(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년11월16일
(11) 등록번호 10-2467112
(24) 등록일자 2022년11월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C22C 1/02 (2006.01) *C22C 1/04* (2006.01)
C22C 27/02 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C22C 1/02 (2013.01)
C22C 1/0458 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0032316
(22) 출원일자 2021년03월11일
심사청구일자 2021년03월11일
(65) 공개번호 10-2021-0120842
(43) 공개일자 2021년10월07일
(30) 우선권주장
1020200037385 2020년03월27일 대한민국(KR)
(56) 선행기술조사문헌
K.DAS. 외 1인. Order-disorder transformation of the body centered cubic phase in the Ti-Al-X (X=Ta, Nb or Mo) system. JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE. 38 (2003), pp 3995-4002.*
KR1020170136197 A*
JP3280020 B2
KR1020170124441 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

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

전체 청구항 수 : 총 12 항 심사관 : 구본승

(54) 발명의 명칭 **BCC 2상 복합구조 안정성이 우수한 내열 초합금 및 그 제조 방법**

(57) 요 약

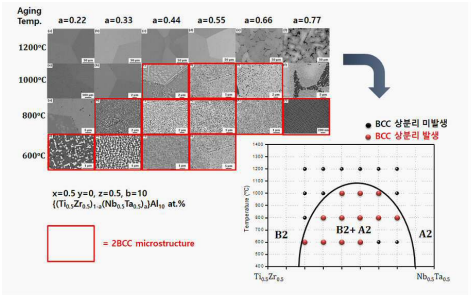
본 발명은 BCC 2상 복합구조 안정성이 우수한 내열 초합금 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

본 발명에 따른 합금은 아래의 구성으로 이루어진다.

4족 전이금속 Ti, Zr, Hf 중 하나 이상과 5족 전이금속 Nb, Ta 중 하나 이상 및 Al을 포함하여 BCC상의 구조를

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도6



가지며, 상기 BCC상은 불규칙 BCC상과 규칙 BCC상으로 이루어지며, 상기 규칙 BCC상은 상기 BCC상 중 4족 전이금속보다 5족 전이금속 함량이 많은 부분에 규칙 BCC상 형성 원소인 Al이 고용됨으로써 형성되는 BCC 2상 복합구조를 가지는 내열 초합금.

특히, 본 발명은 시효 처리하여 규칙 BCC상과 불규칙 BCC상으로 분리된 BCC 2상 복합구조를 형성시킬 때, 시효 조건을 아래 (수학식 1)로 표현되는 BCC상 용해도 갭의 꼭지점 온도(T_c)를 통해 정밀 제어하는 것이 가능한 것을 특징으로 하는 BCC 2상 복합구조를 가지는 내열 초합금을 제공한다.

(수학식 1)

$$Tc\ (K) = 881.4 + 331.7*x + 546.7*y + 893.0*x*z \quad (단,\ 0 \leq x \leq 1,\ 0 \leq y \leq 0.2,\ 0 \leq x+y \leq 1,\ 0 \leq z \leq 1)$$

(52) CPC특허분류
C22C 27/02 (2013.01)

(72) 발명자
김지영
서울특별시 관악구 관악로 1 서울대학교
오현석
서울특별시 관악구 관악로 1 서울대학교
윤국노
서울특별시 관악구 관악로 1 서울대학교

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415168997
과제번호	10076474
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	산업소재핵심기술개발사업
연구과제명	입방형 나노구조 고온내열 고엔트로피 초합금 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	서울대학교산학협력단
연구기간	2017.07.01 ~ 2021.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

4족 전이금속 Ti, Zr, Hf 중 적어도 하나 이상의 원소와, 5족 전이금속 Nb, Ta 중 적어도 하나 이상의 원소와, 그리고 Al을 포함하여 BCC상의 구조를 가지며,

$((Ti_{1-x-y}Zr_xHf_y)_{1-a}(Nb_{1-z}Ta_z)_a)_{100-b}Al_b$ ($0 \leq x < 1$, $0 \leq y \leq 0.2$, $0 \leq x+y \leq 1$, $0 \leq z \leq 1$, $0.4 \leq a \leq 0.7$, $5 \leq b \leq 20$ at.%)의 조성을 가지며,

상기 BCC상은 불규칙 BCC상과 규칙 BCC상으로 이루어지며,

상기 규칙 BCC상은, 상기 BCC상 중 5족 전이금속보다 4족 전이금속 함량이 많은 부분에 규칙 BCC상 형성 원소인 Al이 고용됨으로써 형성되는, BCC 2상 복합구조를 가지는 내열 초합금.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서,

(Nb, Ta)으로 구성된 원소군을, (Mo, W) 중 하나 이상의 원소가 10 at.% 이하로 치환하여 강도를 향상 시킨 것을 특징으로 하는, BCC 2상 복합구조를 가지는 내열 초합금.

청구항 4

제1항에 있어서,

(Cr, Si)으로 구성된 군에서 선택되는 하나 이상의 원소가 전체 합금 대비 5 at.% 이하로 첨가하여 산화 저항성을 향상 시킨 것을 특징으로 하는, BCC 2상 복합구조를 가지는 내열 초합금.

청구항 5

제1항에 있어서,

하기 (수학식 1)로 표현되는 BCC상 용해도 갭의 꼭지점 온도(T_c)를 가지는 것을 특징으로 하는 BCC 2상 복합구조를 가지는 내열 초합금.

(수학식 1)

$Tc\ (K) = 881.4 + 331.7*x + 546.7*y + 893.0*x*z$ (단, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 0.2$, $0 \leq x+y \leq 1$, $0 \leq z \leq 1$)

청구항 6

제5항에 있어서,

하기 (수학식 2)의 조성에 의해 형성되는 BCC상 용해도 갭의 꼭지점 온도(Tc)가 800 ℃ 이상이어서 BCC 복합상 초고온 안정성이 우수한 것을 특징으로 하는, BCC 2상 복합구조를 가지는 내열 초합금.

(수학식 2)

$((Ti_{1-x-y}Zr_xHf_y)_{1-a}(Nb_{1-z}Ta_z)_a)_{100-b}Al_b$ (단, $0.3 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 0.2$, $0 \leq x+y \leq 1$, $0.4 \leq z \leq 1$, $0.4 \leq a \leq 0.7$, $5 \leq b \leq 20$ at.%)

청구항 7

제5항에 있어서,

하기 (수학식 3)의 조성에 의해 형성되는 BCC상 용해도 갭의 꼭지점 온도(Tc)가 1000 ℃ 이상이어서 BCC 복합상 극초고온 안정성이 우수한 것을 특징으로 하는 BCC 2상 복합구조를 가지는 내열 초합금.

(수학식 3)

$((Ti_{1-x-y}Zr_xHf_y)_{1-a}(Nb_{1-z}Ta_z)_a)_{100-b}Al_b$ (단, $0.5 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 0.2$, $0 \leq x+y \leq 1$, $0.5 \leq z \leq 1$, $0.4 \leq a \leq 0.7$, $5 \leq b \leq 20$ at.%)

청구항 8

제5항에 있어서,

BCC 2상 복합구조가 스피노달 분해거동에 의해 규칙 BCC상과 불규칙 BCC상으로 분리되어 형성되는 것을 특징으로 하는 BCC 2상 복합구조를 가지는 내열 초합금.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 규칙 BCC상이 0.01 내지 100 ㎛의 평균 입자 크기를 가져, 석출상의 크기에 따라 강도와 연신 제어가 가능한 것을 특징으로 하는, BCC 2상 복합구조를 가지는 내열 초합금.

