(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년12월13일
(11) 등록번호 10-2477415
(24) 등록일자 2022년12월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C22C 30/00 (2006.01) *B22F 3/12* (2006.01)
B22F 9/04 (2006.01) *C22C 1/04* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C22C 30/00 (2021.01)
B22F 3/12 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0005091
(22) 출원일자 2021년01월14일
심사청구일자 2021년01월14일
(65) 공개번호 10-2022-0102766
(43) 공개일자 2022년07월21일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020170123968 A*
KR1020170124441 A*
KR1020200025803 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
국방과학연구소
대전광역시 유성구 북유성대로488번길 160 (수남동)
(72) 발명자
박은수
서울특별시 관악구 관악로 1
이진규
충청남도 천안시 서북구 천안대로 1223-24
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인(유한) 대아

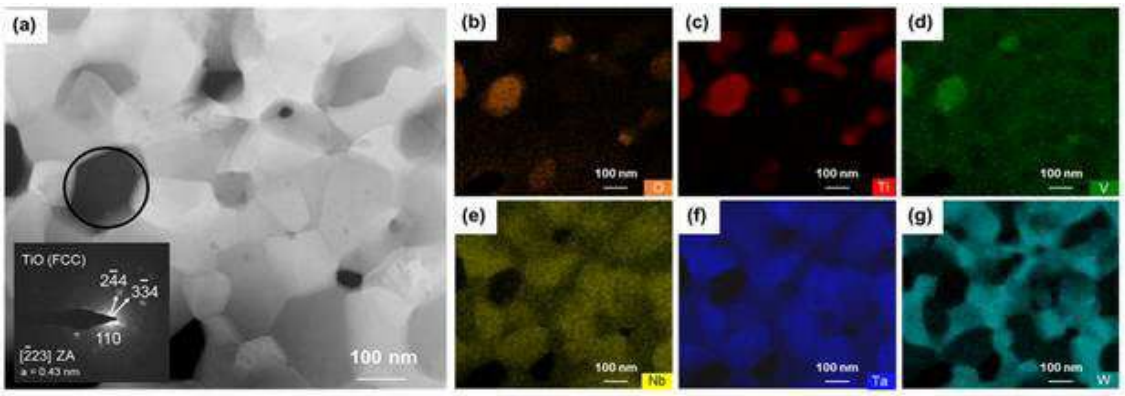
전체 청구항 수 : 총 10 항 심사관 : 김동국

(54) 발명의 명칭 **다중 나노-상분리 고엔트로피 내화금속-산화물 복합재 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 전이금속 V족 또는 전이금속 VI족의 내화금속 합금형성 원소로 이루어진 고엔트로피 합금 원소와 산화물 형성 원소를 포함하고, 제1 체심입방(BCC) 결정상, 제2 체심입방(BCC) 결정상 또는 면심입방(FCC) 결정상으로 다중 상분리된 나노 구조를 포함하여 1000 ℃ 이상의 고온에서 사용 가능하고 압축강도가 향상된 다중 나노-상분리 고엔트로피 내화금속-산화물 복합재 및 이의 제조방법을 제공한다.

대 표 도 - 도8



(52) CPC특허분류
B22F 9/04 (2013.01)
C22C 1/04 (2013.01)
B22F 2009/043 (2013.01)
(72) 발명자
김상준
서울특별시 관악구 관악로 1
오현석
서울특별시 관악구 관악로 1
임종화
충청남도 천안시 서북구 천안대로 1223-24
송다혜
충청남도 천안시 서북구 천안대로 1223-24

명 세 서

청구범위

청구항 1

내화금속 합금형성 원소의 조성으로,

타이타늄(Ti) 3 내지 33 at.%;

니오븀(Nb), 탄탈륨(Ta), 및 바나듐(V)으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 전이금속 V족 원소 3 내지 33 at.%; 및

몰리브덴(Mo) 또는 텅스텐(W)의 전이금속 VI족 원소 3 내지 33 at.%;를 포함하고,

잔량으로 타이타늄(Ti), 바나듐(V), 니오븀(Nb), 탄탈륨(Ta), 몰리브덴(Mo), 및 텅스텐(W)으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 산화물 형성 원소를 포함하는 산화물을 포함하며,

상기 다중 나노-상분리 고엔트로피 내화금속-산화물 복합재는 상기 내화금속 합금형성 원소로 이루어진 고 엔트로피 합금 원소를 포함하고,

제1 체심입방(BCC) 결정상, 제2 체심입방(BCC) 결정상 또는 면심입방(FCC) 결정상으로 다중 상분리된 나노 구조를 포함하며,

상기 다중 나노-상분리 고엔트로피 내화금속-산화물 복합재는 고온/고압 소결에서 유입된 산소에 의해 산소 친화도가 높은 원소로 형성된 나노 산화물이 강화상 역할을 수행하여 형성되고,

상기 나노 산화물은 합금 모재와 결합하여 석출되는 강석출 강화상을 형성하며,

상기 강석출 강화상은 고온 강도를 증가시키고,

상기 산소 친화도가 높은 원소는 상기 타이타늄(Ti), 바나듐(V), 니오븀(Nb), 탄탈륨(Ta), 몰리브덴(Mo), 및 텅스텐(W)으로 이루어진 군 중에서 선택된 하나 이상의 산화물 형성 원소를 포함하며,

상기 다중 나노-상분리 고엔트로피 내화금속-산화물 복합재의 다중 상분리된 나노 구조의 제1 체심입방(BCC) 결정상은 니오븀(Nb), 탄탈륨(Ta), 및 바나듐(V)으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 전이금속 V족 원소로 형성되고,

상기 다중 나노-상분리 고엔트로피 내화금속-산화물 복합재의 다중 상분리된 나노 구조의 2 체심입방(BCC) 결정상은 몰리브덴(Mo) 또는 텅스텐(W)의 전이금속 VI족 원소로 형성되며,

상기 다중 나노-상분리 고엔트로피 내화금속-산화물 복합재의 다중 상분리된 나노 구조의 면심입방(FCC) 결정상은 타이타늄(Ti), 바나듐(V), 니오븀(Nb), 탄탈륨(Ta), 몰리브덴(Mo), 및 텅스텐(W)으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 산화물 형성 원소를 포함하는 산화물로 형성되는 것을 특징으로 하는,

다중 나노-상분리 고엔트로피 내화금속-산화물 복합재.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 고엔트로피 합금 원소는

상기 내화금속 합금형성 원소들의 혼합열이 -10 kJ/mole 내지 10 kJ/mole 이며,

상기 내화금속 합금형성 원소들은 금속간화합물을 형성하지 않는 것을 특징으로 하는

다중 나노-상분리 고엔트로피 내화금속-산화물 복합재.

