



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년09월22일  
(11) 등록번호 10-2446488  
(24) 등록일자 2022년09월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C22C 30/00 (2006.01) C22F 1/11 (2006.01)  
C22F 3/00 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
C22C 30/00 (2021.01)  
C22F 1/11 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2020-0102729  
(22) 출원일자 2020년08월14일  
심사청구일자 2020년08월14일  
(65) 공개번호 10-2022-0021763  
(43) 공개일자 2022년02월22일  
(56) 선행기술조사문헌  
KR1020180035750 A\*  
KR1020200040970 A\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
서울대학교산학협력단  
서울특별시 관악구 관악로 1 (신림동)  
(72) 발명자  
박은수  
서울특별시 관악구 관악로 1 서울대학교  
장징  
서울특별시 관악구 관악로 1 서울대학교  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
강문호

전체 청구항 수 : 총 5 항

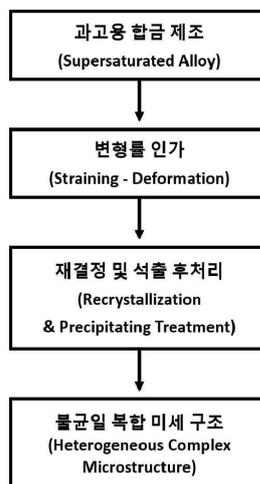
심사관 : 김동국

(54) 발명의 명칭 불균일 복합 미세구조 하이엔트로피 합금 및 그 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 Cr, Mn, Fe, Co 및 Ni 로 구성된 5 원계 하이엔트로피 합금(High entropy alloy, HEA) 기지에 B, C, N, O, P 및 S 를 포함하는 고용 원자를 준안정 과고용(Metastable supersaturation) 시킨 후 재결정 지연 및 석출 제어를 통해 개발한 불균일 복합 미세구조(Heterogeneous Complex Microstructure)를 가지는 합금에 관한 것 (뒷면에 계속)

대표도 - 도1



으로써, 본 합금은 기존의 석출물이 없는 고용체 합금과 비교하여, 향상된 기계적 물성을 가지는 것을 특징으로 한다.

이때, 과고용 고용 원소에 의한 불균일 미세구조 HEA 는, 그 기지가 Cr, Mn, Fe, Co 및 Ni 등의 5 종 합금 원소를 포함하는 합금 군에서 선택된 합금 원소로 제조된 것이며, 이와 같은 기지 합금에, B, C, N, O, P 및 S 로 구성된 합금 군에서 선택된 고용 원소를 동시에 합금화 하여 제조된 것일 수 있다. 또한 이와 같이 제조된 합금에 변형 및 열처리로 이어지는 다단 석출 공정을 수행함으로써, 불균일 복합 미세구조(Heterogeneous Complex Microstructure)를 가지는 HEA 의 제조가 가능하다.

이를 통해 우수한 인성 및 고강도가 요구되는 구조 소재로 응용될 수 있을 뿐만 아니라, 기존 소재는 적용이 불가능 했던 발사체 추진부, 원자력 압력용기, 피복관, 고효율 차세대 화력 발전용 터빈 블레이드 등의 극한 환경 대응 구조 소재로 응용될 수 있는 효과가 있다.

(52) CPC특허분류  
**C22F 3/00** (2013.01)

(72) 발명자

**윤국노**

서울특별시 관악구 관악로 1 서울대학교

**김민석**

서울특별시 관악구 관악로 1 서울대학교

**안혜상**

서울특별시 관악구 관악로 1 서울대학교

**김지영**

서울특별시 관악구 관악로 1 서울대학교

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711109195
과제번호	0417-20200063/NRF-2020R1A2C2004859
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	중견연구자지원사업
연구과제명	불균일 복합 미세구조 하이엔트로피 합금 및 그 제조 방법
기 여 율	1/1
과제수행기관명	서울대학교
연구기간	2020.03.01 ~ 2024.02.29

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

준안정 과고용된 원소들이 다단 석출 공정에 의해 석출되어 불균일 복합 미세구조를 가지는 하이엔트로피 합금으로써,

불균일한 미세구조를 가지는 하이엔트로피 합금의 조성이  $(HEA)_{100-x}M_x$  과 같이 표현되는 것으로,

기지 조성을 의미하는 HEA 의 조성이  $Cr_aMn_bFe_cCo_dNi_e$  과 같이 표현될 때,  $a + b + c + d + e = 100$  일 때,  $5 \leq a \leq 50$ ,  $5 \leq b \leq 50$ ,  $5 \leq c \leq 50$ ,  $5 \leq d \leq 50$ ,  $5 \leq e \leq 50$  at.% 이며;

이와 동시에  $\Delta G'_{hcp-fcc}$  가  $-100a + 73b - 22c - 42d + 77e + 2186$  와 같이 표현되는 식에 의해 계산되어 그 값이  $-662$  J/mol 이하를 가져, 그 기지 합금이 FCC 및 HCP 의 복합상을 가지는 합금이며;

준안정 고용 원소의 분율을 의미하는 M 가 B, C, N, O, P 및 S 로 구성된 원소군에서 선택된 1 종 이상의 원소로 구성될 때, 준안정 고용 원소 M 의 원소 분율(x)이  $1.23 - 0.653 \times \exp(-5.40 \times 10^{-4} \times \Delta G'_{hcp-fcc})$  이상이고,  $5.08 - 0.909 \times \exp(-1.25 \times 10^{-3} \times \Delta G'_{hcp-fcc})$  이하인 것을 특징으로 하는 불균일한 미세구조를 가지는 하이엔트로피 합금.

**청구항 2**

삭제

**청구항 3**

삭제

**청구항 4**

삭제

**청구항 5**

삭제

**청구항 6**

청구항 1에 있어서,

FCC 하이엔트로피 합금으로의 고용도가 높은 원소인 Al, Ti 및 V 을 포함하는 합금군에서 선택된 1 종 이상의 합금 원소를, 총 HEA 의 합금 조성 대비 10 at.% 이하로 더 포함하는 것을 특징으로 하는 불균일한 미세구조를 가지는 하이엔트로피 합금.

**청구항 7**

고순도 합금 원소를 준비하고 동시에 합금화 하여 과고용 모합금을 제조하는 단계;

제조된 모합금의 결함부 형성을 위해 합금에 변형율을 인가하는 단계;

불균일 복합 미세구조 형성을 위해 재결정 및 석출 후처리를 수행하는 단계로 구성되며,

고순도 합금 원소를 준비하고 동시에 합금화 하여 과고용 모합금을 제조하는 단계에 있어서,

준비된 고순도의 모합금이  $(Cr_aMn_bFe_cCo_dNi_e)_{100-x}M_x$  의 비율로 구성되어 a, b, c, d 및 e 에 대하여,  $a+b+c+d+e=100$  이며,  $5 \leq a \leq 50$ ,  $5 \leq b \leq 50$ ,  $5 \leq c \leq 50$ ,  $5 \leq d \leq 50$ ,  $5 \leq e \leq 50$  at.% 이며;

이와 동시에  $\Delta G'_{hcp-fcc}$  가  $-100a + 73b - 22c - 42d + 77e + 2186$  와 같이 표현되는 식에 의해 계산되어 그 값이  $-662$  J/mol 이하를 가져, 그 기지 합금이 FCC 및 HCP 의 복합상을 가지는 합금이며;

M 는 준안정 고용원소를 구성하는 B, C, N, O, P 및 S 로 구성된 원소군에서 선택된 1 종 이상의 원소이며, 그 분율 x 가  $1.23 - 0.653 \times \exp(-5.40 \times 10^{-4} \times \Delta G'_{hcp-fcc})$  이상 이고,  $5.08 - 0.909 \times \exp(-1.25 \times 10^{-3} \times \Delta G'_{hcp-fcc})$  이하로 표현되는 합금원소에 수행되는 것임과 동시에,

제조된 모합금의 결함부 형성을 위해 합금에 변형율을 인가하는 단계가 5 % 이상의 변형율을 인가하여 수행되는 것을 특징으로 하는 것이고,

불균일 복합 미세구조 형성을 위해 재결정 및 석출 후처리를 수행하는 단계가 600 °C 이상, 1250 °C 에 이하에서, 1 분 이상 96 시간 이하로 열처리 하는 것을 특징으로 하는 불균일한 미세구조를 가지는 하이엔트로피 합금의 제조 방법.