청구항 10

하기 식의 조성을 따르는 원료 물질을 준비하는 단계;

상기 원료 물질을 용해하여 합금을 제조하는 단계;

제조된 합금을 균질화 처리하여 BCC 단일상을 형성시키는 단계; 및

상기 단일상이 형성된 합금을 시효 처리하여 규칙 BCC상과 불규칙 BCC상으로 분리된 BCC 2상 복합구조를 형성시키는 단계를 가지는 것을 특징으로 하는 BCC 2상 복합구조를 가지는 내열 초합금을 제조하는 방법.

$((Ti_{1-x-y}Zr_xHf_y)_{1-a}(Nb_{1-z}Ta_z)_a)_{100-b}Al_b$ (단, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 0.2$, $0 \leq x+y \leq 1$, $0 \leq z \leq 1$, $0.4 \leq a \leq 0.7$, $5 \leq b \leq 20$ at.%)

청구항 11

제10항에 있어서,

원료 물질을 준비하는 단계에서 (Nb, Ta)으로 구성된 원소군을 (Mo, W) 중 하나 이상의 원소가 10 at.% 이하로 치환하여 강도를 향상 시킨 것을 특징으로 하는 BCC 2상 복합구조를 가지는 내열 초합금을 제조하는 방법.

청구항 12

제10항에 있어서,

원료물질을 준비하는 단계에서 (Cr, Si)으로 구성된 군에서 선택되는 하나 이상의 원소가 전체 합금 대비 5 at.% 이하로 첨가하여 산화 저항성을 향상 시킨 것을 특징으로 하는 BCC 2상 복합구조를 가지는 내열 초합금을 제조하는 방법.

청구항 13

청구항 10에 있어서,

상기 균질화 처리하는 단계가, 1300 ℃ 내지 1600 ℃ 범주의 열처리 온도에서 1 시간 내지 96시간 동안 균질화 처리하여 BCC 단일상을 형성시킨 후,

상기 시효 처리 하는 단계가, 600 ℃ 내지 1300 ℃ 범주의 열처리 온도에서 1 시간 내지 200 시간 동안 시효 처리하여 BCC 2상 복합구조를 형성시키는 것을 특징으로 하는, BCC 2상 복합구조를 가지는 내열 초합금을 제조하는 방법.

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 BCC 2상 복합구조 안정성이 우수한 내열 초합금 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 일반적으로 가스 터빈 블레이드와 같이 저온-고온 사이클 및 고압력의 복합 극한환경에서 사용되는 재료는 고온에서 우수한 기계적 특성을 요한다. 이러한 극한환경 소재로써 대표적으로 니켈기 초합금(Ni-based superalloy)이 고온에서의 항복강도가 뛰어난 특성으로 인하여 주로 사용된다. 이러한 니켈기 초합금은 규칙-불규칙 FCC가 결합된 구조를 가진다. 부연하면, 연성(ductility)이 뛰어난 FCC 고용체인 γ 상을 기지(matrix)로 하고 강도가 뛰어난 FCC $L1_2$ 규칙상(ordered FCC $L1_2$ phase)인 γ'($Ni_3(Al,Cr)$)을 석출물로 가지고 있어 우수한 기계적 성질을 가진다.

[0004] 하지만, 니켈기 초합금은 녹는점이 상대적으로 낮아 800℃ 이상의 온도에서 연화(softening)가 일어나기 때문에 기계적 성질이 급격히 열화되어 사용에 제한이 있다. 따라서 1000 ℃ 이상의 초고온에서도 안정적으로 활용 가능한 고온 구조재료의 개발이 필요하다.

[0005] 최근 4족 내지 6족의 전이금속으로 구성되고 체심입방 결정구조(body centered cubic crystal structure)를 가지는 내열 금속계 고엔트로피 합금(refractory high entropy alloy)이 800 ℃ 이상의 고온에서 기존에 사용되고 있는 초합금보다 우수한 고온 기계적 물성을 갖는 것으로 알려지면서 다양한 연구가 진행되고 있다.

[0006] 고엔트로피 합금이란 다수의 주요 원소에 의해 배열 엔트로피(configurational entropy)가 높게 구성된 합금을 의미한다. 최근 이러한 고엔트로피 합금 설계법을 바탕으로 니켈기 초합금에서 발견되는 나노 사이즈의 입방 구조의 석출물을 가지는 2상 복합구조(dual phase)를 구현한 내열 금속계 고엔트로피 초합금이 발표되었으며, 매우 우수한 상온 및 고온 강도로 차세대 초고온 구조 신소재로써 주목을 받고 있다.

[0007] 하지만 기존에 개발된 고엔트로피 초합금은 제조에 있어 잉곳(ingot) 제조 및 균질화 열처리(homogenization) 후 시효 처리(aging) 없이 연속 냉각 공정만으로 미세구조를 제어한다. 그러나, 이러한 연속 냉각 공정은 소재의 크기에 따라 냉각 속도가 달라지고 소재의 위치별 냉각 속도가 달라 수 cm 이상 큰 제품의 생산에는 적합하

지 않다. 따라서, 복합 미세구조를 정밀하게 제어하기 위해선 특정 온도에서 장시간 열처리를 진행하는 시효 처리를 통해 복합구조 제어가 가능한 신합금 조성 및 공정 개발이 필요하다. 하지만, 기존에 개발된 일부 합금에서 BCC 2상 복합구조가 600 ℃의 시효 처리에서는 나타나나 800 ℃의 시효 처리 시에는 나타나지 않는다는 것이 보고되었으며, 이는 BCC 2상 구조의 고온 상 안정성이 낮기 때문이다. 특히, 이러한 거동은 고온 환경에 노출시 소재의 물성이 변해 고온 소재로 사용할 수 없다는 것을 의미한다.

[0008] 이러한 내열 금속계 초내열 합금(refractory superalloy)의 시효 처리가 어려운 이유는, 합금을 구성하는 원소의 종류가 다양하고, 원소의 종류 및 함량에 따라 BCC 2상 복합구조의 상 안정성이 달라 시효 처리가 가능한 온도가 상이하게 다르고, 이를 제어하는 방법이 아직까지 명확하게 알려진 바가 없기 때문이다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0010] (비특허문헌 0001) Entropy (2016, Vol. 18, p 102)

(비특허문헌 0002) Materials and Design (2018, Vol. 139, pp. 498-511)

(비특허문헌 0003) Journal of Materials Research (2018, Vol. 33, pp, 3235-3246)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명은 전술한 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로서, BCC상 용해도 갭 꼭지점 온도 예측 기반으로 시효 처리를 통해 정밀하게 복합구조 제어가 가능하고, 600 ℃ 이상 1300 ℃ 이하의 고온에서도 BCC 2상이 열역학적으로 안정하게 존재하여, 특히 1000 ℃ 이상의 극초고온에서도 안정적으로 활용 가능한 다중 주요원소로 구성된 규칙-불규칙 BCC 2상 복합구조를 가지는 BCC 2상 복합구조 안정성이 우수한 내열 초합금 및 그 제조 방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0013] 상술한 과제를 해결하기 위하여 본 발명의 고온 BCC 2상 복합구조 안정성이 우수한 내열 초합금은 아래와 같은 구성으로 이루어진다.

[0014] 4족 전이금속 중 하나 이상과, 5족 전이금속 중 하나 이상, 그리고 Al을 포함하여 BCC상의 구조를 가지며,

[0015] 상기 BCC상은 불규칙 BCC상(disordered BCC phase)과 규칙 BCC상(ordered BCC phase)으로 이루어지며,

[0016] 상기 규칙 BCC상은, 상기 BCC상 중 4족 전이금속보다 5족 전이금속 함량이 많은 부분에 규칙 BCC상 형성 원소인 Al이 고용됨으로써 형성되는, BCC 2상 복합구조를 가지는 내열 초합금.