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 내화금속-산화물 복합재의 평균 입도(d50)는 0.01 μm 내지 50 μm 인 것을 특징으로 하는

다중 나노-상분리 고엔트로피 내화금속-산화물 복합재.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 내화금속-산화물 복합재의 압축강도는 1400 MPa 내지 4000 MPa 인 것을 특징으로 하는

다중 나노-상분리 고엔트로피 내화금속-산화물 복합재.

청구항 8

분말야금으로 내화금속-산화물 복합재를 제조하는 방법으로서,

(Ti), (V, Nb, Ta), 및 (Mo, W)로 이루어진 내화금속 합금 형성 원소의 3군 중 각 군당 적어도 1개 이상의 상기 내화금속 합금 형성 원소를 포함하는 원료물질 분말을 준비하는 단계;

상기 원료물질 분말을 기계적 합금화하여 단일상의 체심입방(BCC) 구조를 갖는 고엔트로피 합금 분말을 제조하는 단계; 및

상기 고엔트로피 합금 분말을 고온/고압 소결할 때 유입된 산소에 의해 산소 친화도가 높은 원소로 형성된 나노 산화물이 강화상 역할을 수행하여 형성되는 제1 체심입방(BCC) 결정상, 제2 체심입방(BCC) 결정상 또는 면심입방(FCC) 결정상으로 다중 상분리된 고엔트로피 나노 구조를 포함하는 내화금속-산화물 복합재를 제조하는 단계;를 포함하고,

상기 다중 나노-상분리 고엔트로피 내화금속-산화물 복합재는 고온/고압 소결에서 유입된 산소에 의해 산소 친화도가 높은 원소로 형성된 나노 산화물이 강화상 역할을 수행하여 형성되고,

상기 나노 산화물은 합금 모재와 결합하여 석출되는 강석출 강화상을 형성하며,

상기 강석출 강화상은 고온 강도를 증가시키고,

상기 산소 친화도가 높은 원소는 상기 타이타늄(Ti), 바나듐(V), 니오븀(Nb), 탄탈륨(Ta), 몰리브덴(Mo), 및 텅스텐(W)으로 이루어진 군 중에서 선택된 하나 이상의 산화물 형성 원소를 포함하며,

상기 다중 나노-상분리 고엔트로피 내화금속-산화물 복합재의 다중 상분리된 나노 구조의 제1 체심입방(BCC) 결정상은 니오븀(Nb), 탄탈륨(Ta), 및 바나듐(V)으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 전이금속 V족 원소로 형성되고

상기 다중 나노-상분리 고엔트로피 내화금속-산화물 복합재의 다중 상분리된 나노 구조의 2 체심입방(BCC) 결정상은 몰리브덴(Mo) 또는 텅스텐(W)의 전이금속 VI족 원소로 형성되며,

상기 다중 나노-상분리 고엔트로피 내화금속-산화물 복합재의 다중 상분리된 나노 구조의 면심입방(FCC) 결정상

은 타이타늄(Ti), 바나듐(V), 니오븀(Nb), 탄탈륨(Ta), 몰리브덴(Mo), 및 텅스텐(W)으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 산화물 형성 원소를 포함하는 산화물로 형성되는 것을 특징으로 하는

다중 나노-상분리 고엔트로피 내화금속-산화물 복합재 제조방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 원료물질 분말의 평균 입도(d50)는 0.01 ㎛ 내지 100 ㎛ 인 것을 특징으로 하는

다중 나노-상분리 고엔트로피 내화금속-산화물 복합재 제조방법.

청구항 10

제 8 항에 있어서,

상기 원료물질 분말을 기계적 합금화하여 단일상의 체심입방 구조를 갖는 고엔트로피 합금 분말을 제조하는 단계는

고에너지 볼 밀링 장치를 사용하여 밀링 속도 100 rpm 내지 3000 rpm에서 밀링 시간 1 시간 내지 96 시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는

다중 나노-상분리 고엔트로피 내화금속-산화물 복합재 제조방법.

청구항 11

제 8 항에 있어서,

상기 고엔트로피 합금 분말의 평균 입도(d50)는 0.01 ㎛ 내지 50 ㎛ 인 것을 특징으로 하는

다중 나노-상분리 고엔트로피 내화금속-산화물 복합재 제조방법.

청구항 12

제 8 항에 있어서,

상기 고온/고압 소결은

방전 플라즈마 소결 또는 핫 프레스를 사용하여 950 ℃ 내지 1250 ℃ 온도와 10 MPa 내지 200 MPa의 압력에서 수행되는 것을 특징으로 하는

다중 나노-상분리 고엔트로피 내화금속-산화물 복합재 제조방법.

청구항 13

제 8 항에 있어서,

상기 내화금속-산화물 복합재의 평균 입도(d50)는 0.01 ㎛ 내지 50 ㎛ 인 것을 특징으로 하는

다중 나노-상분리 고엔트로피 내화금속-산화물 복합재 제조방법.

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 다중 나노-상분리 고엔트로피 내화금속-산화물 복합재 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 상기 내화금속-산화물 복합재는 전이금속 V족 또는 전이금속 VI족의 내화금속 합금형성 원소로 이루어진 고엔트로피 합금 원소와 산화물 형성 원소를 포함하고, 제1 체심입방(BCC) 결정상, 제2 체심입방(BCC) 결정상 또는 면심입방(FCC) 결정상으로 다중 상분리된 나노 구조를 포함하여 1000 ℃ 이상의 고온에서 사용 가능하고 압축강도가 향상된 다중 나노-상분리 고엔트로피 내화금속-산화물 복합재 및 이의 제조방법에 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 Ni기 초합금이 고온에서의 항복강도가 뛰어난 특성으로 인하여 주로 사용되나, Ni기 합금의 상대적으로 낮은 녹는점으로 인하여 800 ℃이상의 온도에서 연화가 일어나는 바, 1000 ℃이상의 고온에서도 안정적으로 활용 가능한 고온 구조재료 개발이 필요한 실정이다.

[0004] 특히, 초합금을 구성하기 위한 첨가 원소 중 Al과 같은 저융점 원소는 초합금의 녹는점을 순수한 Ni (1455 ℃) 대비 300 ℃ 가량 감소시켜 1000 ℃ 이상의 초고온 환경에서의 사용이 제한되고 있다.

[0005] 최근 4 족 내지 6족의 전이금속으로 구성되고 체심입방 결정구조를 가지는 하이엔트로피 합금(BCC HEA)은 1000 ℃ 이상의 고온에서 기존에 사용되고 있는 초합금(Superalloy)보다 우수한 기계적 물성을 갖는 것으로 알려지면서 다양한 연구가 진행되고 있다.

