  $TM_{II}$  내 모든 원소가 모두 하이엔트로피 합금 설계의 기준인 5 at.%에서 35 at.%의 비율을 가지도록 포함하며, 하기식을 통해 계산된 구성엔트로피 ( $\Delta S_{conf}$ )가  $2R$  이상이 되도록  $x$  값을 선택하고, 나노경도가 10GPa 이상인 것을 특징으로 하는 고엔트로피 비정질 합금.

$$\Delta S_{conf} = R \sum_{i=1}^n x_i \ln x_i$$

(여기서,  $R$ 은 기체상수이고,  $x_i$  는 원소  $i$ 의 첨가원자 비율을 의미한다.)

#### 청구항 2

삭제

#### 청구항 3

청구항 1에 있어서,

$x$ 가 0.025 이상 0.975 이하인 것을 특징으로 하는 고엔트로피 비정질 합금.

#### 청구항 4

청구항 1에 있어서,

$(Cu, Ni, Be, Fe, Co)_x(Zr, Ti, Hf, Ta, Nb)_{1-x}$ 으로 표시되고,  $TM_I$  과  $TM_{II}$  내 모든 원소가 모두 하이엔트로피 합금 설계의 기준인 5 at.%에서 35 at.%의 비율을 가지도록 포함하여  $x$ 와 무관하게 구성엔트로피 ( $\Delta S_{conf}$ )가  $2R$  이상인 것을 특징으로 하는 고엔트로피 비정질 합금.

#### 청구항 5

청구항 1에 있어서,

비정질 합금 내 클러스터 간 결합이 3 원자 간 결합을 포함하는 것을 구조적 특징으로 하는 고엔트로피 비정질 합금.

#### 청구항 6

삭제

#### 청구항 7

삭제

#### 청구항 8

삭제

**청구항 9**

청구항 1에 있어서,

$TM_1$  과  $TM_{11}$ 가 각각 5 종씩 선택되어 변형 임계값인  $S_c$ 가 0.06 이상을 가지는 것을 특징으로 하는 고엔트로피 비정질 합금.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 고경도 하이엔트로피 비정질 합금에 관한 것으로, 더욱 자세하게는 구성엔트로피 제어를 통해 고엔트로피 조건을 유지하면서도 비정질화하여 고경도 특성이 구현된 하이엔트로피 비정질 합금 개발에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0003] 대부분의 금속 합금은 액상으로부터 응고시에 원자의 배열이 규칙적인 결정상이 형성된다. 그러나 응고시 냉각속도가 임계 값 이상으로 충분히 커서 결정상의 핵 생성 및 성장이 제한된다면, 액상의 불규칙적인 원자 구조가 그대로 고상으로 유지될 수 있다. 이와 같은 합금을 통상 비정질 합금(amorphous alloy) 또는 금속 유리(metallic glass)라 하며 이러한 합금 시스템은 하나의 주된 금속원소를 matrix로 하고 여러 원소를 첨가함으로써 주된 금속 원소의 특성을 개선한다. 이러한 비정질 합금은 1) 3 개 이상의 합금 원소, 2) 12 % 이상의 원자 크기 차이, 3) 합금 원소 간 커다란 음의 혼합열 관계 갖는 것을 특징으로 하는 합금 시스템이다. 반면에 최근 주목받고 있는 하이엔트로피 합금(high entropy alloy)은 여러 개의 금속 원소가 유사한 비율로 구성되어 첨가된 모든 원소가 주 원소로서 작용하는 합금 시스템으로, 합금 내에 다중 주요원소가 5 at.% 내지 35 at.%의 유사한 원자 비율로 인하여 높은 혼합 엔트로피가 유발되고 이에 금속간화합물 혹은 중간체화합물 대신에 고온에서 안정한 간단한 구조의 고용체를 형성한다. 이 고용체는 구성원소간의 큰 반지름 차이로 인해 복잡한 내부응력이 나타나고 이로 인하여 심한 격자 변형을 유발한다. 또한 5 개 이상의 합금 원소가 용질 원자로서 모두 작용하므로 매우 느린 확산 속도를 가지며 이로 인해 고온에서의 기계적 특성이 유지된다. 이러한 하이엔트로피 합금의 특징은 1) 5 개 이상의 합금화 원소, 2) 합금 원소 간 10 % 이하의 유사한 원자간 크기 차이, 3) 합금 원소 간 0 에 가까운 값을 갖는 혼합열 관계를 갖는 것을 특징으로 하는 합금 시스템이다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0005] 본 발명은 다성분계 합금의 대표격인 비정질 합금과 하이엔트로피 합금의 특성이 복합화된 신합금 개발에 관한 것으로, 비정질 합금과 하이엔트로피 합금설계 방법을 복합 적용하여 다중 전이원소를 효과적으로 그룹화하여 유사한 원자 비율로 합성하여 비정질 합금을 제조하여 고엔트로피 효과에 의한 고경도 특성을 구현할 수 있는 하이엔트로피 비정질 합금을 제공하는데 그 목적이 있다.

**과제의 해결 수단**

[0007] 상기 목적을 달성하기 위해 본 발명에서는 하이엔트로피 비정질 합금을 제조하기 위하여 비정질 형성능이 높은 (전이원소 I)-(전이원소 II) 조성 조합의 합금 군을 선택하였다. 특히, 3 원소 이상의 전이원소를 5 at.%에서 35 at.% 이상이 되도록 각 그룹에 동시 첨가하여 1.5R (R=기체상수) 이상의 높은 구성엔트로피를 가진 비정질 합금을 제조하고 고엔트로피 합금의 특성을 비정질 합금에서 구현하고자 하였다. 부연하면, 본 발명에서는 비정질 형성능이 높은 (전이원소 I)-(전이원소 II) 조성 조합과 함께 물리적, 화학적 특성이 유사하고 원소 간 혼합엔탈피 및 크기차이가 작은 전이원소들끼리 그룹화하여, 같은 그룹 내에서 다중원소를 유사한 비율로 동시 포함 시킴으로써 비정질 형성 및 하이엔트로피 합금의 특성을 유발할 수 있도록 하였다.