### 청구항 8

삭제

### 청구항 9

청구항 7에 있어서,

FCC 하이엔트로피 합금으로의 고용도가 높은 원소인 Al, Ti 및 V 을 포함하는 합금군에서 선택된 1종 이상의 합금 원소를, 총 HEA 의 합금 조성 대비 10 at.% 이하로 더 포함하는 것을 특징으로 하는 불균일한 미세구조를 가지는 하이엔트로피 합금의 제조 방법.

### 청구항 10

삭제

### 청구항 11

삭제

### 청구항 12

청구항 7에 있어서,

불균일 복합 미세구조 형성을 위해, 재결정 및 석출 후처리를 수행하는 단계가,

열 에너지와 동일하게 고용 원소의 확산을 야기할 수 있는, 전기 펄스 인가, 방사선 조사를 통해 수행되는 것을 특징으로 하는 불균일한 미세구조를 가지는 하이엔트로피 합금의 제조 방법.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001]

본 발명은 Cr, Mn, Fe, Co 및 Ni 로 구성된 5 원계 하이엔트로피 합금(High entropy alloy, HEA) 기지에 B, C, N, O, P 및 S 를 포함하는 고용 원자를 준안정 과고용(Metastable supersaturation) 후 재결정 과정에서 석출 시킴으로써, 형성한 불균일 복합 미세구조(Heterogeneous Complex Microstructure)를 가지는 합금에 관한 것으로서, 본 합금은 단상의 하이엔트로피 합금과 비교하여, 향상된 기계적 물성을 가지는 것을 특징으로 한다.

**배경 기술**

[0004] 다중 주요원소를 가진 HEA 는 우수한 기계적 물성, 높은 상안정성 등의 특징으로 차세대 구조 소재로 주목 받고 있으나, 현재는 단순한 합금 조성 탐색 등 실험실 수준의 연구만이 진행 되고 있는 실정이다. 특히 HEA 는 높은 상 안정성을 가진다는 특성으로 단상 (혹은 고용체 형태의 복합상) 합금 등 개발에만 연구가 집중되어 있을 뿐, 준안정 과고용 후 재결정 및 석출물 형성을 제어함으로써, 불균일 복합 미세구조를 확보하고, 이에 따른 특성 개선을 수행하는 연구는 부족한 실정이다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

[0006] (특허문헌 0001) 대한민국 특허 KR-10-17832420000, 침입형 고용강화 고엔트로피 합금 및 그 제조방법

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0007] 본 발명에서는 HEA 의 특성을 개선하고자, 전술한 기존의 단상 (혹은 고용체 형태의 복합상) 합금이외에 고용 원소의 준안정 과고용 후 재결정 및 석출제어에 의한 불균일 복합 미세구조 합금을 제조하고자 하였다. 그 중에 서도, FCC 결정 구조를 가지는 HEA 를 제조하고, 이 합금에 고용 원소를 준안정 과고용 시킴으로써, 재결정 거 동 지연 및 쉽게 균질한 계면을 가지는 다양한 형상의 석출물이 석출되도록 하여, 소재의 특성을 개선하고자 하였다. 종합하면, 본 발명은 기존의 HEA 의 특성 한계를 극복하는 불균일 복합 미세구조를 가진 새로운 HEA 합금 조성 및 공정을 제시하는 것에 그 목적이 있다.

**과제의 해결 수단**

[0009] 전술한 과제를 해결하기 위한 준안정 과고용 고용 원소에 의한 불균일 복합 미세구조 HEA 는, 그 기지가 Cr, Mn, Fe, Co 및 Ni 의 5종 원소를 동시에 포함하도록 제조된 것이며, 이와 같은 기지 합금에, B, C, N, O, P 및 S 의 원소군에서 선택된 1 종 이상의 고용 원소를 동시에 합금화 하여 제조된 것일 수 있다.

[0010] 이때, 합금 제조는 총 3 단계로 수행될 수 있으며, 이는 각각,

[0011] 고순도 합금 원소를 준비하고, 동시에 합금화 하여 과고용 모합금을 제조하는 단계;

[0012] 제조된 모합금에 변형율을 인가하는 단계;

[0013] 불균일 복합 미세구조 형성을 위해 재결정 및 석출 후처리를 수행하는 단계로 구성된다.

[0014] 특히, 본 발명의 첫 번째 단계인, 고순도 합금 원소를 준비하는 단계에서, 각각의 합금 원소는  $(Cr_aMn_bFe_cCo_dNi_e)_{100-x}M_x$  (이때, 각각 Cr, Mn, Fe, Co 및 Ni 의 원소 분율을 의미하는 a, b, c, d 및 e 에 대하여,  $a+b+c+d+e=100$  이며,  $5 \leq a \leq 50$ ,  $5 \leq b \leq 50$ ,  $5 \leq c \leq 50$ ,  $5 \leq d \leq 50$ ,  $5 \leq e \leq 50$  at.% 이다. 또한, M 은 준안정 고용원소를 구성하는 B, C, N, O, P 및 S 로 구성된 원소군에서 선택된 1종 이상의 원소이다. 이때, M 의 원소 분율(at.%)을 의미하는 x 의 양은  $1.23-0.653 \times \exp(-5.40 \times 10^{-4} \times \Delta G'_{\text{hcp-fcc}}) \leq x \leq 5.08-0.909 \times \exp(-1.25 \times 10^{-3} \times \Delta G'_{\text{hcp-fcc}})$  와 같이 준비 되는 것을 특징으로 한다.

[0015] 또한, 본 발명에 의한 두 번째 단계인 제조된 모합금에 변형율을 인가하는 단계는, 소재에 고용 원소의 확산 및 편석이 될 수 있는 높은 에너지 준위 위치인 결함부를 형성하기 위해, 소재를 변형하는 단계이다. 이때, 본 발명의 실시예에 따라 석출이 발생할 수 있는 최소의 변형율을 5 % 로 한정하는 것을 특징으로 한다.

[0016] 마지막으로, 본 발명에 의한 불균일 복합 미세구조 형성을 위해, 재결정 및 석출 후처리를 수행하는 단계에서는, 준안정 과고용 원소가 상기 단계에서 형성된 결함부로 확산되어, 부분 재결정 및 다양한 석출물이 복합적으로 형성될 수 있도록 최적의 온도 및 시간에서 열처리 하는 것이 중요하다. 이를 위해 최소 600 °C 이 상의 고온에서, 1 분 이상 96 시간 이하로 열처리 하는 것을 특징으로 한다.

**발명의 효과**

[0018] 전술한 바와 같이 구성된 본 발명은, HEA 기지내 준안정 과고용 원소와 다단 석출 공정을 적용하여 재결정 정도와 석출물 형성을 제어함을 통해 우수한 기계적 특성을 가지는 불균일 복합 미세구조 하이엔트로피 합금 및 그 제조 방법에 관한 것이다. 이를 통해 기존에는 단순히 단상 혹은 고용체 형태의 복합상만을 가지는 HEA 를 개발하였던 것과는 달리, 연신의 급격한 저하 없이 소재 전체에 강화 효과를 발생시킬 수 있는 부분 재결정에 의한 재결정-비재결정 영역 복합구조 뿐 아니라 다양한 형상의 고강도 석출물을 형성함으로써, 기존의 합금 대비 기계적 특성이 월등히 향상되는 효과가 있다.

[0019] 이를 통해 고강도·고인성이 요구되는 구조 소재로 응용될 수 있을 뿐만 아니라, 기존 소재는 적용이 불가능했던 발사체 추진부, 원자력 압력용기, 피복관, 고효율 차세대 화력 발전용 터빈 블레이드 등의 극한 환경 대응 구조 소재로 응용될 수 있는 효과가 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0021] [도 1]은 본 발명의 준안정 과고용 고용 원소에 의한 불균일 복합 미세구조 하이엔트로피 합금을 제조하는 기술을 설명하는 순서도이다.

[도 2]는 본 발명의 준안정 과고용 고용 원소 제조를 위한 다단 석출 공정 (외부에너지 인가: 변형을 및 처리 온도 변화)을 수행함에 따른 재결정 정도 (결합 정도), 석출물 양 변화를 보여주는 공정 개략도이다.

[도 3]은 본 발명에 의한 기지 합금인 하이엔트로피 합금의 면심입방 구조 상안정성을 예측하는 피팅(fitting)식을 나타낸 도면이다.

[도 4]는 다양한 원소가 Ni 에 고용될 때 원자 반경(Atomic radius)에 따라 결함과의 결합 에너지(vacancy binding energy)를 나타내는 도면이다.