[0006] 하지만, Nb, Mo, Ta, W와 같이 고융점 원소를 포함하는 고엔트로피 합금의 경우 주조를 통한 합금 제조에 어려움이 있으며, 이 때문에 분말 야금법을 통한 합금 제조 기술이 요구되는 상황이다.

[0007] 특히, 분말을 벌크화시키는 소결 과정은 금속의 녹는점보다 낮은 온도에서 진행되며, 이때, 저온에서 안정한 금속간 화합물이 형성될 가능성이 높은데, 금속간화합물은 일반적으로 소재의 기계적 특성을 저하시키는 것으로 알려져 있다. 이와 관련하여 내화 금속에 적합한 분말 야금 공정과 공정 과정에서 미세구조를 제어하여 물성을 향상시키는 연구는 미비한 상황이다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0009] (비특허문헌 0001) Materials Science & Engineering A (2018, Vol. 721, pp. 616-624)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 따라서, 본 발명은 1000 ℃ 이상의 고온에서도 안정적으로 사용 가능한 고온 구조재료의 구성성분인 다중 나노-상분리 고엔트로피 내화금속-산화물 복합재를 제공하는 데 있다.

[0011] 또한, 본 발명은 고온 구조재료의 구성성분인 다중 나노-상분리 고엔트로피 내화금속-산화물 복합재 제조방법을 제공하는 데 있다.

[0012] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 이하의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0014] 상기 과제를 해결하기 위해, 본 발명의 일 측면에 따르면,

[0015] 내화금속 합금형성 원소의 조성으로,

[0016] 타이타늄(Ti) 3 내지 33 at.%;

[0017] 니오븀(Nb), 탄탈륨(Ta), 및 바나듐(V)으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 전이금속 V족 원소 3 내지 33 at.%; 및

[0018] 몰리브덴(Mo) 또는 텅스텐(W)의 전이금속 VI족 원소 3 내지 33 at.%;를 포함하고,

[0019] 잔량으로 타이타늄(Ti), 바나듐(V), 니오븀(Nb), 탄탈륨(Ta), 몰리브덴(Mo), 및 텅스텐(W)으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 산화물 형성 원소를 포함하는 산화물을 포함하며,

[0020] 상기 내화금속-산화물 복합재는 상기 내화금속 합금형성 원소로 이루어진 고엔트로피 합금 원소를 포함하고,

[0021] 제1 체심입방(BCC) 결정상, 제2 체심입방(BCC) 결정상 또는 면심입방(FCC) 결정상으로 다중 상분리된 나노 구조를 포함하는

[0022] 다중 나노-상분리 고엔트로피 내화금속-산화물 복합재를 제공한다.

[0023] 또한, 상기 고엔트로피 합금 원소는

[0024] 상기 내화금속 합금형성 원소들의 혼합열이 -10 kJ/mole 내지 +10 kJ/mole 일 수 있고,

[0025] 상기 내화금속 합금형성 원소들은 금속간화합물을 형성하지 않을 수 있다.

[0026] 여기서, 상기 내화금속-산화물 복합재의

[0027] 제1 체심입방(BCC) 결정상은

[0028] 니오븀(Nb), 탄탈륨(Ta), 및 바나듐(V)으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 전이금속 V족 원소로 형성될 수 있다.

[0030] 또한, 상기 내화금속-산화물 복합재의

[0031] 제2 체심입방(BCC) 결정상은

[0032] 몰리브덴(Mo) 또는 텅스텐(W)의 전이금속 VI족 원소로 형성될 수 있다.

[0033] 그리고, 상기 내화금속-산화물 복합재의

[0034] 면심입방(FCC) 결정상은

[0035] 타이타늄(Ti), 바나듐(V), 니오븀(Nb), 탄탈륨(Ta), 몰리브덴(Mo), 및 텅스텐(W)으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 산화물 형성 원소를 포함하는 산화물로 형성될 수 있다.

[0036] 그리고, 상기 내화금속-산화물 복합재의 평균 입도(d50)는 0.01 μm 내지 50 μm 일 수 있다.

[0037] 또한, 상기 내화금속-산화물 복합재의 압축강도는 1400 MPa 내지 4000 MPa 일 수 있다.

[0039] 또한, 본 발명의 다른 측면에 따르면,

[0040] 분말야금으로 내화금속-산화물 복합재를 제조하는 방법으로서,

[0041] (Ti), (V, Nb, Ta), 및 (Mo, W)로 이루어진 내화금속 합금 형성 원소의 3군 중 각 군당 적어도 1개 이상의 상기 내화금속 합금 형성 원소를 포함하는 원료물질 분말을 준비하는 단계;

[0042] 상기 원료물질 분말을 기계적 합금화하여 단일상의 체심입방(BCC) 구조를 갖는 고엔트로피 합금 분말을 제조하는 단계; 및

[0043] 상기 고엔트로피 합금 분말을 고온/고압 소결하여 제1 체심입방(BCC) 결정상, 제2 체심입방(BCC) 결정상 또는 면심입방(FCC) 결정상으로 다중 상분리된 고엔트로피 나노 구조를 포함하는 내화금속-산화물 복합재를 제조하는 단계;를 포함하는

[0044] 다중 나노-상분리 고엔트로피 내화금속-산화물 복합재 제조방법을 제공한다.

[0045] 여기서, 상기 원료물질 분말의 평균 입도(d50)는 0.01 μm 내지 100 μm 일 수 있다.

[0046] 그리고, 상기 원료물질 분말을 기계적 합금화하여 단일상의 체심입방 구조를 갖는 고엔트로피 합금 분말을 제조하는 단계는

[0047] 고에너지 볼 밀링 장치를 사용하여 밀링 속도 100 rpm 내지 3000 rpm에서 밀링 시간 1 시간 내지 96 시간 동안 수행될 수 있다.

[0048] 또한, 상기 고엔트로피 합금 분말의 평균 입도(d50)는 0.01 μm 내지 50 μm 일 수 있다.

[0049] 그리고, 상기 고온/고압 소결은

[0050] 방전 플라즈마 소결 또는 핫 프레스를 사용하여 950 ℃ 내지 1250 ℃ 온도와 10 MPa 내지 200 MPa의 압력에서 수행될 수 있다.

[0051] 또한, 상기 내화금속-산화물 복합재의 평균 입도(d50)는 0.01 μm 내지 50 μm 일 수 있다.

[0052] 그리고, 상기 내화금속-산화물 복합재의

[0053] 제1 체심입방(BCC) 결정상은

[0054] 니오븀(Nb), 탄탈륨(Ta), 및 바나듐(V)으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 전이금속 V족 원소로 형성될 수 있다.

[0055] 또한, 상기 내화금속-산화물 복합재의

[0056] 제2 체심입방(BCC) 결정상은

[0057] 몰리브덴(Mo) 또는 텅스텐(W)의 전이금속 VI족 원소로 형성될 수 있다.