[0008] 본 발명의 하이엔트로피 비정질 합금은  $(TM_1)_x(TM_{11})_{1-x}$ 의 일반식을 가지며 상기  $TM_1$ 는  $7.5 \text{ cm}^3/\text{mol}$  이하의 원자 부피를 가진 상대적으로 작은 크기의 전이원소로 Cu, Ni, Be, Co 및 Fe 중 선택된 적어도 어느 3 종이고, 상기

TM<sub>II</sub>는 10 cm<sup>3</sup>/mol 이상의 원자부피를 가진 상대적으로 큰 크기의 전이원소로 Zr, Ti, Hf, Ta 및 Nb 선택된 적어도 어느 3 종을 기본으로 하여, TM<sub>I</sub> 과 TM<sub>II</sub> 내 모든 원소가 모두 하이엔트로피 합금 설계의 기준인 5 at.%에서 35 at.%의 비율을 가지도록 포함하여 하기식으로 계산된  $\Delta S_{conf}=1.5R$  이상이 되도록 하는 것이 바람직하다.

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

- [0009]
- [0010] (여기서, R은 기체상수이고, x<sub>i</sub> 는 원소 i의 첨가원자 비율을 의미한다.)

**발명의 효과**

- [0012] 상술한 바와 같이 구성된 본 발명은, 3 개 이상의 전이금속원소가 두 개의 각 그룹 내에서 5 at.%에서 35 at.%의 비율을 가지도록 합금설계되어 고엔트로피 효과를 유지한 비정질 합금을 제조하도록 하여 하이엔트로피 비정질 합금을 제공할 수 있는 효과가 있다.
- [0013] 또한, 본 발명의 하이엔트로피 비정질 합금은 고엔트로피 효과로 인해 커다란 원자단위 압력 (Atomic-level pressure)을 비정질 기지내에 유발하여 독특한 고경도 특성 구현할 수 있는 효과가 있다.

**도면의 간단한 설명**

- [0015] 도 1은 구성원소간 원자 반경차 ( $\delta$ )와 혼합열 차이 ( $\Delta H_{mix}$ )에 따라 형성되는 대표적 합금군을 보여주는 개략도이다.
- 도 2는 CZ2 내지 CZ10 합금에서 구성원소간 원자 반경차 ( $\delta$ ), 혼합열 차이 ( $\Delta H_{mix}$ ) 그리고 구성엔트로피 변화를 보여주는 도식이다.
- 도 3은 CZ2 내지 CZ10 as-spun 리본을 XRD로 측정한 도면이다.
- 도 4은 CZ10 as-spun 리본의 (a) 고배율 투과전자현미경 (HR-TEM) 으로 관찰한 사진, (b) 관련된 제한시야 회절 패턴, 그리고 (c) 고배율 이미지의 Fast Fourier Transformation 패턴이다.
- 도 5은 CZ2 내지 CZ10 as-spun 리본을 고에너지 X-선 분석하여 얻은 첫 번째 픽위치 (r1)으로 노멀라이징한 g(r)을 도시한 도면이다.
- 도 6은 CZ2 내지 CZ10 as-spun 리본의 나노인텐테이션으로 측정한 나노 경도를 나타내는 도면이다.
- 도 7은 CZ2 내지 CZ10 as-spun 리본의 나노인텐테이션으로 측정한 탄성계수 (elastic modulus)와 rule of mixture로 계산된 탄성계수를 나타내는 도면이다.
- 도 8은 CZ2 내지 CZ10 as-spun 리본의 나노인텐테이션시 측정된 strain burst size (S)와 cumulative probability distribution, P(>S)간 상관관계를 보여주는 도면이다.
- 도 9는 (a-e) CZ2 내지 CZ10 as-spun 리본의 나노인텐테이션시 측정된 Strain burst size (S)와 빈도를 나타내는 도식과 (f) 도 8에 삽입된 수식을 사용하여 각 합금에서 cumulative probability distribution을 피팅하여 얻어진  $\kappa$  인자와 S<sub>c</sub> 인자 값을 나타내는 도면이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0016] 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 기타 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 부호가 사용되었다. 또한 널리 알려져 있는 공지기술의 경우 그 구체적인 설명은 생략한다.
- [0017] 명세서 내에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있음을 의미한다.
- [0019] 도 1은 구성원소간 원자 반경차 ( $\delta$ )와 혼합열 차이 ( $\Delta H_{mix}$ )에 따라 형성되는 대표적 합금군을 보여주는 개략도

이다. (Y. Zhang, Y. J. Zhou., J. P. Lin, G. L. Chen, and P. K. Liaw, Adv. Eng. Mat. 10, 534 (2008).) 일반적으로 구성원소간 원자 반경차 ( $\delta$ )와 혼합열 차이 ( $\Delta H_{mix}$ )는 하기식으로 계산될 수 있다.

$$\delta = 100 \sqrt{\sum_{i=1} x_i \left(1 - \frac{r_i}{r_{avg}}\right)^2}$$

(여기서,  $r_{avg}$  는  $\sum_{i=1} x_i r_i$  로 정의되며,  $x_i$ 와  $r_i$ 는 원소  $i$ 의 첨가 원자비율과 원자반지름을 의미한다.)

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

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

도면에서 알 수 있는 바와 같이 비정질 합금은 커다란 구성원소간 원자 반경차 ( $\delta$ )와 음의 혼합열 차이 ( $\Delta H_{mix}$ )를 가질수록 형성이 용이하고, 하이엔트로피 합금은 작은 구성원소간 원자 반경차 ( $\delta$ )와 0에 가까운 혼합열 차이 ( $\Delta H_{mix}$ )를 가질수록 형성이 용이하여 형성조건이 상이한 것을 알 수 있다.