[도 5]는 본 발명의 (a) 비교예 1 (b) 비교예 12 (c) 실시예 1 (d) 실시예 2 의 미세구조를 나타낸 주사전자현미경 이차전자 (Secondary electron, SE) 이미지이다.

[도 6]은 본 발명의 실시예 4 및 비교예 18 의 주조 이후 형상을 나타낸 사진이다.

[도 7]은 본 발명의 기지 합금인 하이엔트로피 합금과 대표적 고용 원자인 N 의 고용도를 나타낸 도면이다.

[도 8]은 본 발명의 다단 석출 공정 후 실시예 3 의 불균일 복합 미세구조를 나타낸 주사 전자현미경 후방산란 전자 (Back-scattered electron, BSE) 이미지이다.

[도 9]은 본 발명의 비교예 1 및 실시예 1 내지 실시예 3 의 일축 인장시험 결과를 보여주는 공칭 응력 (Engineering stress)-공칭 연신 (Engineering strain) 곡선이다.

**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 공지기술의 경우 그 구체적인 설명은 생략한다. 한편, 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.

[0023] 본 발명은 전술한 준안정 과고용 고용 원소에 의한 불균일 복합 미세구조 하이엔트로피 합금 (이하 Hetero-HEA 로 명명) 및 그 제조 방법에 관한 것이다. 부연하면, 본 발명은 높은 상안정성을 가지는 면심 입방구조 하이엔트로피 합금(이하 FCC HEA 로 명명)에 준안정 과고용된 고용 원자를, 독특한 다단 석출 공정을 통해 재결정 정도 및 석출거동 제어를 함으로써, 소재의 강도 및 연신이 동시에 향상된 합금 소재를 제공하는데 그 목적이 있다.

[0024] 이때, 본 명세서에서 석출물은 불균일 복합 미세구조를 형성하는 주요 원인으로써, B, C, N, O, P 및 S를 포함하는 준안정 고용 원자에 의한 금속간 화합물일 수 있기 때문에, 석출물과 각 고용 원소 기반의 화합물은 유사한 의미로 사용될 수 있다.

[0026] Hetero-HEA 의 개념 및 원리

[0027] [도 1]은 상기에 설명한 합금 제조 방법을 단계적으로 나타낸 순서도로써, 도면에 나타난 바와 같이, 본 발명에 의한 Hetero-HEA 는 다중 주요원소가 동시에 작동하는 하이엔트로피 합금(이하 HEA 로 명명) 기지에, 고용 원자를 준안정 과고용 합금화한 후, 이를 다단 석출 공정을 통해 처리함으로써, 불균일 복합 미세구조를 형성할 수 있다. 이때, 합금 기지 내에 과고용 된 본 발명의 고용 원자는 HEA 기지를 형성하는 합금 원소 대비 작은 크기를 가지기 때문에, 단시간의 열처리만으로도 쉽게 결함 영역으로 확산/편석 될 수 있다. 이때, 석출물의 형성은 결정립 계면 성장을 지연 시키는 역할로써, 해당 부분에서의 재결정화를 지연한다. 이를 통해 국부적 변형정도와 석출에 의한 영향으로 소재 전체에 걸쳐 결함 정도가 상이한 재결정-비재결정 복합구조를 형성할 수 있다. 특히, 결함부로 이동한 고용 원소는 이미 기지 합금에 과고용된 상태이기 때문에, 쉽게 석출물을 형성할 수 있으며, 고용원소의 국부적 확산 정도에 따라 다양한 형상의 석출물이 형성되어 구조적 복잡성을 극대화 하여 소재 전체의 강도를 포함하는 기계적 물성을 향상시키는 역할을 한다.

[0028] [도 2]는 상술한 준안정 과고용 원소의 재결정 및 석출 제어를 위한 다단 석출 공정을 보다 자세하게 설명한 개념도이다. 이때, 그림에서 볼 수 있는 바와 같이, 소재에 변형율을 인가하게 되면, 소재 전체에 결함이 증가하게 되며, 이에 따라 고용 원소가 확산/편석 가능한 결함부가 증가한다. 이와 같이, 결함부가 증가한 소재에 열처리를 포함한 확산/편석을 촉진할 수 있는 외부 에너지를 인가하게 되면, 결함부로 과고용 원소의 확산/편석이 진행되어 석출물 형성 및 이에 따른 재결정 지연을 통해 전체 소재가 독특한 불균일 복합 미세구조를 가져 우수한 기계적 물성을 나타낼 수 있다.

[0030] Hetero-HEA 의 기지 합금 설계

[0031] 본 단계에서는 다중 주요 원소를 가지는 HEA 에 고용 원자를 과고용하여 합금을 제조하고, 이를 다단 석출 공정을 통해 불균일 복합 미세구조를 가지는 Hetero-HEA 로 제조하는 방법에 대해 설명한다.

[0032] 먼저 HEA 기지 합금을 쉽게 구성할 수 있는 합금 원소로써, 3주기 전이 금속(Transition metal)인 Cr, Mn, Fe, Co 및 Ni를 선택하였으며, 전술한 원소들을 포함한 원소군에서 선택된 원소들을 합금화하는 경우 HEA 를 제조할 수 있다.

표 1

[0033]

$\Delta H_{mix}$ (kJ/mol)	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
Cr	0	2	-1	-4	-7
Mn	-	0	0	-5	-8
Fe	-	-	0	-1	-2
Co	-	-	-	0	0
Ni	-	-	-	-	0
원자 반경 (pm)	140	140	140	135	135

[0034] HEA 는 상기 [표 1]에 나타난 바와 같이, 3주기 전이 금속들이 서로 간에, 5 % 이내의 유사한 원자간 크기 및  $\pm 8$  kJ/mol 이하의 작은 혼합열( $\Delta H_{mix}$ )을 가지기 때문에, 쉽게 고용체를 형성함으로써, HEA 로 제조되기 용이하다.

[0035] 이때, 실제 FCC 결정 구조의 합금이 형성될지 여부는, 열역학적 상안정성 계산을 통해 예상할 수 있다. 일반적으로 3주기 전이 금속 원소로 형성된 HEA 의 경우, 고온에서 FCC 결정구조, 저온에서 육방 조밀(이하 HCP 로 명명) 구조를 가지는 것으로 알려져 있다. 따라서, 각 상의 안정도를  $\Delta G_{hcp-fcc}$  계산을 통해 비교함으로써, 실제 형성 상의 안정도를 예측할 수 있다.

표 2

[0036]

원소	조성 (at.%)					열역학 에너지 (G, J/mol)			
	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	$G_{fcc}$	$G_{hcp}$	$\Delta G_{hcp-fcc}$	$\Delta G'_{hcp-fcc}$