[0058] 또한, 상기 내화금속-산화물 복합재의

[0059] 면심입방(FCC) 결정상은

[0060] 타이타늄(Ti), 바나듐(V), 니오븀(Nb), 탄탈륨(Ta), 몰리브덴(Mo), 및 텅스텐(W)으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 산화물 형성 원소를 포함하는 산화물로 형성될 수 있다.

[0061] 그리고, 상기 고온/고압 소결에서

[0062] 유입된 산소에 의해 산소 친화도가 높은 원소가 나노 산화물을 형성하고, 상기 나노 산화물이 강화상 역할을 수행하여,

[0063] 제1 체심입방(BCC) 결정상, 제2 체심입방(BCC) 결정상 또는 면심입방(FCC) 결정상으로 다중 상분리된 고엔트로피 나노 구조를 포함하는 내화금속-산화물 복합재를 제조할 수 있다.

[0064] 여기서, 상기 산소 친화도가 높은 원소는

[0065] 타이타늄(Ti), 바나듐(V), 니오븀(Nb), 탄탈륨(Ta), 몰리브덴(Mo), 및 텅스텐(W)으로 이루어진 군 중에서 선택된 하나 이상의 산화물 형성 원소를 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0067] 본 발명에 따르면, 기존 주조재보다 상 안정성이 우수하여 고온 사용 환경 및 소결 과정에서 금속간화합물이 생성되지 않아 재료의 물성 저하를 발생시키지 않으며, 주조재 대비 2배 이상의 향상된 강도를 갖는 고엔트로피 내화금속-산화물 복합재를 제공하므로, 고온에서 작동되는 가스 터빈 블레이드와 같은 장치에 적용되었을 때 고온 내구성과 고온 강도의 기계적 특성이 향상되고 이를 장기간 유지할 수 있다.

[0068] 또한, 본 발명은 1000 ℃ 이상의 고온에서도 안정적으로 사용 가능한 고온 구조재료의 구성성분인 2개의 체심입방(BCC) 결정상과 1개의 면심입방(FCC) 결정상으로 다중 상분리된 삼중(Triplex) 나노 구조를 갖는 고엔트로피 내화금속-산화물 복합재를 제공하므로, 고온에서 작동되는 가스 터빈 블레이드와 같은 장치에 적용되었을 때 고온 내구성과 고온 강도의 기계적 특성이 향상되고 이를 장기간 유지할 수 있다.

[0069] 또한, 본 발명은 초고가의 금속을 사용하지 않는 공정으로 고온 구조재료의 구성성분인 다중 나노-상분리 고엔트로피 내화금속-산화물 복합재 제조방법을 제공하므로 고온에서 작동되는 장치의 제조비용이 절감된다.

[0070] 본 발명의 효과는 상기한 효과로 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 상세한 설명 또는 특허청구범위에 기재된 발명의 구성으로부터 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

도면의 간단한 설명

[0072] 도 1은 본 발명의 내화금속 합금 형성 원소 조성인 Ti-V-Nb-Ta-W의 온도에 따른 상분율 변화를 열역학 계산을 통해 나타낸 그래프이다.

도 2는 본 발명의 내화금속 합금 형성 원소들의 혼합열 관계 및 금속간 화합물 형성 여부를 나타내는 도식이다.

도 3은 본 발명의 내화금속 합금 형성 원소들이 이원 고용체를 이루어 용질-용매의 관계에 있을 때, 결정립계 편석 엔탈피를 나타내는 도식이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 다중 나노-상분리 고엔트로피 내화금속-산화물 복합재 제조방법의 공정흐름도이다.

도 5는 본 발명의 실시예 1에 의해 제조된 (a) 단일상의 체심입방(BCC) 결정상의 고엔트로피 합금 분말의 주사전자현미경(SEM) 이미지 및 (b) 고에너지 볼 밀링 시간에 따른 분말의 X선 회절(XRD) 패턴을 나타낸 것이다.

도 6은 본 발명의 (a) 실시예 1에 의해 제조된 다중 나노-상분리 고엔트로피 내화금속-산화물 복합재의 (b) 비교예 1에 의해 제조된 고엔트로피 합금 주조재의 주사전자현미경(SEM) 이미지를 나타낸 것이다.

도 7은 본 발명의 실시예 8에 의해 제조된 다중 나노-상분리 고엔트로피 내화금속-산화물 복합재의 주사전자현미경(SEM) 이미지를 나타낸 것이다.

도 8a 내지 도 8g는 본 발명의 실시예 1에 의해 제조된 다중 나노-상분리 고엔트로피 내화금속-산화물 복합재의 투과전자현미경(TEM) 이미지를 나타낸 것이다.

도 9는 본 발명의 실시예 1에 의해 제조된 내화금속-산화물 복합재 I의 고에너지 X선 회절(XRD) 패턴을 나타낸 것이다.

도 10은 본 발명의 실시예에 따라 제조된 다중 나노-상분리 고엔트로피 내화금속-산화물 복합재와 비교예에 따라 제조된 주조재의 압축 강도를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0073] 이하 첨부된 도면을 참조하면서 본 발명에 따른 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다.

[0074] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것을 달성하는 방법은 첨부된 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다.

[0075] 그러나 본 발명은 이하에 개시되는 실시예들에 의해 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0076] 또한, 본 발명을 설명함에 있어 관련된 공지 기술 등이 본 발명의 요지를 흐리게 할 수 있다고 판단되는 경우 그에 관한 자세한 설명은 생략하기로 한다.

[0077] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0079] **다중 나노-상분리 고엔트로피 내화금속-산화물 복합재**

[0080] 본 발명은 다중 나노-상분리 고엔트로피 내화금속-산화물 복합재를 제공한다.

[0081] 본 발명의 다중 나노-상분리 고엔트로피 내화금속-산화물 복합재는

[0082] 내화금속 합금형성 원소의 조성으로,

[0083] 타이타늄(Ti) 3 내지 33 at.%;

[0084] 니오븀(Nb), 탄탈륨(Ta), 및 바나듐(V)으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 전이금속 V족 원소 3 내지 33 at.%; 및

[0085] 몰리브덴(Mo) 또는 텅스텐(W)의 전이금속 VI족 원소 3 내지 33 at.%;를 포함하고,

[0086] 잔량으로 타이타늄(Ti), 바나듐(V), 니오븀(Nb), 탄탈륨(Ta), 몰리브덴(Mo), 및 텅스텐(W)으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 산화물 형성 원소를 포함하는 산화물을 포함하며,

[0087] 상기 내화금속-산화물 복합재는 상기 내화금속 합금형성 원소로 이루어진 고엔트로피 합금 원소를 포함하고,

[0088] 제1 체심입방(BCC) 결정상, 제2 체심입방(BCC) 결정상 또는 면심입방(FCC) 결정상으로 다중 상분리된 나노 구조를 포함한다.