[0017] 상기 4족 전이금속은 Ti, Zr, Hf 중 어느 하나 이상이며, 상기 5족 전이금속은 Nb, Ta 중 어느 하나 이상인 것이 바람직하다.

[0018] 또한 본 발명의 합금은 구체적으로 아래와 같은 조성으로 이루어진다.

[0019] $((Ti_{1-x-y}Zr_xHf_y)_{1-a}(Nb_{1-z}Ta_z)_a)_{100-b}Al_b$ ($0 \le x < 1$, $0 \le y \le 0.2$, $0 \le x+y \le 1$, $0 \le z \le 1$, $0.4 \le a \le 0.7$, $5 \le b \le 20$ at.%)

[0020] 한편, 상기 규칙 BCC상은 상기 불규칙 BCC상으로부터 석출된 B2상 일 수 있다.

[0021] 본 발명의 내열 초합금은 Al을 포함하는 적어도 5개 이상의 다수의 주요 원소로 구성되며, $(Ti_{1-x-y}Zr_xHf_y)$-$(Nb_{1-z}Ta_z)$로 구성되는 의사 2원계 상태도(pseudo-binary phase diagram)의 BCC상 용해도 갭 (miscibility gap)의 꼭지점 근방의 조성을 가진다. 따라서 고온에서 상 안정성이 특히 우수하다.

[0022] 한편, 본 발명에서 용해도 갭의 최대온도(T_c)는 하기 (수학식 1)으로 예측될 수 있다.

수학식 1

[0023] $$T_c(K)=881.4+331.7\times x+546.7\times y+893.0\times x\times z(0\le x\le 1,0\le y\le 0.2,0\le x+y\le 1,0\le z\le 1)$$

[0024] 한편, 본 발명의 내열 초합금은 불규칙 BCC 상과 (Ti, Zr, Hf) 함량이 많은 규칙 BCC상의 BCC 2상 복합구조를 가진다.

[0025] 이때 규칙 BCC상은 (Ti, Zr, Hf) 함량이 많은 BCC 상에 Al이 고용됨으로써 형성되는 B2상인 것이 바람직하다.

[0026] 한편, 본 발명에서 규칙 BCC상 형성 원소는 알루미늄인 것이 바람직하다. 알루미늄은 5 내지 20 at.%로 첨가되어, 분리된 두 BCC상 중 (Ti, Zr, Hf) 함량이 많은 BCC상이 규칙 BCC상인 B2상으로 형성되게 한다.

[0027] 본 발명에 의한 BCC 2상 복합구조 안정성이 우수한 내열 초합금은 두 개의 BCC상이 동시에 포함된 미세구조를 가지며, 석출된 BCC상은 0.01 내지 100 ㎛의 평균 입자 크기를 가지는 것을 특징으로 한다.

[0028] 또한, 본 발명에 의한 BCC 2상 복합구조 안정성이 우수한 내열 초합금은 원자반경 차이에 의한 고용강화 효과로서, (Mo, W)으로 구성된 군에서 적어도 1 종 이상을 10 at.% 이하 첨가하여 강도를 더욱 향상시키는 것이 가능하다.

[0029] 또한, 본 발명에 의한 BCC 2상 복합구조 안정성이 우수한 내열 초합금은 구성원소 대비 산소와의 친화도가 현저히 큰 (Cr, Si)으로 구성된 군에서 적어도 1종 이상을 5 at.% 이하 첨가하여 내산화성을 더욱 향상시키는 것이 가능하다.

[0030] 한편 본 발명에 따른 BCC 2상 복합구조 안정성이 우수한 내열 초합금은 아래와 같은 단계로 제조된다.

[0031] $((Ti_{1-x-y}Zr_xHf_y)_{1-a}(Nb_{1-z}Ta_z)_a)_{100-b}Al_b$ ($0\le x<1$, $0<y\le 0.2$, $0\le x+y\le 1$, $0\le z\le 1$, $0.4\le a\le 0.7$, $5\le b\le 20$ at.%)의 조성을 가지는 원료물질을 준비하는 단계;

[0032] 상기 원료물질을 용해하여 합금을 제조하는 단계;

[0033] 제조된 합금을 균질화 처리하여 BCC 단일상을 형성시키는 단계; 및

[0034] 단일상이 형성된 합금을 시효 처리하여 BCC 2상 복합구조를 형성시키는 단계.

[0035] 이때 상기 균질화 처리하는 단계는 1300 ℃ 내지 1600 ℃ 범주의 열처리 온도에서 1 시간 내지 96 시간 동안 열처리 한 후 퀜칭(quenching) 처리를 하는 것이 바람직하다. 이에 의해 BCC 단일상의 미세구조를 얻을 수 있다.

[0036] 또한 시효 처리 단계에서 제조된 합금의 용해도 갭 최대온도(T_c)를 상기 (수학식 1)을 기반으로 예측함을 기반으로 600 ℃ 내지 1300 ℃ 범주의 열처리 온도에서 1 시간 내지 200 시간 동안 열처리를 행함을 통해 단일상 BCC가 두 개의 BCC 상으로 분리가 일어난다. 이를 통해 본 발명의 BCC 2상 복합구조를 얻을 수 있다.

발명의 효과

[0038] 본 발명에 의한 BCC 2상 복합구조 안정성이 우수한 내열 초합금은 BCC 2상 복합구조를 가지기 때문에 석출 강화(precipitation hardening) 효과에 의해 상온 뿐 아니라 고온에서도 우수한 강도가 유지된다. 또한, 상대적으로 높은 BCC상 용해도 갭의 꼭지점 온도 (T_c)를 가져 기계적 특성의 온도 항상성이 유지된다.

[0039] 또한 본 발명의 합금은 BCC상 용해도 갭의 꼭지점 온도 (T_c)를 예측함을 기반으로 600 ℃ 이상 1300 ℃ 이하의 고온에서 맞춤형 시효 처리를 통해 BCC 2상 복합구조를 형성시킬 수 있다.

[0040] 본 발명은 가스 터빈 블레이드와 같이 저온-고온 사이클 및 고압력이 동반된 복합 극한환경에서 사용되는 부품의 장수명화 및 효율을 극대화 할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0042] 도 1은 본 발명의 $(Ti_{1-x-y}Zr_xHf_y)$-$(Nb_{1-z}Ta_z)$ 의사 2원계 상태도 (pseudo-binary phase diagram)의 모식도이다.

도 2는 열역학 계산(CALPHAD)으로 작도한 $(Ti_{1-x-y}Zr_xHf_y)$-$(Nb_{1-z}Ta_z)$로 구성되는 의사 2원계 상태도의 BCC상 용해도 갭 꼭지점에서 니오븀과 탄탈륨 함량 (X_{Tc})을 z에 따라 나타낸 도식이다.

도 3은 (a) 실시예 1에 의한 BCC 2상 복합구조 안정성이 우수한 내열 초합금의 투과전자현미경(TEM) 이미지 및 (b) 실시예 2, (c) 실시예 3, (d) 실시예 4, (e) 실시예 5 및 (f) 실시예 6에 의한 BCC 2상 복합구조 안정성이 우수한 내열 초합금의 주사전자현미경(SEM) 이미지이다.

도 4는 (a) 비교예 1, (b) 비교예 2, (c) 비교예 3 및 (d) 비교예 4에 의한 합금의 주사전자현미경(SEM) 이미지이다.

도 5는 실시예 1에 의한 BCC 2상 복합구조 안정성이 우수한 내열 초합금의 APT (Atom Probe Tomography, 원자 프로브 단층 촬영) 분석 결과이다.