Cr	1	5	23.75	23.75	23.75	23.75	-14615	-10883	3732	3755
	2	10	22.5	22.5	22.5	22.5	-13858	-10683	3175	3146
	3	15	21.25	21.25	21.25	21.25	-13031	-10476	2555	2537
	4	20	20	20	20	20	-12162	-10234	1928	1928
	5	25	18.75	18.75	18.75	18.75	-11267	-9965	1302	1319
	6	30	17.5	17.5	17.5	17.5	-10360	-9674	686	710
	7	35	16.25	16.25	16.25	16.25	-9363	-9450	-87	101
	8	40	15	15	15	15	-8546	-9033	-487	-507
	9	45	13.75	13.75	13.75	13.75	-7656	-8683	-1027	-1116
	10	50	12.5	12.5	12.5	12.5	-6788	-8314	-1526	-1725
Mn	11	23.75	5	23.75	23.75	23.75	-8831	-8708	123	504
	12	22.5	10	22.5	22.5	22.5	-10068	-9396	672	978
	13	21.25	15	21.25	21.25	21.25	-11211	-9856	1355	1453
	14	20	20	20	20	20	-12162	-10234	1928	1928
	15	18.75	25	18.75	18.75	18.75	-12935	-10538	2397	2403
	16	17.5	30	17.5	17.5	17.5	-13541	-10776	2765	2878
	17	16.25	35	16.25	16.25	16.25	-13989	-10949	3040	3352
	18	15	40	15	15	15	-14287	-11063	3224	3827
	19	13.75	45	13.75	13.75	13.75	-14450	-11120	3330	4302
	20	12.5	50	12.5	12.5	12.5	-14480	-11129	3351	4777
Fe	21	23.75	23.75	5	23.75	23.75	-13108	-10840	2268	2289
	22	22.5	22.5	10	22.5	22.5	-12862	-10694	2168	2168
	23	21.25	21.25	15	21.25	21.25	-12538	-10484	2054	2048
	24	20	20	20	20	20	-12162	-10234	1928	1928
	25	18.75	18.75	25	18.75	18.75	-11744	-9955	1789	1808
	26	17.5	17.5	30	17.5	17.5	-11294	-9654	1640	1688
	27	16.25	16.25	35	16.25	16.25	-10816	-9334	1482	1568
	28	15	15	40	15	15	-10314	-9000	1314	1448
	29	13.75	13.75	45	13.75	13.75	-9793	-8654	1139	1328
	30	12.5	12.5	50	12.5	12.5	-9254	-8296	958	1208
Co	31	23.75	23.75	23.75	5	23.75	-12472	-9665	2807	2666
	32	22.5	22.5	22.5	10	22.5	-12447	-9952	2495	2420
	33	21.25	21.25	21.25	15	21.25	-12337	-10134	2203	2174
	34	20	20	20	20	20	-12162	-10234	1928	1928
	35	18.75	18.75	18.75	25	18.75	-11930	-10262	1668	1682
	36	17.5	17.5	17.5	30	17.5	-11648	-10222	1426	1436
	37	16.25	16.25	16.25	35	16.25	-11318	-10118	1200	1190
	38	15	15	15	40	15	-10941	-9952	989	944
	39	13.75	13.75	13.75	45	13.75	-10519	-9728	791	698
	40	12.5	12.5	12.5	50	12.5	-10063	-9472	591	452
Ni	41	23.75	23.75	23.75	23.75	5	-9981	-9642	339	428
	42	22.5	22.5	22.5	22.5	10	-10780	-9903	877	928
	43	21.25	21.25	21.25	21.25	15	-11503	-10093	1410	1428
	44	20	20	20	20	20	-12162	-10234	1928	1928
	45	18.75	18.75	18.75	18.75	25	-12757	-10335	2422	2428
	46	17.5	17.5	17.5	17.5	30	-13283	-10399	2884	2928
	47	16.25	16.25	16.25	16.25	35	-13734	-10428	3306	3428
	48	15	15	15	15	40	-14102	-10422	3680	3928
	49	13.75	13.75	13.75	13.75	45	-14379	-10382	3997	4428
	50	12.5	12.5	12.5	12.5	50	-14556	-10306	4250	4928

[0038] 상기 [표 2]는 열역학 계산을 이용하여 CrMnFeCoNi 5원계 합금에서, 한 원소가 변화할 때 나머지 원소들은 서로 같은 분율을 가지도록 고정하고, 각 원소의 함량에 따른 상변화시 자유에너지 변화 ( $\Delta G_{\text{hcp-fcc}}$ )를 나타낸 표이다. 열역학 계산에는 Thermo-Calc. 소프트웨어가 활용되었으며, 계산을 위한 데이터베이스로는 TCFE8을 활용하였다. 전체 합금 범위에서의 확인을 위해, 각 원소의 조성은 5 내지 50 at.% 까지 조절하였다. 이때,  $\Delta G_{\text{hcp-fcc}}$  값은 같은 조성에서 FCC 결정 구조 대비, HCP 결정 구조 합금의 상안정성을 나타낸다.

[0039] 상기 표에서 알 수 있는 바와 같이, Cr, Fe, Co의 함량이 증가할 때  $\Delta G_{\text{hcp-fcc}}$  가 점차 감소하여 HCP 상의 HEA 가 안정화 됨을 알 수 있었고, Mn, Ni의 함량이 줄어드는 경우, FCC 상의 HEA 가 안정화 됨을 확인할 수 있었다.

[0040] [도 3]은 상기 [표 2]의 계산 결과를 조성에 따라 1차 식으로 피팅(fitting)한 결과를 나타낸다. 도면에서 알 수 있는 바와 같이  $\Delta G_{\text{hcp-fcc}}$  값이 각 합금 원소의 함량과 비례 관계에 있음을 알 수 있으며, 실제 계산 결과와 피팅 식 간의 오차가 매우 작은 것( $R^2 = 0.965$ )인 것을 알 수 있다. 이러한 경향은 각 원소의 함량이 계산 범위 인 5 내지 50 at.% 이내에 있을 때 유지되는 것을 확인할 수 있다. 이를 통해, 반드시 모든 합금 조성에서의 열역학 계산을 통하지 않더라도, 피팅 식을 통해 합금의 상안정성을 확인할 수 있는 것으로 판단할 수 있다. 이때, 피팅 식을 통한 계산 결과는  $\Delta G'_{\text{hcp-fcc}}$  으로 명명하여, 하기의 [수학식 1]과 같이 나타낼 수 있다.

**수학식 1**

[0041] 
$$\Delta G'_{\text{hcp-fcc}} = -100a + 73b - 22c - 42d + 77e + 2186$$

[0042] (단,  $X_{tm}$  는 각 원소(TM)의 합금 조성을 백분율로 나타낸 것을 의미 한다.)

[0043] 하기 [표 3]에는 실제로 본 발명에 의한 대표적 조성의 HEA 기지를 제조하고, 이들의  $\Delta G'_{\text{hcp-fcc}}$  값을 계산한 결과 및 제조된 합금의 결정구조를 나타내었다. 표에도 나타나 있듯이,  $\Delta G'_{\text{hcp-fcc}}$  값이 작아지면 작아질수록, 쉽게 HCP 상이 형성되는 것을 알 수 있었으며, -662 J/mol 초과하는 값에서는 FCC 단상의 합금을 형성하는 것을 예측 할 수 있었다. 따라서 실제로 HEA 기지의 상안정성은 상기의 수학식을 기준으로 판단할 수 있음을 알 수 있다.

[0044] 한편, HCP 상이 형성 되는 경우, 다상 기지의 형성으로 미세구조의 복잡성이 보다 증가되며 합금 내의 상간 계면 분율의 증가로 변형을 인가 시에, 더 많은 결함부가 형성될 수 있다는 장점이 있다.

**표 3**

[0045]

시편	조성(at%)	$\Delta G'_{\text{hcp-fcc}}$ (J/mol)	상온 결정 구조
비교예 1	$\text{Cr}_{20}\text{Mn}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{20}\text{Ni}_{20}$	1906	FCC
비교예 2	$\text{Cr}_{20}\text{Mn}_{18}\text{Fe}_{22}\text{Co}_{22}\text{Ni}_{18}$	1478	FCC
비교예 3	$\text{Cr}_{20}\text{Mn}_{16}\text{Fe}_{24}\text{Co}_{24}\text{Ni}_{16}$	1050	FCC
비교예 4	$\text{Cr}_{20}\text{Mn}_{14}\text{Fe}_{26}\text{Co}_{26}\text{Ni}_{14}$	622	FCC
비교예 5	$\text{Cr}_{20}\text{Mn}_{12}\text{Fe}_{28}\text{Co}_{28}\text{Ni}_{12}$	194	FCC
비교예 6	$\text{Cr}_{20}\text{Mn}_{10}\text{Fe}_{30}\text{Co}_{30}\text{Ni}_{10}$	-234	FCC
비교예 7	$\text{Cr}_{20}\text{Mn}_8\text{Fe}_{32}\text{Co}_{32}\text{Ni}_8$	-662	FCC + HCP

[0047] 이를 종합하면 본 발명의 지지 합금을 구성하는 HEA 의 조성은 하기 [화학식 1]과 같이 표현 될 수 있다.

**화학식 1**



[0049] (단,  $a+b+c+d+e=100$ 이며,  $5 \leq a \leq 50$ ,  $5 \leq b \leq 50$ ,  $5 \leq c \leq 50$ ,  $5 \leq d \leq 50$ ,  $5 \leq e \leq 50$  at.% 과 같이 표현된다.)

[0050] 한편, FCC 결정구조에 고용도가 높은 것으로 알려진 Al, Ti 및 V 을 포함한 원소들로 구성된 합금군에서 1 중

이상의 원소를 전체 합금 원소 대비 10 at.% 이하로 더 포함할 수 있고, 이로 인해 고용 강화 또는 이중 고용체 석출 강화에 의한 특성 향상이 가능하다. 이는 하기의 [표 4]에 나타내었다. 상술한 바와 같이, Al, Ti 및 V 은 FCC 기지 합금에 고용도가 높기 때문에, 그 하한은 의미가 없다.