[0089] 여기서, 상기 다중 나노-상분리 고엔트로피 내화금속-산화물 복합재는 기존 주조재보다 상 안정성이 우수하여 제조 과정 및 고온 환경에서 금속간화합물의 형성이 억제되고, 소결 과정에서 다중 상분리 현상이 유도되어 재료의 물성 저하를 발생시키지 않으며, 주조재 대비 2 배 이상의 향상된 강도를 가질 수 있다.

[0090] 또한, 상기 다중 나노-상분리 고엔트로피 내화금속-산화물 복합재는 전이금속 V족 또는 전이금속 VI족의 내화금속 합금형성 원소로 이루어진 고엔트로피 합금 원소와 산화물 형성 원소를 포함하고, 제1 체심입방(BCC) 결정상, 제2 체심입방(BCC) 결정상 또는 면심입방(FCC) 결정상으로 다중 상분리된 삼중(Triplex) 나노 구조를 포함하여 1000 ℃ 이상의 고온에서 사용가능하고 압축강도가 향상될 수 있다.

[0091] 여기서, 상기 다중 나노-상분리 고엔트로피 내화금속-산화물 복합재가 1000 ℃ 이상의 고온에서 사용 가능한 것은 본 발명의 내화금속 합금 형성 원소 조성인 Ti-V-Nb-Ta-W의 온도에 따른 상분율 변화를 열역학 계산을 통해 나타낸 그래프에서 확인 가능하다.

[0092] 도 1은 본 발명의 내화금속 합금 형성 원소 조성인 Ti-V-Nb-Ta-W의 온도에 따른 상분율 변화를 열역학 계산을 통해 나타낸 그래프이다.

[0093] 도 1을 참조하면, 본 발명의 내화금속 합금 형성 원소 조성인 Ti-V-Nb-Ta-W의 열역학 그래프에서 결정상 안정성 평가 결과 체심입방(BCC) 결정상의 안정영역이 1000 ℃ 이상으로 확인되었고, 또한, 용융온도가 2500 ℃ 이상으로 확인되었고, 변형시 연화거동도 1500 ℃ 이상일 것으로 판단된다.

[0094] 그리고, 상기 내화금속 합금형성 원소의 조성으로, 타이타늄(Ti)의 함량은 3 내지 33 at.% 일 수 있다.

[0095] 여기서, 상기 타이타늄(Ti)의 함량이 3 at.% 미만인 경우 면심입방(FCC) 결정상이 형성되지 않을 수 있고, 상기 타이타늄(Ti)의 함량이 33 at.% 초과인 경우 고온 강도가 저하될 수 있다.

[0096] 또한, 상기 내화금속 합금형성 원소의 조성으로, 니오븀(Nb), 탄탈륨(Ta), 및 바나듐(V)으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 전이금속 V족 원소의 함량은 3 내지 33 at.% 일 수 있다.

[0097] 여기서, 상기 전이금속 V족 원소의 함량이 3 at.% 미만인 경우 고온 강도가 감소할 수 있고, 상기 전이금속 V족 원소의 함량이 33 at.% 초과인 경우 상분리가 저하될 수 있다.

[0098] 또한, 상기 내화금속 합금형성 원소의 조성으로, 몰리브덴(Mo) 또는 텅스텐(W)의 전이금속 VI족 원소의 함량은 3 내지 33 at.% 일 수 있다.

[0099] 여기서, 상기 전이금속 VI족 원소의 함량이 3 at.% 미만인 경우 고온 강도가 감소할 수 있고, 상기 전이금속 VI족 원소의 함량이 33 at.% 초과인 경우 상분리가 저하될 수 있다.

[0100] 또한, 잔량으로 타이타늄(Ti), 바나듐(V), 니오븀(Nb), 탄탈륨(Ta), 몰리브덴(Mo), 및 텅스텐(W)으로 이루어진

군에서 선택된 하나 이상의 산화물 형성 원소를 포함하는 산화물을 포함할 수 있다.

[0101] 여기서, 상기 산화물은 고온 강도를 증가시킬 수 있고, 상분리를 증가시킬 수 있다.

[0102] 이때, 상기 산화물은 합금 모재와 결합하여 석출되는 강석출 강화상을 형성할 수 있다.

[0103] 그리고, 상기 강석출 강화상은 고온 강도를 증가시킬 수 있다.

[0104] 또한, 상기 고엔트로피 합금 원소는

[0105] 상기 내화금속 합금형성 원소들의 혼합열이 -10 kJ/mole 내지 +10 kJ/mole 일 수 있고, 상기 내화금속 합금형성 원소들은 금속간화합물을 형성하지 않을 수 있다.

[0106] 이때, 상기 내화금속 합금형성 원소들의 혼합열이 -10 kJ/mole 내지 +10 kJ/mole 일 수 있어 상기 내화금속-산화물 복합재는 고용체 형성이 유리하고, 2원 합금계에서 금속간화합물을 형성하지 않으므로, 형성되는 복수상의 체심입방(BCC) 결정상 및 면심입방(FCC) 결정상의 안정성을 높여 제조과정 및 고온환경에서 금속간화합물의 형성이 억제되는 효과가 있다.

[0107] 여기서, 상기 내화금속-산화물 복합재의

[0108] 제1 체심입방(BCC) 결정상은

[0109] 니오븀(Nb), 탄탈륨(Ta), 및 바나듐(V)으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 전이금속 V족 원소로 형성될 수 있다.

[0110] 또한, 상기 내화금속-산화물 복합재의

[0111] 제2 체심입방(BCC) 결정상은

[0112] 몰리브덴(Mo) 또는 텅스텐(W)의 전이금속 VI족 원소로 형성될 수 있다.

[0113] 그리고, 상기 내화금속-산화물 복합재의

[0114] 면심입방(FCC) 결정상은

[0115] 타이타늄(Ti), 바나듐(V), 니오븀(Nb), 탄탈륨(Ta), 몰리브덴(Mo), 및 텅스텐(W)으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 산화물 형성 원소를 포함하는 산화물로 형성될 수 있다.

[0116] 그리고, 상기 내화금속-산화물 복합재의 평균 입도(d50)는 0.01 μm 내지 50 μm 일 수 있다.

[0117] 또한, 상기 내화금속-산화물 복합재의 압축강도는 1400 MPa 내지 4000 MPa 일 수 있다.

[0118] 여기서, 일례로, 상기 내화금속-산화물 복합재는 V, Nb, Ta 함량이 높은 BCC상, Mo, W 함량이 높은 BCC 상과, Ti 함량이 높은 FCC 상으로 총 3 상이 존재하며, Ti 함량이 높은 상은 회절 패턴을 바탕으로 FCC 구조를 가지는 타이타늄 산화물(Ti Oxide)이 석출될 수 있다.