도 6는 본 발명에 의한 x=0.5, y=0, z=0.5, b=10 at.%로 구성한 $((Ti_{0.5}Zr_{0.5})_{1-a}(Nb_{0.5}Ta_{0.5})_a)_{90}Al_{10}$ 합금 시스템의 의사 2원계 상태도에서, a 값과 시효 처리 온도에 따른 초합금 미세구조 및 그에 따른 용해도 갭 모식도이다.

도 7의 (a), (b)는 각각 실시예 12 및 실시예 13에 의한 합금의 주사전자현미경(SEM) 이미지이고, (c), (d)는 각각 실시예 12, 실시예 13에 의한 합금의 상온 압축시험 결과를 나타내는 그래프이다.

도 8은 실시예 13과 상용합금인 Inconel 625의 상온 및 고온 (800 ℃와 1000 ℃)에서의 항복강도를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0043] 아래에서는 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.

[0045] 본 발명의 합금 제조를 위해서는 먼저 주기율표의 내열 원소들 중 다수의 주요 원소가 혼합 엔탈피(enthalpy of mixing) 관계를 통해 용해도 갭을 형성할 수 있도록 의사 2원계 상태도(pseudo-binary phase diagram)를 구성한다. 그리고 구성된 용해도 갭의 꼭지점 근방의 고온 상분리 가능 합금에 Al을 5 내지 20 at.%로 첨가하여 하나의 BCC상을 BCC 규칙상인 B2상으로 상변태 시킴으로써 구현 가능하다. 이렇게 합금을 구성할 경우, BCC상 용해도 갭에서 내열 금속 원소의 조합에 따른 용해도 갭의 꼭지점 온도를 예측할 수 있다는 장점이 있으며, B2상 내 규칙 격자(ordered lattice)의 강한 원자간 결합에 의해 합금이 우수한 강도를 보인다.

[0046] 본 발명의 초합금을 구성하는 원소 중 4족 원소인 Ti, Zr, Hf과 5족 원소인 Nb, Ta은 서로 간에 양의 혼합 엔탈피 관계를 가지는 것이 알려져 있다. 특히 Zr-Ta 2 원계 합금에는 BCC상이 두 가지 BCC상으로 분리되는 BCC상 용해도 갭이 상태도 내에 존재한다. 문헌에 보고된 내열 초합금의 대부분이 잉곳 제조 및 균질화 처리 후 냉각 공정을 통해 BCC 2상 복합구조를 형성시켰는데, 이러한 2상 구조는 냉각 과정에서 BCC 용해도 갭을 통과하면서 발생한 것이다. 하지만, 600 ℃ 이상의 고온에서 시효 처리 후에 BCC 2상 복합구조가 형성되지 않는 것은 해당 합금 조성에서 BCC 용해도 갭이 600 ℃ 이하에 위치한다는 것을 의미한다.

[0047] 본 연구에서는 양의 혼합 엔탈피 관계를 가지는 4족 전이 금속 원소와 5족 전이 금속 원소를 그룹화하여 $(Ti_{1-x-y}Zr_xHf_y)$-$(Nb_{1-z}Ta_z)$로 구성되는 의사 2원계 상태도를 구성하였다. 그리고 열역학 계산을 통해 의사 2원계 상태도의 BCC상 용해도 갭의 꼭지점의 위치(도 1의 X_{Tc} 및 T_c)를 계산하였다. 본 연구에서는 $(Ti_{1-x-y}Zr_xHf_y)$-$(Nb_{1-z}Ta_z)$로 구성되는 의사 2원계 상태도를 구성하고, 약 150 개의 다양한 x, y, z 조합에 대해 Thermo-Calc 소프트웨어의 TCHEA3 데이터베이스를 사용하여 의사 2원계 상태도를 계산한 후, BCC 용해도 갭의 꼭지점의 위치(X_{Tc}, T_c)를 계산하였다. 본 발명에서 별도의 설명이 없다면, 열역학 계산은 상기한 조건과 같은 조건으로 수행된 것이다.

[0048] 도 1은 본 발명의 $(Ti_{1-x-y}Zr_xHf_y)$-$(Nb_{1-z}Ta_z)$ 의사 2원계 상태도의 모식도이다. BCC 용해도 갭의 꼭지점 조성(X_{Tc})을 가지는 합금과 꼭지점과 떨어진 곳에 위치한 조성(X_a)을 가지는 합금을 비교할 때, 꼭지점에서의 조성은

BCC 2상이 열역학적으로 안정하게 존재하는 온도가 상대적으로 높다는 장점이 있다. ($T_c > T_a$) 또한, 특정 온도 T 에서 시효 처리를 할 때, 두 BCC상 BCC#1과 BCC#2의 평형 분율은 지렛대 원리(Lever rule)에 의해 L_2와 L_1의 비율로 나타난다. X_a 조성의 경우 온도가 증가함에 따라 L_1의 길이가 L_2에 비해 줄어들어서 BCC#1의 평형 분율이 증가하게 된다. 이는 합금이 온도에 따라 두 BCC 상의 분율이 크게 변할 수 있다는 것을 의미한다. 이와 반대로 용해도 갭의 꼭지점 조성 X_{TC}을 가지는 합금은 용해도 갭의 중앙에 위치하기 때문에 온도에 따라 상분율의 변화가 크지 않아 온도에 따른 미세구조의 변화가 상대적으로 작다는 것을 의미한다.

[0049] 도 2는 상평형 계산으로 구한 $(Ti_{1-x-y}Zr_xHf_y)$-$(Nb_{1-z}Ta_z)$로 구성되는 의사 2원계 상태도의 BCC상 용해도 갭의 꼭지점에서 $(Nb_{1-z}Ta_z)$ 분율 X_{Tc}을 z에 따라 나타낸 그래프이다. 합금 원소를 2개 혹은 3개 사용하여 2원계 혹은 3원계 합금을 구성할 때는 X_{Tc}가 0.35 내지 0.7 사이에 넓게 분산되어 그 경향성을 예측할 수 없다. 이와 달리 합금 원소를 4개 이상 사용하여 4원계 합금이나 5원계 합금을 구성할 때, X_{Tc}가 0.5 내지 0.6에 위치한다는 것을 알 수 있다. 이 때문에, $(Ti_{1-x-y}Zr_xHf_y)_{1-a}(Nb_{1-z}Ta_z)_a$ 합금계에서 구성 원소를 4 가지 이상이 되도록 하고 a를 $0.4 \le a \le 0.7$ 범주로 하는 경우, 고온 상분리 합금 조성을 용해도 갭의 꼭지점 근처 조성이 되도록 구성할 수 있으며, 이를 통해 상기에서 설명한 바와 같이 합금의 고온 상 안정성을 증가시킬 수 있다.

[0050] 본 발명의 $(Ti_{1-x-y}Zr_xHf_y)$-$(Nb_{1-z}Ta_z)$ 의사 2원계 상태도의 용해도 갭의 꼭지점의 온도 T_c는 하기 식으로 표현될 수 있다. 하기 식은 상기에서 계산된 x, y, z 조합에 따른 T_c 값을 다중회귀모형으로 얻은 회귀식이며, 회귀 분석에서의 결정 계수 R^2 값은 약 0.97로 높아 신뢰할 수 있다.

[0051] T_c (K) = 881.4 + 331.7*x + 546.7*y + 893.0*x*z

[0052] x, y, z 함량이 많을수록 T_c가 증가하여 상 안정성은 증가하나, Zr(6.5 g/cm^3), Hf(13.1 g/cm^3), Ta(16.6 g/cm^3)은 Ti(4.5 g/cm^3), Nb(8.6 g/cm^3)에 비해 밀도가 높아 합금 비강도를 감소시킨다. 따라서, 성분 원소를 조절하여, 사용하고자 하는 온도에서 BCC 2상 복합구조를 유지하면서도 밀도를 낮게 구성하는 것이 바람직하며, 사용할 온도에 따라 상기 식을 활용하여 합금의 BCC상 용해도 갭의 꼭지점 온도인 T_c를 제어 할 수 있다.