본 발명의 하이엔트로피 비정질 합금은 상기 비정질 합금과 하이엔트로피 합금 설계법을 복합화하여, 우수한 비정질 형성능을 가질 수 있는  $(TM_I)_x(TM_{II})_{1-x}$ 의 일반식을 가지며  $TM_I$ 는  $7.5 \text{ cm}^3/\text{mol}$  이하의 원자부피를 가진 상대적으로 작은 크기의 전이원소로 Cu, Ni, Be, Co 및 Fe 중 선택된 적어도 어느 3 종이고,  $TM_{II}$ 는  $10 \text{ cm}^3/\text{mol}$  이상의 원자부피를 가진 상대적으로 큰 크기의 전이원소로 Zr, Ti, Hf, Ta 및 Nb 선택된 적어도 어느 3 종을 기본으로 하여,  $TM_I$  과  $TM_{II}$  내 모든 원소가 모두 하이엔트로피 합금 설계의 기준인 5 at.%에서 35 at.%의 비율을 가지도록 포함하여,  $x$  값이 하기식으로 계산된  $\Delta S_{conf} = 1.5R$  이상이 되도록 합금설계를 행하였다.

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

(여기서,  $R$ 은 기체상수이고,  $x_i$  는 원소  $i$ 의 첨가원자 비율을 의미한다.)

일 예로,  $TM_I$  과  $TM_{II}$ 가 각각 3 종인 경우는  $x$ 가 0.14 이상 0.86 이하인 경우,  $TM_I$  과  $TM_{II}$ 가 각각 4 종인 경우는  $x$ 가 0.025 이상 0.975 이하인 경우 본 발명의 고엔트로피 비정질 합금 형성이 가능한 것을 확인할 수 있다. 또한,  $(Cu, Ni, Be, Co, Fe)_x(Zr, Ti, Hf, Ta, Nb)_{1-x}$ 로  $TM_I$  과  $TM_{II}$  내 모든 원소가 하이엔트로피 합금 설계의 기준인 5 at.%에서 35 at.%의 비율을 가지도록 포함되는 경우에는  $x$ 와 무관하게 구성엔트로피 ( $\Delta S_{conf}$ )가 1.5R 이상이 되어 본 발명의 고엔트로피 비정질 합금 형성이 가능함을 확인할 수 있었다.

본 발명의 발명자들은, 엔트로피 변화에 따른 특성의 차이를 분명하게 확인하고자 다음의 표 1과 같이 구성원소간 원자 반경차 ( $\delta$ )와 음의 혼합열 차이 ( $\Delta H_{mix}$ )를 일정한 수준으로 유지하면서도 구성엔트로피 ( $\Delta S_{conf}$ )가 점차 증가하도록 하는 합금군을 비교예와 실시예로 제조하여 본 발명의 대표적 조성과 그 특성을 설명하고자 하였다.

표 1

	조성	합금 표기	$\delta$	$\Delta H_{mix}$ (kJ/mol)	$\Delta S_{conf}$
비교예 1	$Cu_{0.5}Zr_{0.5}$	CZ2	11.26	-23.00	0.69R
비교예 2	$(Cu, Ni)_{0.5}(Zr, Ti)_{0.5}$	CZ4	10.34	-28.00	1.39R
실시예 1	$(Cu, Ni, Be)_{0.5}(Zr, Ti, Hf)_{0.5}$	CZ6	12.77	-31.67	1.79R

실시예 2	(Cu,Ni,Be,Co) <sub>0.5</sub> (Zr,Ti,Hf,Ta) <sub>0.5</sub>	CZ8	11.68	-28.44	2.08R
실시예 3	(Cu,Ni,Be,Co,Fe) <sub>0.5</sub> (Zr,Ti,Hf,Ta,Nb) <sub>0.5</sub>	CZ10	11.00	-24.40	2.3R

[0035] 도 2는 상기 표 1에 정리한 CZ2 내지 CZ10 합금에서 구성원소간 원자 반경차 ( $\delta$ ), 혼합열 차이 ( $\Delta H_{mix}$ ) 그리고 구성엔트로피 변화를 보여주는 도식이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 CZ2 내지 CZ10 합금은 비정질 형성을 위해 구성원소간 원자 반경차 ( $\delta$ )가  $11.5 \pm 1.3$  그리고 음의 혼합열 차이 ( $\Delta H_{mix}$ )가  $27 \pm 5$  kJ/mol의 값으로 유지되면서도,  $\Delta S_{conf}$ 가 CZ2의 0.69R (5.76 J/K·mol)에서 CZ10의 2.3R (19.14 J/K·mol)로 증가하는 것을 확인할 수 있다. 특히, CZ6부터 일반적으로 하이엔트로피 합금을 분류하는 기준인 1.5R 값을 넘는 것을 알 수 있다.

[0038] 도 3은 CZ2 내지 CZ10 as-spun 리본을 XRD로 측정한 도면이다. 도면에서 확인할 수 있는 바와 같이 CZ2 내지 CZ10 리본 시편이 전형적인 할로 (halo) 패턴을 나타내어 모두 양호한 비정질상이 형성되었음을 확인할 수 있었다.

[0040] 도 4은 CZ10 as-spun 리본의 (a) 고배율 투과전자현미경 (HR-TEM) 으로 관찰한 사진, (b) 관련된 제한시야 회절 패턴, 그리고 (c) 고배율 이미지의 Fast Fourier Transformation 패턴이다. 도 4에서 (a) 고배율 투과전자현미경 (HR-TEM) 으로 관찰한 사진에서는 결정상에 의한 규칙배열이 관찰되지 않고, (b-c) 관련된 제한시야 회절패턴과 고배율 이미지의 Fast Fourier Transformation 패턴이 모두 폭넓은 (Broad) 링 패턴을 나타내는 것을 통해 CZ10 as-spun 리본 시편내에 나노크기 결정상도 없는 양호한 비정질 상이 형성되었음을 확인할 수 있다.