[0119] 상기 다중 나노-상분리 고엔트로피 내화금속-산화물 복합재는 체심입방(BCC) 결정상과 면심입방(FCC) 결정상의 3 상이 50 nm 내지 500 nm 수준의 미세한 나노 결정립 구조를 보이며, 상기 나노 결정립에 의한 강도 상승 효과와 강화상으로써 작용하는 타이타늄 산화물(Ti Oxide)에 의해 상기 내화금속-산화물 복합재는 매우 높은 강도를 가질 수 있다.

[0121] 도 2는 본 발명의 내화금속 합금 형성 원소들의 혼합열 관계 및 금속간 화합물 형성 여부를 나타내는 도식이다.

[0122] 도 2를 참조하면, 상기 내화금속 합금형성 원소들의 혼합열이 -10 kJ/mole 내지 +10 kJ/mole이며, 상기 내화금속 합금형성 원소들이 금속간화합물을 형성하지 않는 원소 조합은 타이타늄(Ti), 바나듐(V), 니오븀(Nb), 탄탈륨(Ta), 몰리브덴(Mo), 및 텅스텐(W) 이다.

[0123] 따라서, 상기 6 개의 전이금속 원소를 바탕으로 고엔트로피 합금 원소를 구성할 경우, 혼합열이 0에 가까워 고용체 형성이 유리하고, 2원 합금계에서 안정한 금속간화합물을 형성하는 합금 조합을 제외함으로써, 형성되는 체심입방(BCC) 결정상의 안정성을 높여 제조과정 및 고온환경에서 금속간화합물의 형성이 억제되는 효과가 있다.

[0124] 여기서, 3개 이상의 전이금속 원소들이 공통의 용매로 작용하여 체심입방(BCC) 결정구조 고엔트로피 합금재를 구성하기 위해서는, -10 % 내지 +10 %의 유사한 원자 반경 차(△R), 및 -10 kJ/mole 내지 +10 kJ/mole의 작은

혼합열(△Hmix), 그리고 선택된 원소들의 대부분이 체심입방(BCC) 결정구조를 갖는 금속 원소들을 선택하여, 해당 원소들 사이에서 -10 원자량%(at.%) 내지 +10 원자량%(at.%)의 함량 편차를 가진 유사한 원자 비율로 합성하는 것 등의 조건이 필요하다.

[0126] 도 3은 본 발명의 내화금속 합금 형성 원소들이 이원 고용체를 이루어 용질-용매의 관계에 있을 때, 결정립계 편석 엔탈피를 나타내는 도식이다.

[0127] 도 3을 참조하면, 내화금속 합금 형성 원소들이 이원 고용체를 이루어 두 원소들이 용질-용매의 관계를 이루며, 용질 원소가 결정립계에 편석되어 분리가 일어날 때 시스템의 에너지 변화에 관한 엔탈피 값을 표현한 것이고, 상기 엔탈피 값이 양으로 클수록 두 원소가 편석되어 분리되려는 경향이 크다.

[0128] 상기 원소 조합에서 텅스텐(W)이 용매로 작용할 때 결정립계 편석 엔탈피가 가장 크며, 이 때문에 분리가 일어나려는 경향은 Ta, Nb, V, Ti 순으로 강하며, 이를 활용하여 소결 과정에서 다중 나노-상분리 현상을 유도할 수 있다.

[0129] 내화금속 합금 형성 원소 중, 타이타늄(Ti)은 낮은 녹는점으로 인해 하기 서술할 고상 소결 메커니즘을 일으키는 역할 및 산화물 형성을 하기 때문에 필수적으로 포함되어야 하며, 몰리브덴(Mo)은 텅스텐(W)과 같은 6족 전이금속으로 텅스텐(W)과 매우 유사한 물리적 특성을 나타낼 수 있다. 이러한 이유로, (Ti), (V, Nb, Ta) (Mo, W) 로 나누어진 세 원소 군 중 각 군당 적어도 1개 이상의 원소를 포함하는 것이 바람직하다.

[0131] **다중 나노-상분리 고엔트로피 내화금속-산화물 복합재 제조방법**

[0132] 본 발명은 다중 나노-상분리 고엔트로피 내화금속-산화물 복합재 제조방법을 제공한다.

[0133] 본 발명의 다중 나노-상분리 고엔트로피 내화금속-산화물 복합재 제조방법은

[0134] 분말야금으로 내화금속-산화물 복합재를 제조하는 방법으로서,

[0135] (Ti), (V, Nb, Ta), 및 (Mo, W)로 이루어진 내화금속 합금 형성 원소의 3군 중 각 군당 적어도 1개 이상의 상기 내화금속 합금 형성 원소를 포함하는 원료물질 분말을 준비하는 단계;

[0136] 상기 원료물질 분말을 기계적 합금화하여 단일상의 체심입방(BCC) 구조를 갖는 고엔트로피 합금 분말을 제조하는 단계; 및

[0137] 상기 고엔트로피 합금 분말을 고온/고압 소결하여 제1 체심입방(BCC) 결정상, 제2 체심입방(BCC) 결정상 또는 면심입방(FCC) 결정상으로 다중 상분리된 고엔트로피 나노 구조를 포함하는 내화금속-산화물 복합재를 제조하는 단계;를 포함한다.

[0138] 여기서, 상기 다중 나노-상분리 고엔트로피 내화금속-산화물 복합재 제조방법은 분말야금방법으로

[0139] 상기 내화금속 합금 형성 원소를 포함하는 원료물질 분말을 준비하는 단계에서 상 안정성이 우수한 합금 구성을 통해 제조 과정 및 고온 환경에서 금속간화합물의 형성이 억제되는 원료분말을 준비하고,

[0140] 상기 고엔트로피 합금 분말을 제조하는 단계에서 준비된 원료분말인 (Ti), (V, Nb, Ta), 및 (Mo, W)로 이루어진 내화금속 합금 형성 원소의 3군 중 각 군당 적어도 1개 이상의 상기 내화금속 합금 형성 원소를 기계적 합금화하여 단일상의 체심입방(BCC) 구조를 갖는 고엔트로피 합금 분말을 제조하고,

[0141] 상기 고엔트로피 합금 분말을 고온/고압 소결하는 단계에서 제1 체심입방(BCC) 결정상, 제2 체심입방(BCC) 결정상 또는 면심입방(FCC) 결정상으로 다중 상분리된 고엔트로피 나노 구조를 포함하는 내화금속-산화물 복합재를 제조한다.