표 4

[0051]

시편	조성(at%)	상온 결정구조
비교예 8	(CrMnFeCoNi) <sub>90</sub> Al <sub>10</sub>	FCC
비교예 9	(CrMnFeCoNi) <sub>90</sub> Ti <sub>10</sub>	FCC
비교예 10	(CrMnFeCoNi) <sub>90</sub> V <sub>10</sub>	FCC

[0053]

Hetero-HEA 의 준안정 고용 원소 선정

[0054]

본 단계에서는 상기 단계에서 설계한 HEA 기지에 준안정 과고용 될 수 있는 고용 원소를 선정한다. 이때, 고용 원소로써 결합부로 빠르게 확산/편석되어 석출물을 형성하기 위해서는 다음의 조건이 필요하다. (1) 기지 합금을 구성하는 원소 대비 충분히 작은 크기(125 pm 이하)를 가져, 결합부로 쉽게 확산 될 수 있을 것 (2) 기지 합금 내에서 쉽게 편석 될 수 있는 원소(결합 에너지 기준 1.25 eV 이상)일 것 등 이다. 종합하면, Hetero-HEA 형성을 위한 준안정 고용 원소는 충분히 작은 크기를 가지며, 이와 동시에 결합부와의 높은 친화도를 가져 쉽게 편석되고 석출 될 수 있어야 한다.

[0055]

[도 4]는 고용 원자로 선택될 수 있는 원자들의 편석 경향성을 원자 반경에 대해 도시한 결과를 나타낸다. 이때, 원자들의 편석 경향성은 FCC 결정 구조를 가지는 대표적인 합금 원소인 Ni 을 기준으로 계산하였으며, 이때의 편석 경향성은 해당 원자와 공공(Vacancy) 간의 결합 에너지를 기준으로 확인하였고, 실제 계산 결과는 아래 [표 5]에 나타내었다.

표 5

[0056]

원소	결합 에너지 (eV)	원자 반경 (pm)
Li	0.40	145
B	1.73	85
C	1.72	70
N	1.49	65
O	2.05	60
Na	1.09	180
P	1.41	100
S	1.65	100
K	1.98	220
Sc	1.01	160
Ti	0.29	140
V	-0.03	135
Cr	0.01	140
Mn	0.03	140
Fe	0.03	140
Co	0.03	135
Ni	0.00	135
Cu	0.20	135
Zn	0.29	135
Y	1.72	180
Zr	1.10	155
Nb	0.48	145
Mo	0.06	145
Tc	-0.03	135
Ru	0.05	130
Rh	0.26	135
Pd	0.54	140
Ag	0.83	160

Cd	1.00	155
Hf	0.96	155
Ta	0.39	145
W	0.00	135
Re	0.15	135
Ir	0.16	135
Pt	0.46	135
Au	0.79	135
Hg	1.06	150

[0058] 이때, 도면에서 확인할 수 있는 바와 같이, 전술한 두 가지 조건을 모두 만족하는 원소는 B, C, N, O, P 및 S 로써, 위 합금 원소들을 활용하여 Hetero-HEA 를 제조할 수 있다.

[0060] Hetero-HEA 의 준안정 고용 원소 함량 한정

[0061] 본 단계에서는 상기 단계에서 결정한 B, C, N, O, P 및 S 로 표현되는 준안정 고용 원소의 최대 함량을 한정한다. 다만, 하기에서는 설명의 용이성을 위해, 본 발명의 고용 원소를 대표하여 N 를 기준으로 이를 상세히 설명하고자 한다.

표 6

구분	기지 조성 ( $\Delta G'_{hcp-fcc}$ )	첨가 원소	분율 (at.%)	석출 공정		비고	
				변형 정도	열처리 공정		
비교예 11	$Cr_{20}Mn_{20}Fe_{20}Co_{20}Ni_{20}$ (1906 J/mol)	N	0.3	50% 냉연	900°C/3분	미석출	
비교예 12			0.5			미석출	
실시예 1			1			석출	
실시예 2			2			석출	
실시예 3			3			석출	
실시예 4			4			석출	
비교예 13	$Cr_{20}Mn_{10}Fe_{30}Co_{30}Ni_{10}$ (-234 J/mol)	N	5			기포 발생	
비교예 14			0.3			미석출	
실시예 5			0.5			석출	
실시예 6			1			석출	
실시예 7			2			석출	
실시예 8			3			석출	
비교예 15	$Cr_{20}Mn_8Fe_{32}Co_{32}Ni_8$ (-662 J/mol)	N	4			기포 발생	
비교예 16			5			기포 발생	
실시예 9			0.3			석출	
실시예 10			0.5			석출	
실시예 11			1			석출	
실시예 12			2			석출	
비교예 17	$Cr_{20}Mn_{20}Fe_{20}Co_{20}Ni_{20}$ (1906 J/mol)	B	3			기포 발생	
비교예 18			4			기포 발생	
비교예 19			5			기포 발생	
실시예 13			2			석출	
실시예 14			C			2	석출
실시예 15			O			2	석출
실시예 16	P	2	석출				
실시예 17	S	2	석출				

[0064] 상기 [표 6]은 본 발명에 의한 합금 조성들의 실시예 및 비교예들을 나타낸다. 표 6에서는 본 발명의 다단 석출 공정 조건 중 50 % 압하율의 냉연 이후, 900 °C에서 3 분간 열처리를 하는 조건을 적용한 경우에 대해 나타낸다. 보다 자세한 다단 석출 공정 조건은 이후 단계에서 상술한다.

[0065] 이때, 상기 합금들은 Hetero-HEA 를 구성하는 합금 원소를 99.9 % 이상 순도로 준비하여, 빠르게 벌크 형태의

균질한 고용체를 형성할 수 있는 아크 용해 (Arc-melting)법으로 제조한 후, 수냉 구리 몰드에 부어 급랭하여 제조하였다. 합금을 액상에서 급랭하여 제조하는 경우, 열역학적 안정 고용도 보다, 더 많은 원소를 준안정 과 고용할 수 있다.

[0066] 본 발명에서 주조는 아크 용해법 이외에도 전기장에 의해 모원소를 용융 시켜 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.

[0068] [도 5] 는 본 발명의 (a) 비교예 1 (b) 비교예 12 (c) 실시예 1 (d) 실시예 2 에 대해 주사전자현미경을 이용해 관찰한 미세구조를 나타낸다. [도 5] (a), (b)에 나타난 바와 같이, 본 발명의 고용 원소가 완전히 고용될 수 있는 경우 (미량 합금화 하는 경우), 본 발명에 의한 다단 석출 공정을 거치더라도 석출물이 형성되지 않는 것을 알 수 있다. 따라서, 본 발명의 고용 원소가 HEA 기지 내에 완전히 고용되는 경우는, 본 발명의 청구 범위에서 제외되는 것이 바람직하다.

[0069] 반대로, 본 발명의 고용 원자를 구성하는 원소들은 기지를 구성하는 전이 금속 대비, 상대적으로 기화되기 쉬운 물질로써, 과량 투입될 경우 주조 중에 기화될 수 있다. 준안정 고용 원소의 기화는, 소재 전체의 고용 원소 함량을 감소시키고 주조품에 결함을 유발하기 때문에, 이와 같은 합금 조성은 청구 범위에서 제외되는 것이 바람직하다.

[0070] [도 6]은 본 발명의 실시예 4 및 비교예 18 의 주조 이후 형상을 나타내는 사진이다. [도 6] (b) 에 나타난 바와 같이, 본 발명의 고용 원소가 과량 투입된 경우, 주조 중 기화되어 기포가 발생 될 수 있다. 따라서 이와 같은 조성 영역은 본 발명의 청구 범위에서 제외되는 것이 바람직하다.

[0071] 이와 같은 결과를 종합하였을 때, 전체 HEA 합금 기지 조성에 따라, 첨가 가능한 준안정 고용 원소의 조성은 [도 7]에 도시한 것과 같이 한정할 수 있다. 이때, [도 7]은 상기 [표 6]의 실시예들의 최소 및 최대 고용량을 표시한 도면이다. 부연하면, 조성에 따른 본 발명의 고용 원소의 최대량과 최소량을, 기지 합금의 조성에 따라 결정되는  $\Delta G'_{hcp-fcc}$  을 기준으로 피팅한 것이다. 일반적인 준안정 고용 원소의 경우, 다양한 침입형 고용 위치 (interstitial site)를 가지는 FCC 합금에서 높은 고용도를 가지기 때문에, 이를 FCC 상의 안정성에 따라 예측할 수 있다.