[0053] 본 발명에 의한 $(Ti_{1-x-y}Zr_xHf_y)$-$(Nb_{1-z}Ta_z)$ 의사 2원계 상태도에서 x, z를 0을 초과하여 구성할 경우, 600 ℃ 이상의 용해도 갭의 꼭지점(T_c)값을 가져 고온 안정성을 확보할 수 있으며, x는 0.3 이상, z는 0.4 이상으로 구성할 경우, 용해도 갭의 T_c가 800 ℃ 이상의 값을 가져 초고온 안정성 확보가 가능하다.

[0054] 따라서, 본 발명에서는, 하기 (수학식 2)의 조성에 의해 형성되는 BCC상 용해도 갭(miscibility gap)의 꼭지점 온도(T_c)가 800 ℃ 이상이어서 BCC 복합상 초고온 안정성이 우수한 것을 특징으로 하는, BCC 2상 복합구조를 가지는 내열 초합금을 제공할 수 있다.

수학식 2

[0055] $$((Ti_{1-x-y}Zr_xHf_y)_{1-a}(Nb_{1-z}Ta_z)_a)_{100-b}Al_b \text{(단, } 0.3 \le x \le 1, 0 \le y \le 0.2, 0 \le x+y \le 1, 0.4 \le z \le 1, 0.4 \le a \le 0.7, 5 \le b \le 20 at.\%)$$

[0056] 또한 본 발명의 합금은 x는 0.5 이상, z는 0.5 이상으로 구성할 경우, 용해도 갭의 T_c가 1000 ℃ 이상의 값을 가져 극초고온 안정성 확보가 가능하다.

[0057] 따라서, 본 발명에서는 하기 (수학식 3)의 조성에 의해 형성되는 BCC상 용해도 갭의 꼭지점 온도(T_c)가 1000 ℃ 이상이어서 BCC 복합상 초고온 안정성이 우수한 것을 특징으로 하는 BCC 2상 복합구조를 가지는 내열 초합금을 제공할 수 있다.

수학식 3

[0058] $((Ti_{1-x-y}Zr_xHf_y)_{1-a}(Nb_{1-z}Ta_z)_a)_{100-b}Al_b$(단,$0.5\le x\le 1, 0\le y\le 0.2, 0\le x+y\le 1, 0.5\le z\le 1, 0.4\le a\le 0.7, 5\le b\le 20 at.\%$)

[0059] 이 때, 고온 안정성 내지 극초고온 안정성이란 합금이 용해도 갭의 꼭지점 이하의 온도에 노출되어 본 발명의 BCC 2상 복합구조의 상변화가 발생하지 않는다는 것을 의미한다. 이때, 순수한 Hf는 밀도가 다른 원소에 비해 상대적으로 높고 (13.1 g/cm^3), 2015 K의 높은 온도까지 HCP 상이 열역학적으로 안정하기 때문에, (Ti, Zr, Hf) 원소군에서의 Hf 함량을 결정하는 y 값의 경우, 0.2 이하의 값을 가지는 것이 바람직하다. 위와 같이 합금조성을 한정할 때 4원계 혹은 5원계 합금계을 구성할 수 있어 상기에서 설명한 바와 같이 용해도 갭의 꼭지점에서 ($Nb_{1-z}Ta_z$) 분율(X_{Tc})이 0.5 내지 0.6에 위치하게 할 수 있다.

[0060] 상기 설명에 의한 본 발명은 $(Ti_{1-x-y}Zr_xHf_y)_{1-a}(Nb_{1-z}Ta_z)_a$의 화학식을 가지는 합금에 Al을 전체 합금 구성에서 5 내지 20 at.%의 몰분율로 첨가하여, $((Ti_{1-x-y}Zr_xHf_y)_{1-a}(Nb_{1-z}Ta_z)_{a100-b}Al_b$ ($0\le x\le 1$, $0\le y\le 0.2$, $0<x+y\le 1$, $0\le z\le 1$, $0.4\le a\le 0.7$, $5\le b\le 20$ at.%)의 화학식을 가지는 BCC 2상 복합구조 안정성이 우수한 내열 초합금을 구성할 수 있다.

[0061] Al은 (Ti, Zr, Hf) 함량이 많은 BCC상에 선택적으로 고용되어 규칙 BCC상인 B2상을 형성함으로써, 합금의 미세구조를 불규칙 BCC상과 규칙 B2상으로 구성된 BCC 2상 복합구조로 변화시킨다. 이는 Al이 전이 금속과 공유결합성이 강한 결합을 하는 성질 때문이며, 이렇게 형성된 B2상은 그 원자 결합 특성에 의해 더욱 높은 강도를 가지게 된다.

[0062] 단, Al 함량을 20 at.%를 초과하여 구성할 경우 BCC상 이외에 다른 금속간화합물이 부피 분율 30 % 이상으로 과량 석출되어 바람직하지 않다.

[0063] 또한 Al을 5 at.% 보다 작게 첨가할 경우 B2상을 형성하는 효과가 나타나지 않는다. 따라서 Al은 전체 합금 구성 분율에서 5 내지 20 at.%로 구성하는 것이 바람직하다.

[0064] Mo와 W은 Zr, Hf과 음의 혼합 엔탈피를 가지기 때문에 용해도 갭에는 큰 영향을 주지 않으나, Nb 혹은 Ta와 전율 고용체(complete solid solution)를 형성하고 합금의 강도를 향상시키는 원소로 알려져 있어, (Nb, Ta)으로 구성된 합금군을 10 at.% 이하로 치환함으로써 합금의 강도를 향상시킬 수 있다. 단, 10 at.%을 초과하여 첨가할 경우 취성(brittleness)을 나타내는 다른 금속간화합물을 형성하기 때문에 10 at.% 이하로 첨가함이 바람직하다.

[0065] 또한, 본 발명에 의한 합금의 구성 원소에 비해 산소와의 친화도가 현저히 큰 (Cr, Si)으로 구성된 군에서 1종 이상을 전체 조성 대비 5 at.% 이하로 첨가하여 내산화성을 더욱 향상시킬 수 있다. 단, (Cr, Si)의 함량이 5 at.%를 초과하는 경우에는 취성 파괴를 유발하는 추가적인 금속간 화합물을 다량 형성하므로 바람직하지 않다.

[0066] 본 발명에 따른 합금을 제조하는 방법은, 원료물질을 $(Ti_{1-x-y}Zr_xHf_y)_{1-a}(Nb_{1-z}Ta_z)_{a100-b}Al_b$ 몰분율로 준비하는 단계, 상기 원료물질을 용해하여 합금을 제조하는 단계, 및 후속 열처리 공정을 통해 미세구조를 제어하는 단계를 포함하여 이루어진다.

[0067] 본 발명에서 후속 열처리 단계는 아래와 같은 두 단계를 포함한다. 첫 번째로 BCC 단일상이 열역학적 평형상으로 존재하는 1300 ℃ 내지 1600 ℃에서 1 시간 내지 96 시간 동안 균질화 처리 후 퀜칭하여 BCC 단일상의 미세구조를 얻는 단계이다. 균질화 처리 시간이 1 시간 이내인 경우 BCC 단일상 내 조성 편차를 완벽하게 균질화 할 수 없으며, 96 시간 이상이 되는 경우는 결정립 조대화를 통해 후속 시효 처리시 제 2상 석출거동이 지연되어 바람직하지 않다.