[0142] 또한, 상기 내화금속-산화물 복합재의

[0143] 제1 체심입방(BCC) 결정상은

[0144] 니오븀(Nb), 탄탈륨(Ta), 및 바나듐(V)으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 전이금속 V족 원소로 형성될 수 있다.

[0145] 또한, 상기 내화금속-산화물 복합재의

[0146] 제2 체심입방(BCC) 결정상은

[0147] 몰리브덴(Mo) 또는 텅스텐(W)의 전이금속 VI족 원소로 형성될 수 있다.

[0148] 또한, 상기 내화금속-산화물 복합재의

[0149] 면심입방(FCC) 결정상은

[0150] 타이타늄(Ti), 바나듐(V), 니오븀(Nb), 탄탈륨(Ta), 몰리브덴(Mo), 및 텅스텐(W)으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 산화물 형성 원소를 포함하는 산화물로 형성될 수 있다.

[0151] 또한, 상기 원료물질 분말의 평균 입도(d50)는 0.01 ㎛ 내지 100 ㎛ 일 수 있다.

[0152] 그리고, 상기 원료물질 분말을 기계적 합금화하여 단일상의 체심입방 구조를 갖는 고엔트로피 합금 분말을 제조하는 단계는

[0153] 고에너지 볼 밀링 장치를 사용하여 밀링 속도 100 rpm 내지 3000 rpm에서 밀링 시간 1 시간 내지 96 시간 동안 수행될 수 있다.

[0154] 여기서, 상기 밀링 시간이 1시간 미만인 경우 합금화가 50 % 이상 진행되지 않으며, 상기 밀링 시간이 96 시간 초과되는 경우 분말의 오염이 심화되어 바람직하지 않다.

[0155] 또한, 상기 고엔트로피 합금 분말의 평균 입도(d50)는 0.01 ㎛ 내지 50 ㎛ 일 수 있다.

[0156] 그리고, 상기 고온/고압 소결은

[0157] 방전 플라즈마 소결 또는 핫 프레스를 사용하여 950 ℃ 내지 1250 ℃ 온도와 10 MPa 내지 200 MPa의 압력에서 수행될 수 있다.

[0158] 여기서, 상기 고온/고압의 방전 플라즈마 소결(SPS 소결; spark plasma sintering)은 기계적인 가압을 받는 압분체의 입자 사이에 직접 펄스 전기 에너지를 투입하여 불꽃 방전에 의해 순간적으로 발생하는 고온방전 플라즈마의 높은 에너지에 의해 소결하는 공정이다.

[0159] 이때, 상기 고온/고압의 방전 플라즈마 소결은 3 분 내지 3 시간의 단시간 소결이 가능하고, 열효율이 높고, 급속 가열, 초고속 소결 공정이므로 소재 고유 특성의 손상 없이 균일한 고품위 소결체를 제작할 수 있다.

[0160] 그리고, 상기 고온/고압의 핫 프레스 소결은 고온에서 소재에 단일 방향 압력을 가하여 소결하는 공정이다.

[0161] 또한, 상기 소결 온도가 1250 ℃ 초과하는 경우 액상 소결 형태의 소결 기작이 나타나 결정 성장이 유발될 수 있고, 상기 소결 온도가 950 ℃ 미만인 경우 고상 확산이 억제되어 분말 충진에 어려움이 있어, 상기 소결 온도는 950 ℃ 내지 1250 ℃의 온도 범위가 바람직하다.

[0162] 그리고, 상기 압력이 10 MPa 미만인 경우 조직의 치밀도가 양호하지 않고, 상기 압력이 200 MPa 초과인 경우 몰드가 가해진 압력을 견디기 어려워 장치의 구성이 용이하지 않다.

[0163] 또한, 상기 내화금속-산화물 복합재의 평균 입도(d50)는 0.01 ㎛ 내지 50 ㎛ 일 수 있다.

[0164] 그리고, 상기 고온/고압 소결에서

[0165] 유입된 산소에 의해 산소 친화도가 높은 원소가 나노 산화물을 형성하고, 상기 나노 산화물이 강화상 역할을 수행하여,

[0166] 제1 체심입방(BCC) 결정상, 제2 체심입방(BCC) 결정상 또는 면심입방(FCC) 결정상으로 다중 상분리된 고엔트로피 나노 구조를 포함하는 내화금속-산화물 복합재를 제조할 수 있다.

[0167] 이때, 상기 나노 산화물은 합금 모재와 결합하여 석출되는 강석출 강화상을 형성할 수 있다.

[0168] 그리고, 상기 강석출 강화상은 고온 강도를 증가시킬 수 있다.

[0169] 여기서, 상기 산소 친화도가 높은 원소는

[0170] 타이타늄(Ti), 바나듐(V), 니오븀(Nb), 탄탈륨(Ta), 몰리브덴(Mo), 및 텅스텐(W)으로 이루어진 군 중에서 선택된 하나 이상의 산화물 형성 원소를 포함할 수 있다.

[0171] 이때, 일례로 상기 내화금속-산화물 복합재는 V, Nb, Ta 함량이 높은 BCC상, Mo, W 함량이 높은 BCC 상과, Ti 함량이 높은 FCC상으로 총 3 상이 존재하며, Ti 함량이 높은 상은 회절 패턴을 바탕으로 FCC 구조를 가지는 타이타늄 산화물(Ti Oxide)이 석출될 수 있다.

[0172] 상기 다중 나노-상분리 고엔트로피 내화금속-산화물 복합재는 3 상이 50 nm 내지 500 nm 수준의 미세한 나노 결

정립 구조를 보이며, 상기 나노 결정립에 의한 강도 상승 효과와 강화상으로써 작용하는 타이타늄 산화물(Ti Oxide)에 의해 상기 내화금속-산화물 복합재는 매우 높은 강도를 가질 수 있다.

[0173] 또한, 상기 나노-상분리 고엔트로피 내화금속-산화물 복합재가 소결 단계에서 3 상으로 구성된 나노 결정립 미세구조를 형성하는 이유는 하기와 같다.

[0174] 상기 기계적 합금화에 의해 제조된 분말에 축적된 기계적 에너지가 금속의 확산을 촉진시키지만, 결정 성장이 촉진되는 온도 이하에서 소결함으로써 결정립의 성장이 수십 μm 수준으로 크게 유발되지 않으면서, 녹는점이 가장 낮은 Ti 원소가 분말 표면에서 확산함으로써 입자가 충진되는 고상 소결 메커니즘을 가질 수 있다. 상기 고상 소결 메커니즘은 결정 성장을 억제함으로써 나노-결정립의 소결체를 얻을 수 있다.