[0072] 실제로 도면에 나타난 바와 같이, 본 발명의 고용 원소의 최소( $M_{min}$ ) 및 최대( $M_{max}$ )값은  $\Delta G'_{hcp-fcc}$  값에 따라 변화한다. 이때, 고용 한계는 열역학 에너지와 그에 따른 상안정성에 관계된 것으로써 지수함수 형태로 나타낼 수 있다. 이 때 각각의 값은 아래 [수학식 2]와 같이 표현할 수 있다.

**수학식 2**

$$M_{min} = 1.23 - 0.653 \times \exp(-5.40 \times 10^{-4} \times \Delta G'_{hcp-fcc})$$

$$M_{max} = 5.08 - 0.909 \times \exp(-1.25 \times 10^{-3} \times \Delta G'_{hcp-fcc})$$

[0073]

[0075] 이를 종합하면, 본원 발명에 의해 한정되는 Hetero-HEA 를 구성하는 합금의 조성은 하기 [화학식 2]와 같이 표현될 수 있다.

**화학식 2**



[0076]

[0077] 이때, 각각 Cr, Mn, Fe, Co 및 Ni 의 원소 분율을 의미하는 a, b, c, d 및 e 에 대하여,  $a+b+c+d+e=100$  이며,  $5 \leq a \leq 50$ ,  $5 \leq b \leq 50$ ,  $5 \leq c \leq 50$ ,  $5 \leq d \leq 50$ ,  $5 \leq e \leq 50$  at.% 이다.

[0078] 단, M 는 준안정 고용원소를 구성하는 B, C, N, O, P 및 S 로 구성된 원소군에서 선정된 1종 이상의 원소이다. 이때, M 의 원소 분율(at.%)을 의미하는 x 의 양은  $1.23-0.653 \times \exp(-5.40 \times 10^{-4} \times \Delta G'_{\text{hcp-fcc}}) \leq x \leq 5.08-0.909 \times \exp(-1.25 \times 10^{-3} \times \Delta G'_{\text{hcp-fcc}})$  와 같이 표현된다.

[0079] 또한, 기지 합금의 HCP 상 대비, FCC 상의 안정성을 의미하는  $\Delta G'_{\text{hcp-fcc}}$  는  $-100a+73b-22c-42d+77e+2186$  와 같이 표현 된다.

[0081] Hetero-HEA 형성을 위한 다단 석출 공정 조건

[0082] 본 단락에서는 Hetero-HEA 의 불균일 복합 미세구조 형성을 위한 다단 석출 공정을 상세히 설명하고자 한다. 본 발명에 의한 Hetero-HEA 은 다음의 제조된 모합금의 석출물 형성을 위한 결함부 형성을 위해, 합금에 변형율을 인가하는 단계;

[0083] 불균일 복합 미세구조 형성을 위해, 재결정 및 석출 후처리를 수행하는 단계; 등을 통하여 제조될 수 있다.

[0084] 이때, 하기의 [표 7]에서는 본 발명의 실시예 1 조성을 기준으로 Hetero-HEA 형성이 가능한 다단 석출 공정 조건을 한정된 결과를 나타낸다.

**표 7**

[0085]

구분	변형율 인가 (압하율, %)	열처리		석출물 형성
		온도(℃)	시간(분)	
비교예 20	1	900	3	미형성
실시예 18	5			형성
실시예 19	10			형성
실시예 20	30			형성
실시예 21	50			형성
실시예 22	90			형성
비교예 21	50	500	1	미형성
실시예 23		600	1	형성
실시예 24		800	1	형성
실시예 25		900	1	형성
실시예 26		1100	1	형성
실시예 27		1200	1	형성
실시예 28		900	60	형성
실시예 29		900	2880	형성
실시예 30		900	5760	형성
비교예 22		900	6000	과형성

[0087] 이때, 본 발명에 의한 Hetero-HEA 형성을 위한 제 1단계인 제조된 모합금 내 결함부 형성을 위해 합금에 변형율을 인가하는 단계는, 소재 전체에 균일한 변형을 줄 수 있는 압연법을 이용하였다. 이때, 비교예 20 에서 나타난 바와 같이, 압하율이 1 % 로 비교적 낮은 경우에는 2 단계의 열처리를 수행하더라도, 석출물이 형성되지 않는 것을 알 수 있다. 이는 충분한 결함부가 형성되지 않았기 때문으로 판단할 수 있다. 따라서 최초로 석출물이 형성되는 변형율인 5 % (실시예 18) 미만인 경우 (비교예 20)는, 본 발명에 의한 청구범위에서 제외되는 것이 바람직하다.

[0088] 본 발명에서는 냉간 압연을 이용하여 압하율을 제어하는 방법을 통해 소재에 결함부를 형성하였으나, 이는 소재의 탄성한계를 넘어서 외력을 인가하여 소성변형을 야기하기 위한 단계로써, 이에 준하는 인장, 압축, 굽힘 등을 유발하는 단조가공 (forging), 인발가공 (drawing), 압출가공 (extruding), 프레스 가공 (press working), 전조가공 (form rolling) 등의 소성가공과 Equal Channel Angular Pressing (ECAP), High Pressure Torsion (HPT), Accumulative Rolling Bonding (ARB), Shear Rolling (SR) 등의 강소성 가공법 등을 냉간/열간에서 적용

하는 다양한 변형방법에 의해 수행될 수 있는 단계이다.