[0068] 두 번째는 600 ℃ 내지 1300 ℃에서 1 시간 내지 200 시간 동안 시효 처리를 하는 단계이다. 이 때 시효 처리 후에는 퀜칭하는 것이 바람직하다. 시효 처리 단계에서 단일상 BCC는 두 개의 BCC상으로 분리가 일어나며, BCC 2상 복합구조를 얻을 수 있다. 시효 처리 시간이 1 시간 이내로 되는 경우 석출상이 준안정 상태로 석출되는 문제가 있고, 200 시간 이상이 되는 경우는 석출상이 100 μm 이상으로 조대화 되거나 추가상의 석출을 통해 열화가 발생하여 바람직하지 않다. 특히, 본 발명의 합금들에 대해 시효 처리를 하는 온도는 합금의 구성에 따라 하기 식으로 표현되는 T_c 이하의 온도에서 수행할 수 있다.

[0069] T_c (K) = 881.4 + 331.7*x + 546.7*y + 893.0*x*z ($0 \le x \le 1$, $0 \le y \le 0.2$, $0 < x+y \le 1$, $0 \le z \le 1$)

[0070] 이러한 과정을 통해 본 발명에 따른 BCC 2상 복합구조 고온 안정성이 우수한 내열 초합금의 미세구조를 특성 맞춤형으로 제어할 수 있다.

[0071] 표 1은 $(Ti_{1-x-y}Zr_xHf_y)_{1-a}(Nb_{1-z}Ta_z)_{a100-b}Al_b$의 화학식을 가지는 실시예 1 내지 11 및 비교예 1 내지 6의 합금에서 시효 공정에 따른 미세구조를 나타낸다. 이때, 하기 표의 IM은 금속간화합물을 의미한다.

표 1

[0073]

	x	y	z	a	b	추가 원소	시효 처리 조건	미세구조
실시예1	0.5	0	0.5	0.55	5	-	600℃ 24 시간	BCC + B2
실시예2	0.5	0	0.5	0.55	5	-	800℃ 24 시간	BCC + B2
실시예3	0.5	0	0.5	0.55	5	-	1000℃ 24 시간	BCC + B2
실시예4	0.5	0	0.5	0.4	10	-	800℃ 24 시간	BCC + B2
실시예5	0.5	0	0.5	0.7	10	-	800℃ 24 시간	BCC + B2
실시예6	0.4	0.1	0.5	0.55	20	-	800℃ 24 시간	BCC + B2
실시예7	0.5	0.2	0.7	0.55	10	-	800℃ 24 시간	BCC + B2
실시예8	0.5	0	0.5	0.6	10	Cr 5 at.%	800℃ 24 시간	BCC + B2
실시예9	0.5	0	0.5	0.6	10	Si 5 at.%	800℃ 24 시간	BCC + B2
실시예10	0.5	0	0.5	0.6	10	Mo 10 at.%	800℃ 24 시간	BCC + B2
실시예11	0.5	0	0.5	0.6	10	W 10 at.%	800℃ 24 시간	BCC + B2
실시예12	0.5	0	0.5	0.55	10		600℃ 120 시간	BCC + B2
실시예13	0.5	0	0.5	0.55	10		600℃ 24 시간	BCC + B2
비교예1	0.5	0	0.5	0.5	0	-	800℃ 24 시간	BCC + BCC
비교예2	0.3	0.2	0.5	0.3	0	-	800℃ 24 시간	BCC 단일상
비교예3	0	0.5	0.5	0.3	10	-	800℃ 24 시간	BCC 단일상
비교예4	0.3	0.2	0.6	0.6	30	-	1000℃ 24 시간	BCC+다수 IM

[0075] 도 3은 (a)실시예 1에 의한 합금의 투과전자현미경 이미지, (b)실시예 2, (c)실시예 3, (d)실시예 4, (e)실시예 5 및 (f)실시예 6에 의한 합금의 주사전자현미경 이미지이다. 모든 이미지에서 밝은 대비를 가지는 상은 불규칙 BCC상, 어두운 대비를 가지는 상은 규칙 BCC 구조인 B2 상이다. 실시예 1의 경우 600 ℃의 상대적으로 낮은 시효 처리 온도에 의해 평균 10 내지 20 nm 수준의 입방 구조(Cube structure) BCC 석출물이 형성되었으며, 투과전자현미경 회절 패턴(diffraction pattern)으로 부터 불규칙 BCC상(A2)과 규칙 BCC상(B2)이 공존한다는 것을 알 수 있다. 이를 통해 불규칙 BCC상과 규칙 BCC상인 B2상이 공존하는 BCC 2상 복합구조를 가지는 것을 알 수 있다.

[0076] 본 발명에 의한 합금은 구성과 시효 처리 공정에 따라 실시예 1 내지 실시예 3 및 실시예 6과 같이 불규칙 BCC상 혹은 규칙 B2상이 석출물 형태로 존재하거나, 실시예 4 및 실시예 5와 같이 스피노달 분해(spinodal decomposition)에 의한 두 상이 얽혀있는 구조(interconnected structure)를 가지는 것이 특징이다.

[0077] 이러한 미세구조적 경향은 본 발명의 실시예 7 내지 실시예 11에서도 동일하게 나타난다. 도 4는 (a)비교예 1, (b)비교예 2, (c)비교예 3 및 (d)비교예 4에 의한 합금의 주사전자현미경 (SEM) 이미지이다. 비교예 1의 경우, 상기에서 설명한 바와 같이 BCC상 용해도 갭에 의한 두 BCC상의 분리가 발생하였으나, Al을 첨가하지 않아 두 상 모두 불규칙 BCC 구조를 가져 높은 강도를 나타내지 못했다.

[0078] 비교예 2 및 비교예 3은 낮은 (Nb, Ta) 함량에 의해 BCC 용해도 갭의 꼭지점에서 상당히 떨어진 곳에 조성이 위치하게 되어, 결과적으로 시효 처리 온도인 800 ℃가 용해도 갭보다 높은 곳에 위치하게 되어 BCC 2상 복합구조를 형성하지 못하고 BCC 단일상 구조가 형성된다.

[0079] 비교예 4의 경우 30 at.%로 높은 Al 함량에 의해 BCC 기지 내 취성을 유발하는 다량의 금속간화합물을 석출하게 되어 구조 재료로서 바람직하지 않다.

[0080] 도 5는 실시예 1에 의한 BCC 2상 복합구조 안정성이 우수한 내열 초합금의 APT 분석 결과이다. 상기에서 설명한 바와 같이 분리된 (Ti, Zr) 상으로 Al이 선택적으로 고용된 것을 알 수 있으며, 이는 규칙 BCC상인 B2상이다. Ti, Zr, Al의 함량이 높은 B2상은 서로 연결되어 연속적인 형태를 지니며, 이를 통해 실시예 1에 의한 BCC 2상 복합구조 안정성이 우수한 내열 초합금은 불규칙 BCC상을 Cube 모양의 나노 석출물로, 규칙 BCC상인 B2상을 기

지로 가지는 것을 알 수 있다.