[0042] 도 5은  $g(r)$  대  $r$  도면에서의 첫 번째 픽위치 ( $r_1$ )으로 노멀라이징한  $g(r)$ 을 도시한 도면이다. 관련 도면은 CZ2 내지 CZ10 as-spun 리본을 고에너지 X-선 회절 분석하여 얻은 intensity profile을 PDFgetX2 소프트웨어를 사용하여 background 및 Compton correction 후 얻어진 structure factor ( $S(q)$ )를 Fourier transformation을 통해 pair distribution function ( $g(r)$ )을 구하고, 얻어진  $g(r)$  대  $r$  도면에서 첫 번째 픽위치 ( $r_1$ )으로 노멀라이징하여 작도하는 것이 가능하다. 일반적으로  $g(r)$  vs  $r$  도면은 중심원자로부터 다른 원자들의 거리 분포를 나타내며, 도면 5는 앞선 결과들과 유사하게 CZ2 내지 CZ10 as-spun 리본이 양호한 비정질 상태를 보여준다. 단, CZ6 내지 CZ10 고엔트로피 비정질 합금의 경우 두 번째 픽의 위치가  $\sqrt{8/3}$ 에 근사한 값을 가져, 일반적인 비정질 상태인 CZ2와 CZ4에서 비정질 내에 클러스터가 2 원자 결합을 주로 하여 존재하는 것과 달리 3 원자 결합을 주로 하여 존재하는 것을 확인할 수 있으며, 이는 고엔트로피 비정질 합금이 가진 원자단위 구조적 특성으로 사료된다.

[0044] 도 6은 CZ2 내지 CZ10 as-spun 리본의 나노인텐테이션으로 측정된 나노 경도를 나타내는 도면이다. 도면에서 알 수 있는 바와 같이 비정질을 구성하는 원소들의 구성엔트로피가 커질수록 비정질 내부에서 커다란 원자단위 압력 (atomic-level pressure)을 유발하여 더 큰 나노 경도값을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 특히, 구성엔트로피가 2R 이상을 가지는 고엔트로피 합금의 경우 10 GPa 이상의 초고경도 특성을 가지는 것을 확인할 수 있었다.

[0046] 도 7은 CZ2 내지 CZ10 as-spun 리본의 나노인텐테이션으로 측정된 탄성계수 (elastic modulus)와 rule of mixture로 계산된 탄성계수를 나타내는 도면이다. 일반적으로 비정질 합금의 탄성계수 ( $M$ )는 하기 식을 통해 계산할 수 있음이 알려져 있다.

$$\frac{1}{M} = \sum_{i=1} (f_i \cdot \frac{1}{M_i})$$

[0047] (여기서,  $f_i$  와  $M_i$ 는 원소  $i$ 의 첨가원자 비율과 탄성계수를 의미한다.)

[0050] 도면에서 알 수 있는 바와 같이 비정질을 구성하는 원소들의 구성엔트로피가 커질수록 계산을 통해 얻어진 탄성계수 값과 나노인텐테이션 측정을 통해 얻어진 탄성계수 값 간에 차이가 커지는 것을 확인할 수 있다. 이러한 경향은 고엔트로피 비정질의 경우 고경도를 가지면서도 상대적으로 낮은 탄성계수를 가지는 독특한 기계적 물성을 가질 수 있음을 의미한다.

[0052] 일반적으로 나노인텐테이션 측정시 비정질 합금은 shear transformation zone의 급작스런 이동에 의해 pop-in 거동을 나타내게 되며 이러한 pop-in 형성거동의 통계적 분석을 통하여 비정질 합금의 변형에 대한 저항성을 판

단할 수 있게된다. 이러한 사실에 기초하여 본 발명의 발명자들은 strain burst size (S)를 계산하기 위하여 pop-in size ( $\Delta h$ )를 pop-in이 일어날 때 관련된 깊이 (h) 로 노말라이징 하여 ( $S=\Delta h/h$ ), S 보다 큰 strain burst가 얼마나 많은지에 관한 cumulative probability distribution function ( $P(>S)$ )에 관한 하기식을 통해 S의 분포가 일반적인 power-law 관계로 피팅될 수 있는지를 확인하였다.

$$P(>S)=A S^{-(\kappa-1)} \exp(-(S/S_c)^2)$$

(여기서, A는 노말라이징 상수,  $\kappa$ 는 scaling exponent, 그리고  $S_c$ 는 exponential decay가 시작되는 임계 avalanche의 strain burst size cut-off value이다.)

도 8은 CZ2 내지 CZ10 as-spun 리본의 나노인텐테이션시 측정된 strain burst size (S)와 cumulative probability distribution,  $P(>S)$ 간 상관관계를 보여주는 도면이다. 도면에서 알 수 있는바와 같이 CZ6 내지 CZ10 고엔트로피 비정질 합금의 경우 일반적인 비정질 상태인 CZ2와 CZ4보다 상대적으로 큰  $S_c$  값을 가지는 것을 확인할 수 있었다. 이는 비정질 기지내 shear transformation zone의 움직임에 대한 임계응력이 고엔트로피의 경우 상대적으로 더 크다는 것을 의미한다.