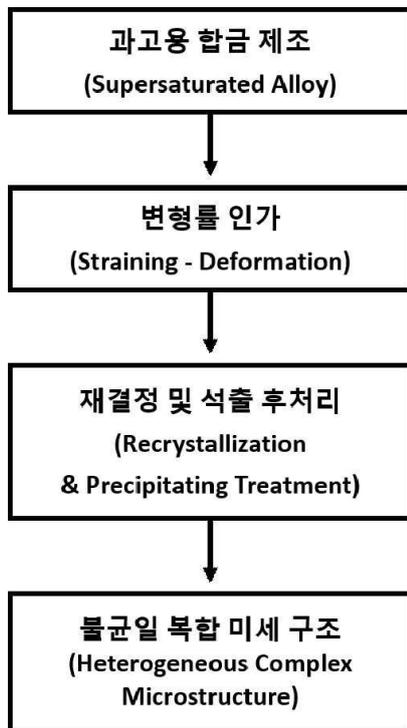
- [0089] 다음으로, 본 발명에 의한 Hetero-HEA 형성을 위한 재결정 및 석출 후처리를 수행하는 단계를 설명한다. 불균일 복합 미세구조 발현을 위한 석출물 형성은, 1 단계에서 형성된 결합부로 준안정 고용 원소가 확산될 수 있도록, 충분히 높은 온도와 시간이 필요하다.
- [0090] 우선, 상기 [표 7]의 비교예 21 은 500 °C에서 1 분 동안 열처리하는 경우, 석출물이 형성되지 않음을 보여주는 예이다. 이를 통해, 가열 온도가 낮은 경우 석출물 형성을 위해 충분한 시간을 두더라도 석출물이 형성되지 않을 수 있음을 확인할 수 있다. 이와 같은 조건은 본 발명을 실시하기 위한 청구 범위에서 제외되는 것이 바람직하다.
- [0091] 반대로, 상기 [표 7]의 비교예 22 는 충분히 높은 온도(기지 합금 용점의 70%)인 900°C에서, 100 시간 동안 장시간으로 열처리 한 결과를 나타낸다. 과고용된 원소를 가지고 있는 기지 합금을 장시간 동안 열처리를 하는 경우 원하는 석출상 이외에 금속간화합물 등 취성괴를 야기하는 추가 석출물이 과석출되어 특성저하가 유발됨으로 이와 같은 범위 역시 본 발명을 수행하기 위한 청구 범위에서 제외 되는 것이 바람직하다.
- [0092] 마지막으로, 상기 [표 7]의 실시예 23 은 본 발명에 의한 최저 공정 온도인 600°C에서 1분간 열처리 공정을 수행한 결과를 나타낸다. 이때, 1 분만 열처리를 수행하더라도 석출물이 형성 되는 것으로 미루어 보아, 600°C 이상의 온도에서는 단 1 분 이상의 열처리를 통해 복합 미세구조를 형성할 수 있을 것으로 판단할 수 있다.
- [0093] 본 발명에서 합금화 한 준안정 고용 원소의 경우, 합금 최대 고용도 이상으로 과고용 되었기 때문에, 높은 온도에서도 석출물 형성에 의한 복합 미세구조 형성이 가능하다. 그러나, 처리 온도가 너무 높아 소재 전체가 용해되는 경우, 상기 단계들에서 언급한 고용 원소의 기화 등의 현상이 발생할 수 있다. 따라서 본 합금의 기지 조성을 구성하는 원소 중 가장 낮은 용점을 가지는 Mn 의 용점인 1250°C 이하에서 수행되는 것이 바람직하다.
- [0094] 한편, 본 발명을 위한 다단 석출 공정의 제 2단계인 재결정 및 석출 공정을 수행함에 있어, 소재의 외부 에너지 인가를 위한 가장 대표적인 방법인 열처리를 수행하였으나, 이와 동등한 에너지 인가가 가능한 전기 펄스의 인가, 방사선 (Radiation) 조사 등을 포함한 방법이 활용 가능하다.
- [0095] [도 8]은 본 발명의 다단 석출 공정 후 실시예 3 의 불균일 복합 미세구조를 나타낸 주사 전자현미경 후방산란 전자 (Back-scattered electron, BSE) 이미지이다. 도 8의 (a)는 대표 이미지로써 결합정도가 상이한 약 60 %의 비재결정 영역과 약 40 %의 재결정 영역 복합구조 뿐 아니라 고용원소의 국부적 확산 정도에 따라 다양한 형상의 석출물이 형성되어 구조적 복합성을 극대화한 불균일 복합 미세구조를 나타냄을 보여준다. 도 8의 (b)는 비재결정 (NR)과 재결정 (R) 영역의 경계를, [도 8]의 (c)는 특정 비재결정 영역 (NR 2 영역)을 보여준다. 도면 8 (a-c)에서 알 수 있는 바와 같이 비재결정 영역 중 2/3의 경우 (NR 1) 많은 전단 밴드 (shear band)를 가진 냉간압연 방향으로 늘어난 결정립 형상을 나타내고 ([도 8] (b)), 1/3의 경우 (NR 2) 상대적으로 작은 결정립 크기에 냉간압연 방향과 일정 각도를 가진 결정립이 마이크로 밴드와 함께 형성되어 있음 ([도 8] (c))을 알 수 있다. 이와 더불어 재결정 영역에 더 많은 석출상이 존재함을 확인할 수 있다. 도 8의 (d)는 재결정 된 입계 (intergranular) 와 입내 (intragranular) 영역에 타원형 형상의 석출물을 보여준다. 입계 영역의 석출물이 약 ~ 300 나노미터 정도로 입내 영역의 석출물 (약 ~ 150 나노미터)보다 약 2배 정도 큰 것을 알 수 있다. 특히, 입내 석출물의 경우 비재결정된 변형 밴드와 같은 방향으로 줄지어선 모양으로 석출되는 거동을 확인할 수 있다. [도 8]의 (e)는 비재결정된 NR 1 영역의 전단 밴드 영역에서 형성된 타원형 모양의 석출상 (평균 크기 ~200 나노미터)을 보여준다. 또한 [도 8]의 (f)는 비재결정된 NR 2 영역의 마이크로 밴드영역 내 침상 형태의 석출상 (평균크기~150 나노미터)을 보여준다. 본 도면을 통해 본 발명의 준안정 과고용 후 다단 석출 공정을 행하는 경우, 단순히 과량 고용 원소를 투입하여 합금화 하는 경우에는 균일한 석출물이 생기는데 반해, 결합 정도가 상이한 재결정-비재결정 복합구조와 고용 원소의 국부적 확산 정도에 따라 다양한 크기 및 형상의 석출물이 형성되도록 하여 독특한 불균일 복합 미세구조를 형성할 수 있음을 확인할 수 있다.
- [0097] Hetero-HEA 의 기계적 특성 향상
- [0098] 본 발명의 마지막 단계에서는, 불균일 복합 미세구조 형성에 의한 특성 향상 효과를 확인하고자 한다. [도 9]는 본 발명에 의한 비교예 1 및 실시예 1 내지 실시예 3의 일축 인장 시험 결과를 보여주는 (공칭 강도)-(공칭 연신율) 곡선이다. 도면에서 알 수 있는 바와 같이 비교예 1 의 경우에 비하여, 모든 실시예에서 연신의 급격한 저하 없이 항복 강도 및 인장 강도의 뚜렷한 향상을 확인할 수 있다.
- [0099] 특히, 실시예 1 의 경우, 다양한 크기 및 형상의 석출물 뿐 아니라 결합정도의 차이가 있는 재결정-비재결정 불균일 복합 미세구조의 시너지 효과를 통해 강도의 향상과 동시에 연신율 향상을 확보함으로써, 일반적으로 알려

진 강도와 연신율간의 상쇄(Trade-off) 관계를 극복할 수 있음을 확인할 수 있다. 또한, 실시예 3의 경우 불균일 복합 미세구조의 제어를 통해 커다란 강도 향상을 꾀할 수 있을 통해 기계적 특성의 맞춤형 제어가 가능함을 제시한다. 이를 종합하면, 본 발명에 의한 Hetero-HEA의 경우, 기존 단상의 HEA와 비교하여, 높은 강도 및 높은 연신율을 가질 수 있는 신합금으로 판단될 수 있다.

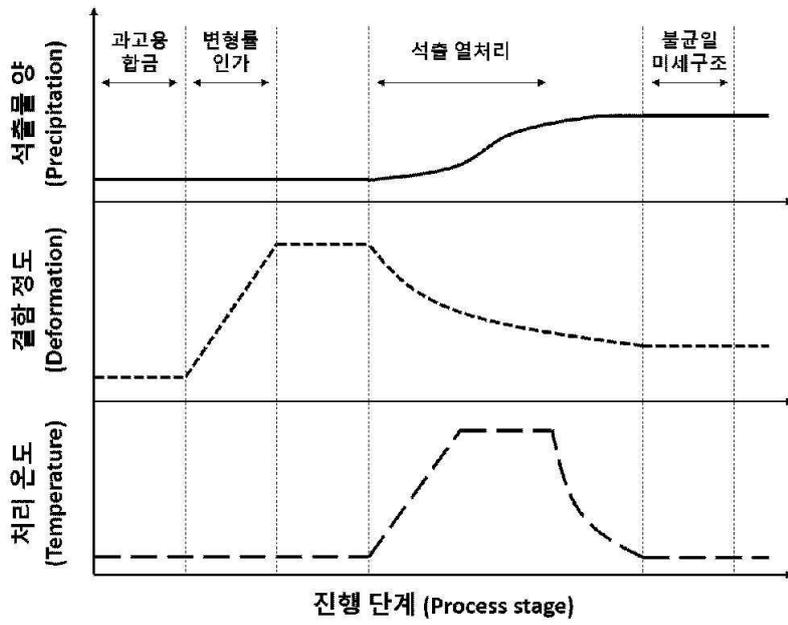
[0101] 이상 본 발명을 바람직한 실시예를 통하여 설명하였는데, 상술한 실시예는 본 발명의 기술적 사상을 예시적으로 설명한 것에 불과하며, 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 다양한 변화가 가능함은 이 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이해할 수 있을 것이다. 따라서 본 발명의 보호범위는 특정실시예가 아니라 특허 청구 범위에 기재된 사항에 의해 해석되어야 하며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술적 사상도 본 발명의 권리범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