[0081] 도 6은 본 발명에 의한 x=0.5, y=0, z=0.5, b=10 at.%로 구성한 $((Ti_{0.5}Zr_{0.5})_{1-a}(Nb_{0.5}Ta_{0.5})_a)_{90}Al_{10}$ 합금 시스템의 의사 2원계 상태도에서, a 값과 시효 처리 온도에 따른 합금의 미세구조 및 그에 따른 용해도 갭에 대한 모식도이다. 도 6에 나타낸 각 조성 및 시효 처리 온도에 따른 미세구조를 분석하여 BCC상 분리 유무를 구분하여, 상기 조성으로 구성한 합금 시스템의 의사 2원계 상태도에 나타냄으로써, 의사 2원계 상태도 내에 위치하는 용해도 갭의 위치를 도 6과 같이 작도할 수 있다. x=0.5, y=0, z=0.5, b=10 at.%에 의한 $((Ti_{0.5}Zr_{0.5})_{1-a}(Nb_{0.5}Ta_{0.5})_a)_{90}Al_{10}$ 합금 시스템의 의사 2원계 상태도는 상기의 식에 의해 예측된 용해도 갭 꼭지점 (T_c) 값이 1270.5 K (약 1000 ℃)이며, 이를 실제 실험 결과를 통해 작도한 용해도 갭과 비교해 볼 때 유사한 값을 가진다는 것을 알 수 있다. 또한, 본 발명에 의한, 0.5 내지 0.6에 위치하는 X_{Tc} 근방의 조성 ($0.4 \leq a \leq 0.7$)에 포함되는 a=0.44, 0.55, 0.66 조성의 합금에서 1000 ℃ 의 높은 시효 처리 온도에까지 BCC 2상 구조가 안정되는 것을 알 수 있다.

[0082] 본 발명에 의한 BCC 2상 복합구조 안정성이 우수한 내열 초합금은 두 개의 BCC상이 동시에 포함된 미세구조를 가지며, 석출된 BCC 상은 0.01 내지 100 ㎛의 평균 입자 크기를 가지는 것을 특징으로 한다. 석출된 BCC 상의 크기가 0.01 ㎛ 미만인 경우 크랙 전파를 지연하기에 적합하지 않아 석출에 의한 강도 향상이 크지 않으며, 반면 석출된 BCC 상의 크기가 100 ㎛ 이상인 경우 석출된 입자 크기 조대화로 인해 취성파괴 경향이 있어 바람직하지 않다.

[0083] 도 7의 (a), (b)는 각각 실시예 12 및 실시예 13에 의한 합금의 주사전자현미경(SEM) 이미지이고, (c), (d)는 각각 실시예 12, 실시예 13에 의한 합금의 상온 압축시험 결과를 나타내는 그래프이다. 실시예 12와 실시예 13은 동일한 시효 처리 온도 (600 ℃)에서 시효 처리 시간 차이(120 시간 및 24 시간)에 따른 석출물 크기 차이를 보여준다.

[0084] 실시예 12와 같이 0.1 ㎛ 이상의 평균 입자 크기를 가지도록 하는 경우, 도 7의 (c)에서 알 수 있는 바와 같이 상대적으로 우수한 연신 특성을 얻을 수 있다.

[0085] 또한, 실시예 13과 같이 0.1 ㎛ 이하의 평균 입자 크기를 가지도록 하는 경우, 도 7의 (d)에서 알 수 있는 바와 같이 상대적으로 높은 강도를 얻을 수 있다.

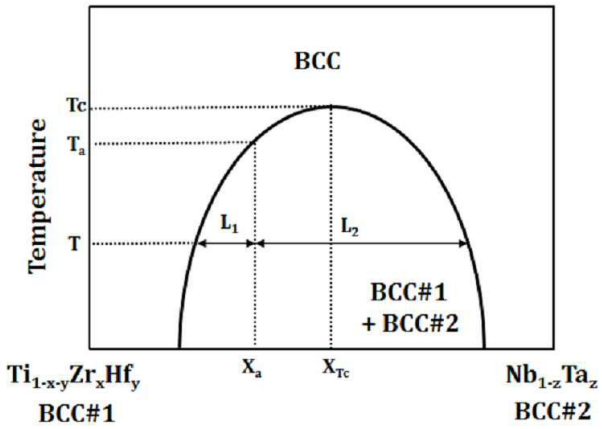
[0086] 이와 같이, 본 발명의 합금은 시효 처리의 방법에 따라 석출된 BCC상 입자 크기를 제어하여 강도와 연신 특성을 맞춤형으로 조절할 수 있다.

[0087] 도 8은 실시예 13과 상용합금인 Inconel 625의 상온 및 고온 (800 ℃와 1000 ℃)에서의 항복강도를 나타내는 그래프이다. 도면에 나타난 바와 같이, 본 발명의 대표적 실시예인 실시예 13과 같이 구성된 합금의 경우, 기존의 대표적 고온 소재인 Inconel 625와 비교하여, 상온 뿐 아니라 800 ℃ 이상의 고온에서도 더 우수한 기계적 특성을 나타낸다. 이는 본 발명에 의해 제조된 합금이 기존의 상용 고온소재보다 우수한 상온 및 고온 기계적 특성을 가질 수 있음을 의미한다.

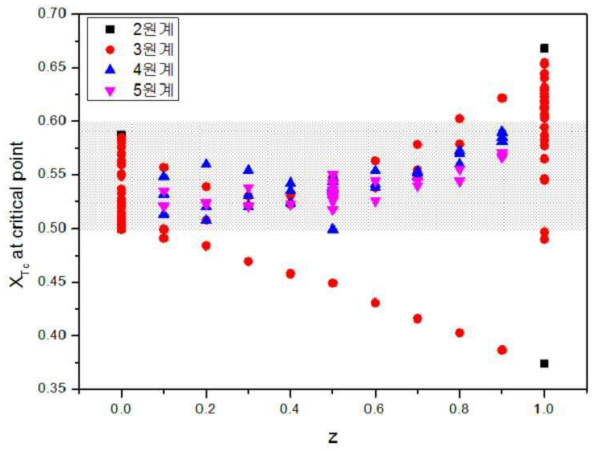
[0089] 이상 본 발명을 바람직한 실시예를 통하여 설명하였는데, 상술한 실시예는 본 발명의 기술적 사상을 예시적으로 설명한 것에 불과하며, 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 다양한 변화가 가능함은 이 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이해할 수 있을 것이다. 따라서 본 발명의 보호범위는 특정 실시예가 아니라 특허 청구 범위에 기재된 사항에 의해 해석되어야 하며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술적 사상도 본 발명의 권리범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

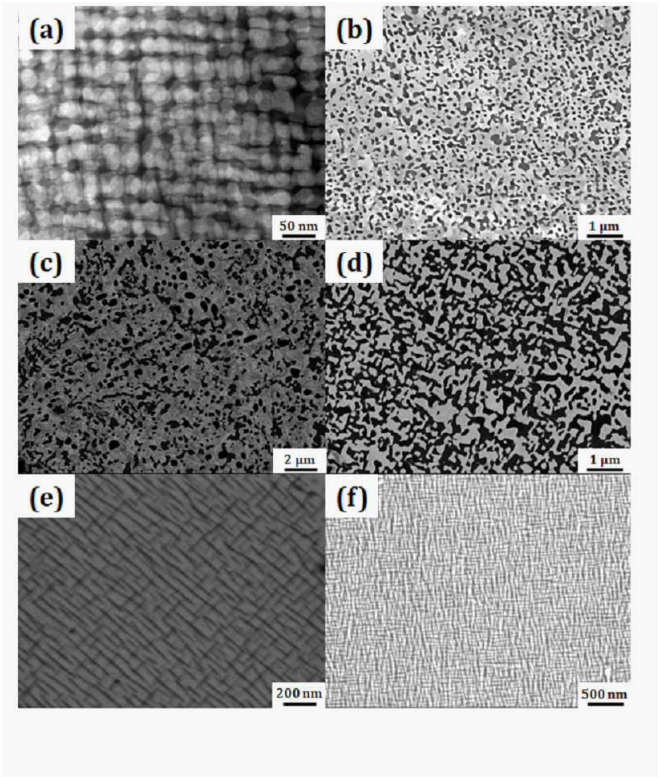
도면1


BCC
Tc
Ta
T
Temperature
L1
L2
BCC#1
+ BCC#2
Ti1-x-yZrxHfy
BCC#1
Xa
XTc
Nb1-zTaz
BCC#2