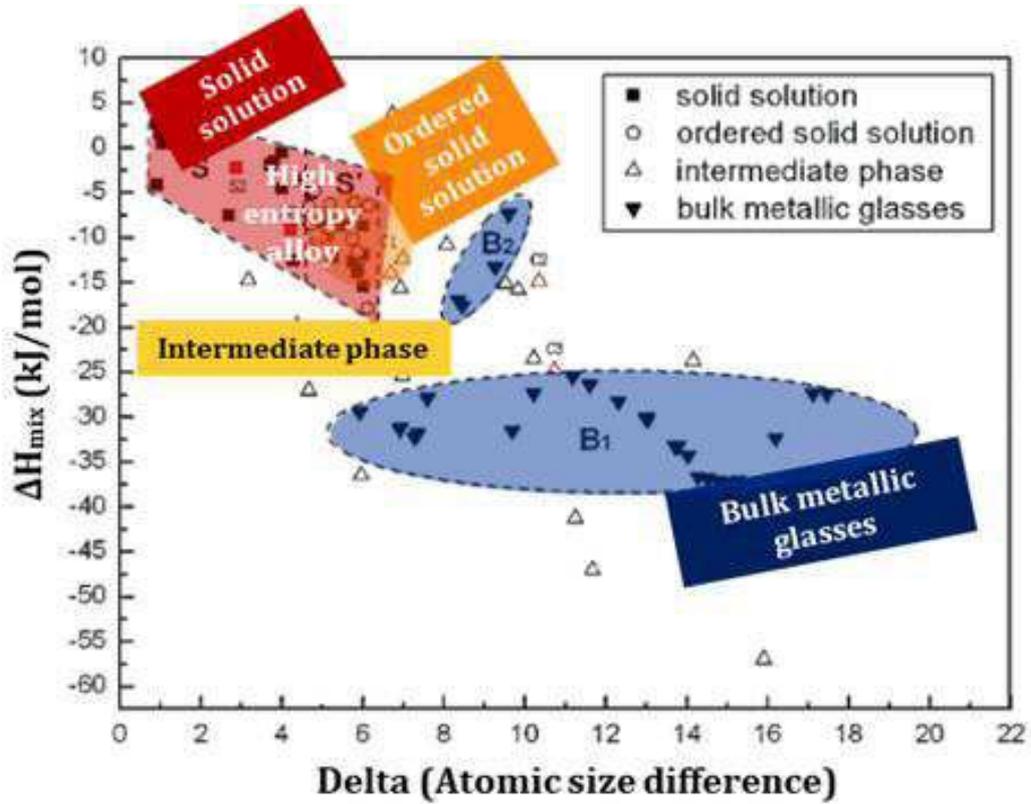
도 9는 (a-e) CZ2 내지 CZ10 as-spun 리본의 나노인텐테이션시 측정된 strain burst size (S)와 빈도를 나타내는 도식과 (f) 도 8에 삽입된 수식을 사용하여 각 합금에서 cumulative probability distribution을 피팅하여 얻어진  $\kappa$  인자와  $S_c$  인자 값을 나타내는 도면이다. 도면 (a-e)에서 알 수 있는바와 같이 CZ6 내지 CZ10 고엔트로피 비정질 합금의 경우 일반적인 비정질 상태인 CZ2와 CZ4보다 상대적으로 큰 S 값을 가지는 strain burst의 비율이 높은 것을 확인할 수 있었다. 또한, 도면 (f)에 도시한 바와 같이 CZ2 내지 CZ10 비정질 합금에 대해 비정질의 균일성을 나타내는 scaling exponent  $\kappa$  인자 값이 이상적인 불규칙도를 가진 경우 나타나는 1.5 값에 근접함에도 불구하고,  $S_c$  값은 CZ6 내지 CZ10 고엔트로피 비정질 합금의 경우 일반적인 비정질 상태인 CZ2와 CZ4보다 상대적으로 큰 0.03 이상의 값을 가지는 것을 확인할 수 있었다. 특히, CZ10 합금의 경우 0.06 이상의  $S_c$  값을 가져서 고엔트로피 효과가 극대화되는 경우 비정질 변형에 관한 저항성이 극대화 될 수 있음을 확인할 수 있었다.

이상의 결과로부터 비정질 합금과 하이엔트로피 합금 설계법을 복합화 하여, Cu, Ni, Be, Co 및 Fe 중 선택된 적어도 어느 3 종 원소와 Zr, Ti, Hf, Ta 및 Nb 중 선택된 적어도 어느 3 종 원소를 기본 조합으로 하고, 각각의 그룹내 모든 원소가 유사한 비율을 가지도록 하여 구성엔트로피가 1.5R 이상이 되도록 한 본 발명의 고엔트로피 비정질 합금의 경우, 고경도/저탄성계수 특성 뿐 변형저항성이 극대화되는 특성이 동시에 구현된 독특한 특성을 나타냄을 확인할 수 있다.

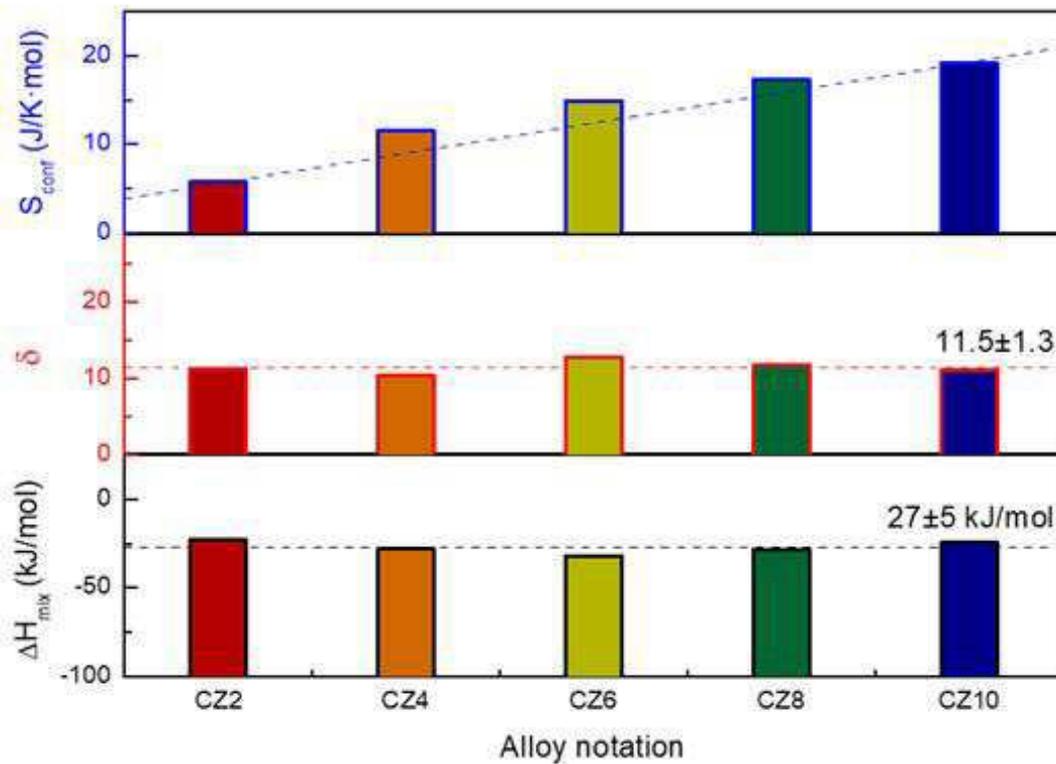
이상 본 발명을 바람직한 실시예를 통하여 설명하였는데, 상술한 실시예는 본 발명의 기술적 사상을 예시적으로 설명한 것에 불과하며, 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 다양한 변화가 가능함은 이 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이해할 수 있을 것이다. 따라서 본 발명의 보호범위는 특정 실시예가 아니라 특허 청구범위에 기재된 사항에 의해 해석되어야 하며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술적 사상도 본 발명의 권리범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