**도면**

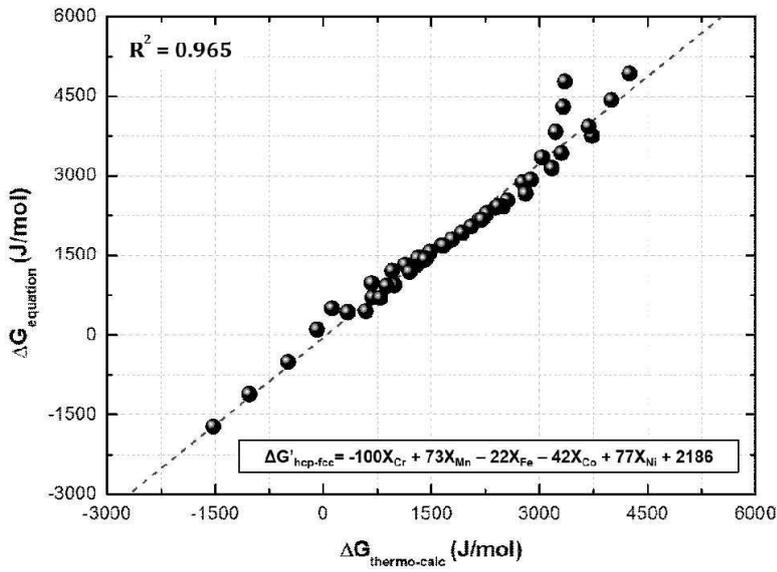
**도면1**



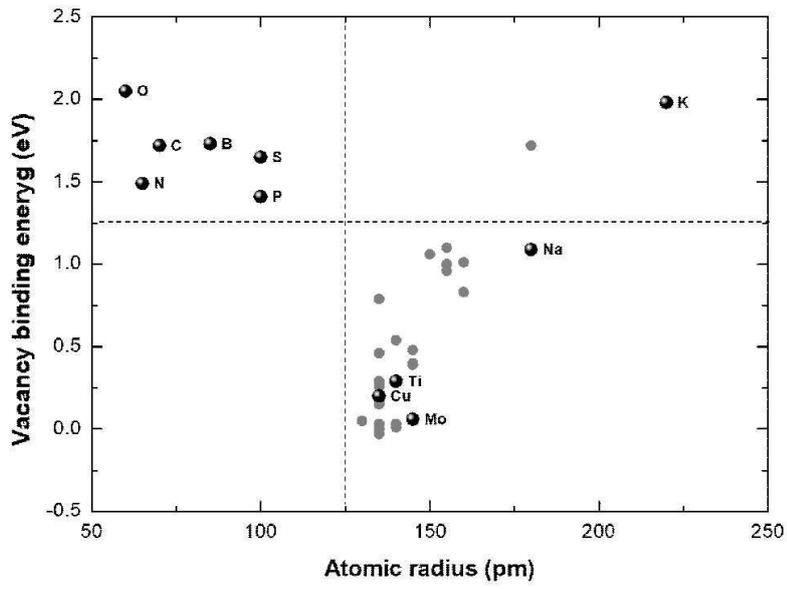
도면2



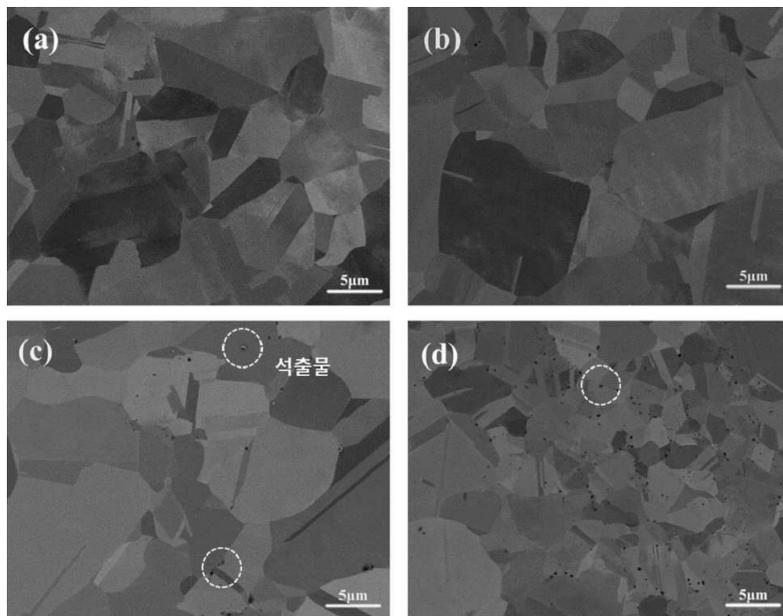
도면3



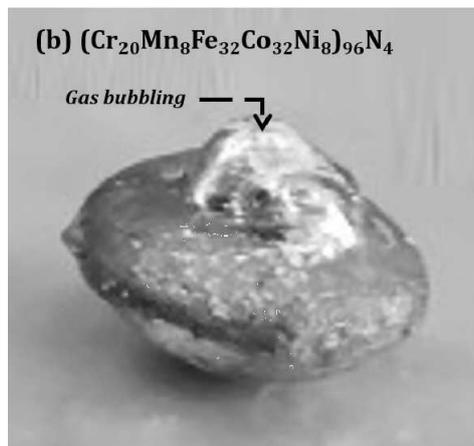
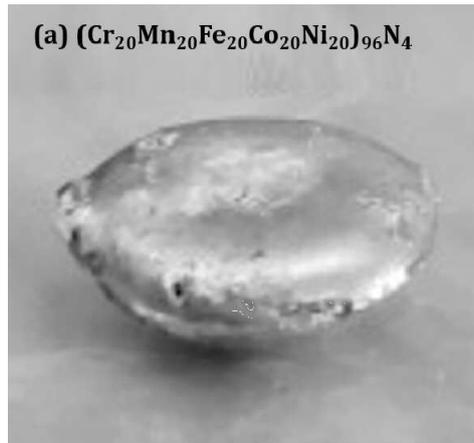
도면4



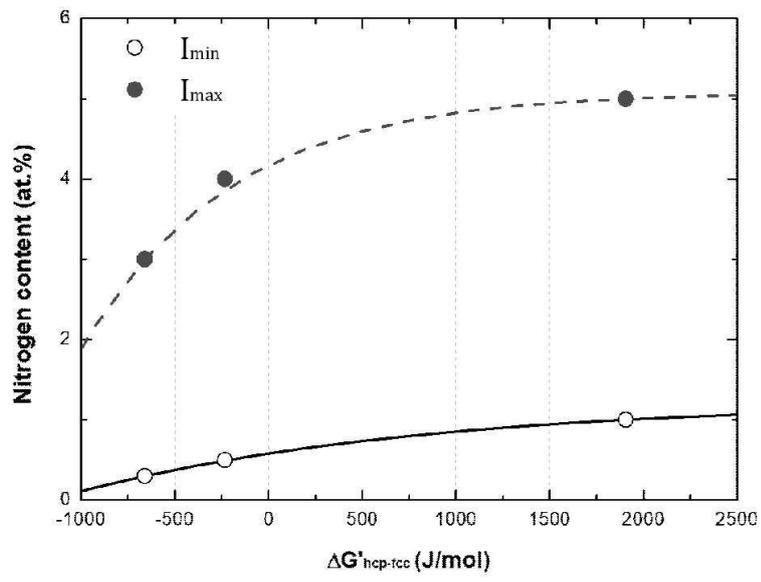
도면5



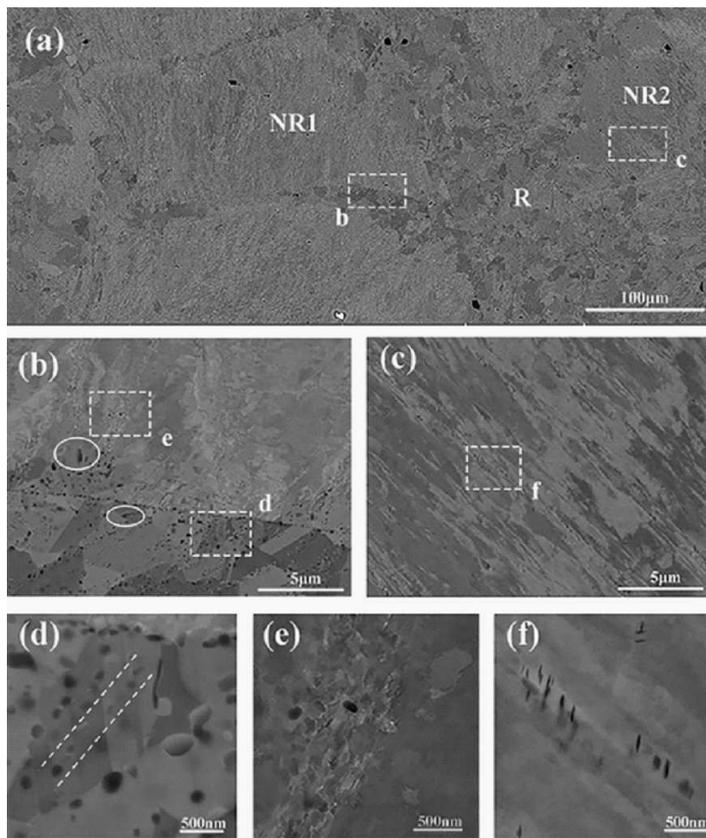
도면6



도면7



도면8



도면9