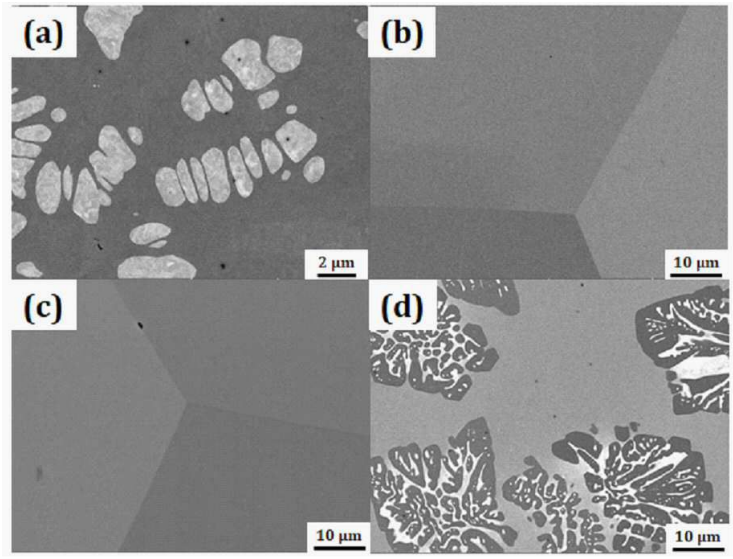
도면2


2원계
3원계
4원계
5원계
XTc at critical point
z
0.70
0.65
0.60
0.55
0.50
0.45
0.40
0.35
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0

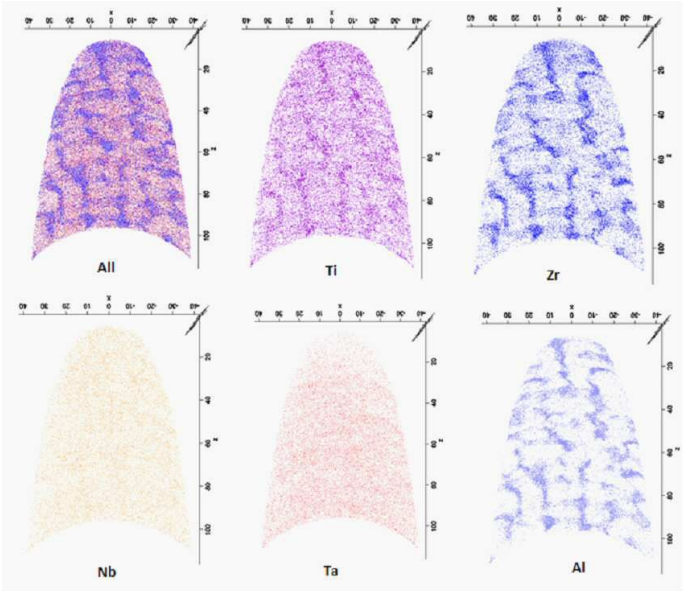
도면3



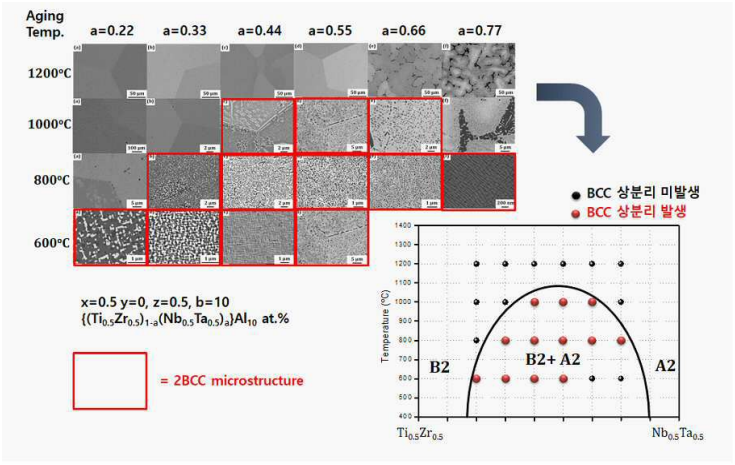
도면4



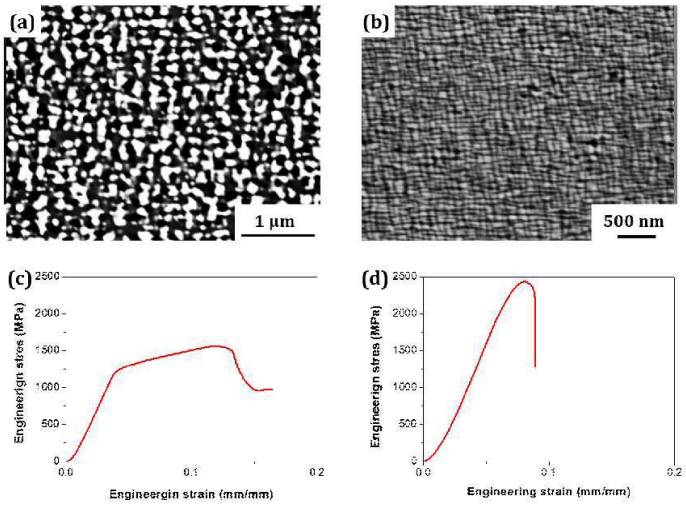
도면5



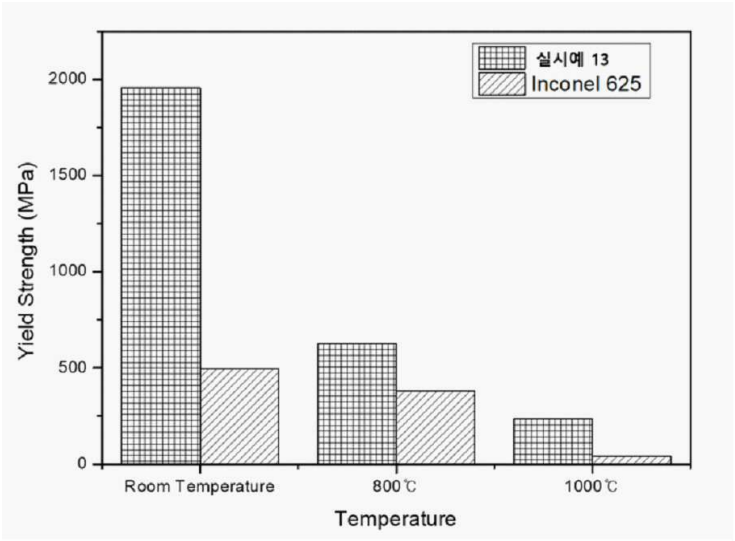
도면6


Aging Temp.
a=0.22
a=0.33
a=0.44
a=0.55
a=0.66
a=0.77
1200°C
1000°C
800°C
600°C
BCC 상분리 미발생
BCC 상분리 발생
x=0.5 y=0, z=0.5, b=10
{(Ti0.5Zr0.5)1-a(Nb0.5Ta0.5)a}Al10 at.%
= 2BCC microstructure
Temperature (°C)
B2
B2+ A2
A2
Ti0.5Zr0.5
Nb0.5Ta0.5

도면7


(a)
1 μm
(b)
500 nm
(c)
Engineerign stress (MPa)
Engineergin strain (mm/mm)
(d)
Engineerign stres (MPa)
Engineering strain (mm/mm)

도면8


실시예 13
Inconel 625
Yield Strength (MPa)
2000
1500
1000
500
0
Room Temperature
800℃
1000℃
Temperature