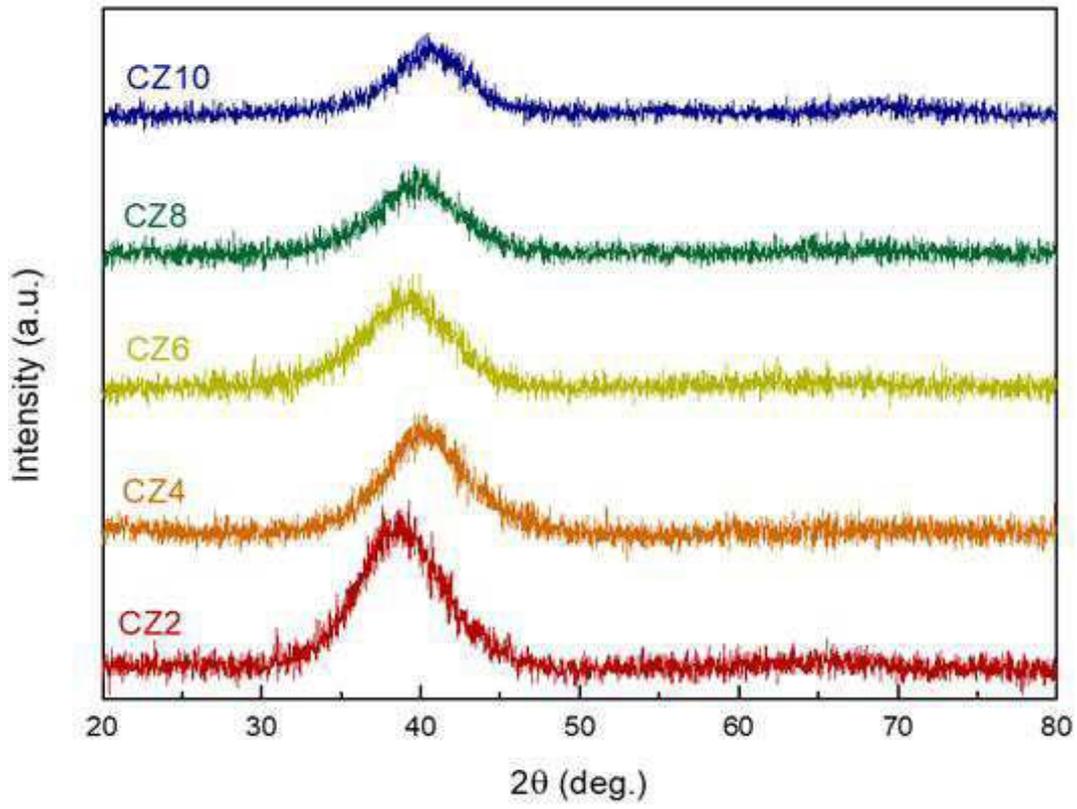
도면1



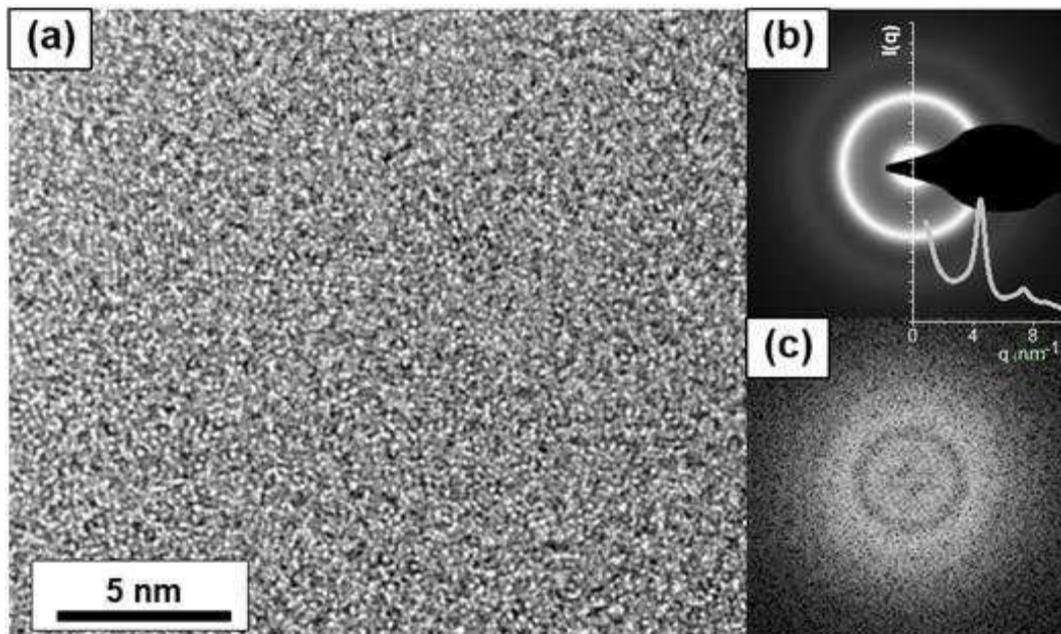
도면2



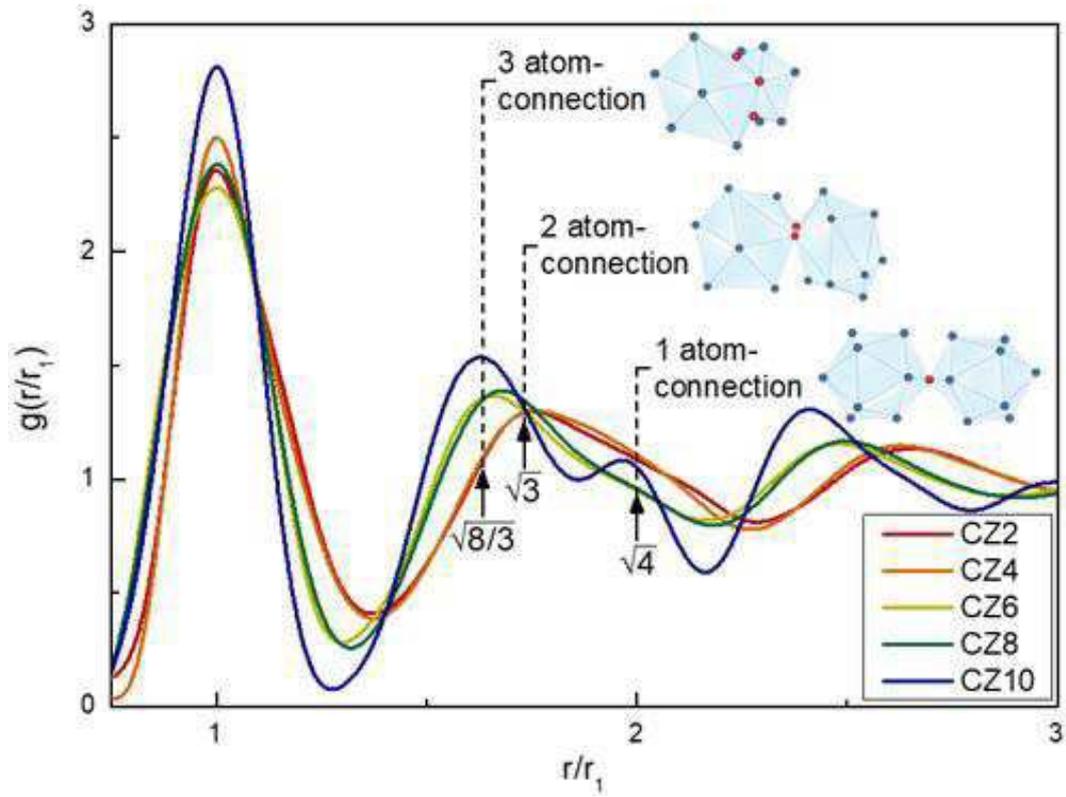
도면3



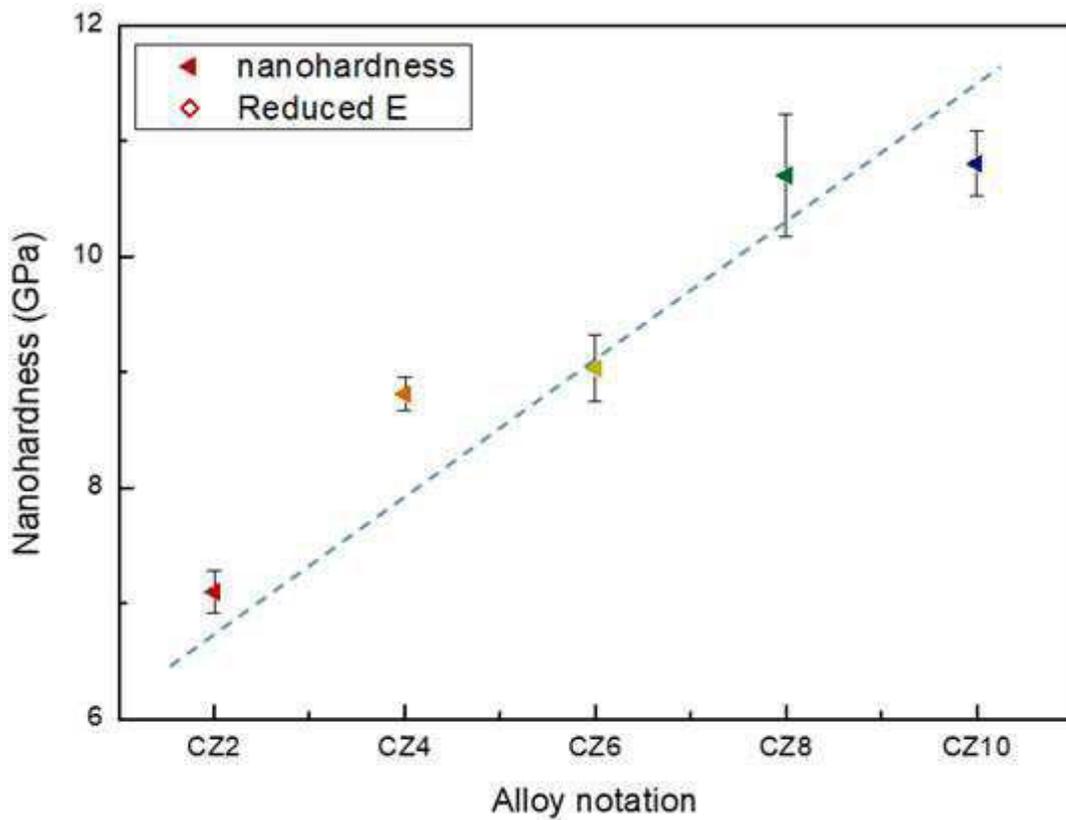
도면4



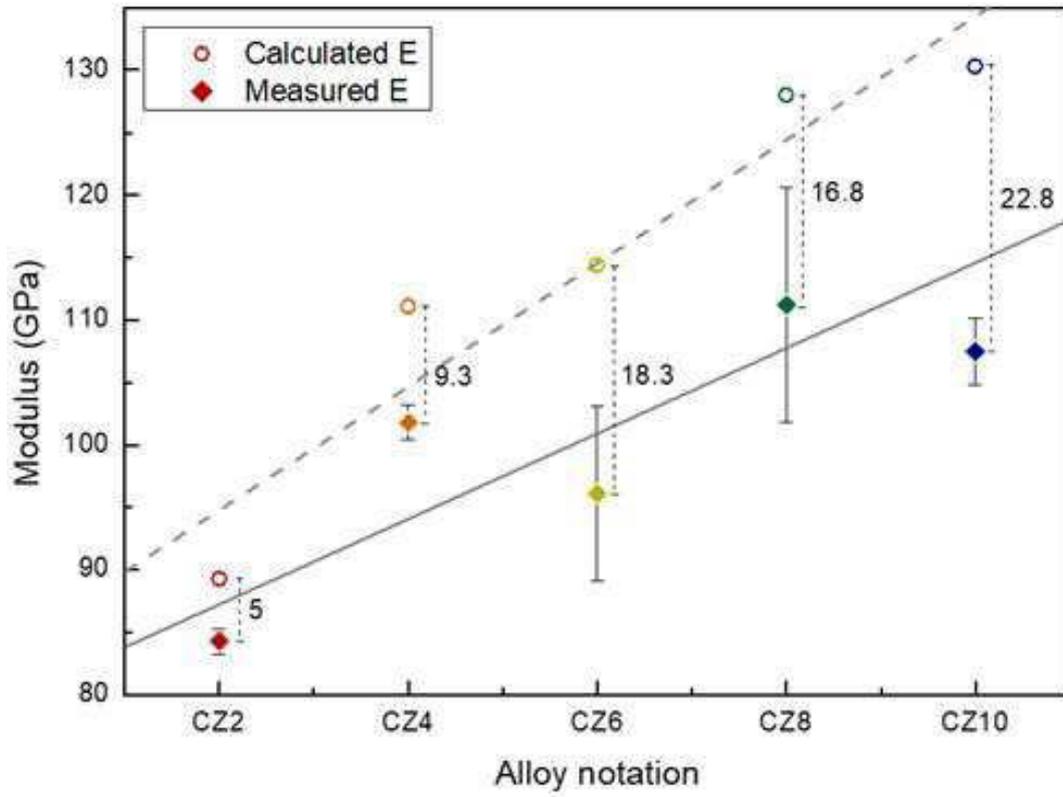
도면5



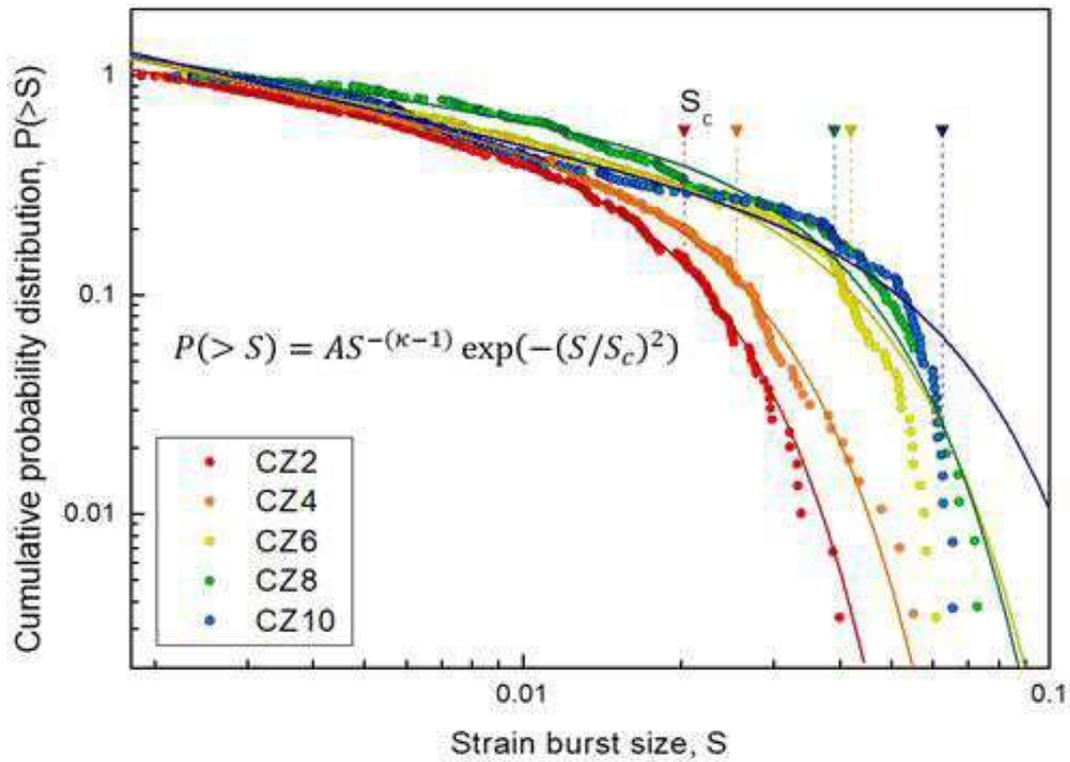
도면6



도면7



도면8



도면9