[0175] 따라서, 일반적인 내열 합금의 소결 온도는 1500 ℃ 이상이나, 1250 ℃ 초과의 온도에서는 액상 소결 형태의 소결 기작이 나타나 결정 성장이 유발될 수 있고, 950 ℃ 미만의 소결 온도에서는 고상 확산이 억제하여 분말 충진에 어려움이 있어 소결 온도는 950 ℃ 내지 1250 ℃ 온도 범위가 바람직하다.

[0176] 또한, 소결 온도 950 ℃ 내지 1250 ℃ 온도 범위에서는 단일상을 유지함으로써 얻을 수 있는 배열 엔트로피(configurational entropy)에 의한 깁스 자유 에너지(Gibb's free energy)의 감소 기여보다 결정립계 편석(segregation)에 의한 깁스 자유에너지 감소 기여가 더 크기 때문에 나노 결정립의 분리 현상이 촉진되는데, 상기에서 설명한 바와 같이 텅스텐(W) 또는 몰리브덴(Mo)을 기준으로 나노-분리에 의해 감소되는 깁스 자유에너지 양은 Ta, Nb, V, Ti 순으로 크다.

[0177] 따라서, 일례로, 우선적으로 분리된 타이타늄(Ti)이 하나의 상을 구성하며 그 다음으로 분리된 니오븀(Nb)과 탄탈륨(Ta)이 계면 영역으로 편석되어 분리됨을 통해 하나의 상을 구성하게 된다. 그리고, 타이타늄(Ti)은 다른 원소보다 산소친화도가 높아 기계적 합금화에 유입된 산소가 타이타늄(Ti)과 반응함으로써 타이타늄 산화물(Ti Oxide)을 형성해, 궁극적으로 삼중(Triplex) 나노구조의 고엔트로피 내화금속-산화물 복합재를 형성하게 된다.

[0179] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 다중 나노-상분리 고엔트로피 내화금속-산화물 복합재 제조방법의 공정흐름도이다.

[0180] 도 4를 참조하면, 상기 다중 나노-상분리 고엔트로피 내화금속-산화물 복합재 제조방법은 상기 내화금속 합금 형성 원소를 포함하는 원료물질 분말을 준비하는 단계(S110)에서 상 안정성이 우수한 합금 구성을 통해 제조 과정 및 고온 환경에서 금속간화합물의 형성이 억제되는 원료분말을 준비하고,

[0181] 상기 원료물질 분말을 기계적 합금화하여 고엔트로피 합금 분말을 제조하는 단계(S120)에서 준비된 원료분말인 (Ti), (V, Nb, Ta), 및 (Mo, W)로 이루어진 내화금속 합금 형성 원소의 3군 중 각 군당 적어도 1개 이상의 상기 내화금속 합금 형성 원소를 기계적 합금화하여 단일상의 체심입방(BCC) 구조를 갖는 고엔트로피 합금 분말을 제조하고,

[0182] 상기 고엔트로피 합금 분말을 고온/고압 소결하여 다중 나노-상분리 고엔트로피 내화금속-산화물 복합재를 제조하는 단계(S130)에서 제1 체심입방(BCC) 결정상, 제2 체심입방(BCC) 결정상 또는 면심입방(FCC) 결정상으로 다중 상분리된 고엔트로피 나노 구조를 포함하는 내화금속-산화물 복합재를 제조한다.

[0184] 이하에서, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 그러나, 하기의 실시예는 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 하기의 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다. 하기의 실시예는 본 발명의 범위 내에서 당업자에 의해 적절히 수정, 변경될 수 있다.

[0186] **<분석법>**

[0187] 주사전자현미경(SEM) 장비는 MIRA3 (TESCAN)를 사용하였고, 투과전자현미경(TEM) 장비는 FEI Tecnai G2-F20 (FEI)를 사용하였고, 에너지분산형 분광분석법(EDS) 장비는 FEI Tecnai G2-F20 (FEI)를 사용하였고, 결정구조분석 X선 회절분석(XRD) 장비는 D2 PHASER (BRUKER)를 사용하였다. 고에너지 X-선 회절분석(HE-XRD) 장비는 미국 APS (Advanced Photon Source) Argonne National Laboratory의 6-ID-D beamline에서 130 keV의 고에너지를 가지는 X-ray를 통해 회절 패턴을 측정하였다.

[0189] **<실시예>**

[0190] **<실시예 1> 분말야금의 내화금속-산화물 복합재 Ⅰ 제조**

[0191] 분말야금방법으로 내화금속-산화물 복합재 I을 하기와 같이 제조하였다.

[0192] 우선, 상 안정성이 우수한 합금 구성을 통해 제조 과정 및 고온 환경에서 금속간화합물의 형성이 억제되는 원료 분말을 하기 표 1과 같은 조성으로 준비하였다.

[0193] 상기 준비된 원료분말을 기계적 합금화 공정으로 고에너지 볼 밀링 장치를 사용하여 밀링 속도 400 rpm에서 밀링 시간 24 시간 동안 기계적 합금하여 단일상의 체심입방(BCC) 구조를 갖는 고엔트로피 합금 분말을 제조하였다.

[0194] 상기 고엔트로피 합금 분말을 고온/고압의 방전 플라즈마 소결(SPS 소결; spark plasma sintering) 공정으로 1100 ℃ 온도와 50 MPa의 압력에서 고온방전 플라즈마의 높은 에너지에 의해 10 분 동안 방전 플라즈마 소결(SPS 소결)하여 제1 체심입방(BCC) 결정상, 제2 체심입방(BCC) 결정상 또는 면심입방(FCC) 결정상으로 다중 상분리된 고엔트로피 삼중(Triplex) 나노 구조를 포함하는 내화금속-산화물 복합재 I을 제조하였다.

[0195] 여기서, 상기 내화금속-산화물 복합재 I의 평균 분말 크기(d50)는 10 μm 이였다.

[0196]

[0197] **<실시예 2 - 실시예 7> 분말야금의 내화금속-산화물 복합재 제조**

[0198] 분말야금의 상기 고온/고압의 방전 플라즈마 소결(SPS 소결; spark plasma sintering)로 온도 1000 ℃와 100 MPa의 압력에서 10 분 동안 방전 플라즈마 소결(SPS 소결)하는 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 내화금속-산화물 복합재 Ⅱ 내지 내화금속-산화물 복합재 Ⅶ을 제조하였다.

[0199] 여기서, 상기 내화금속-산화물 복합재 Ⅱ 내지 내화금속-산화물 복합재 Ⅶ의 평균 분말 크기(d50)는 10 μm 이였다.

[0201] **<실시예 8 - 실시예 9> 분말야금의 내화금속-산화물 복합재 제조**

[0202] 분말야금의 상기 고온/고압 핫 프레스 소결 공정으로 핫 프레스를 사용하여 40Ψ-10H Graphite mold에서 1100 ℃ 온도와 50 MPa의 압력에서 2 시간 핫 프레스 소결하여 제1 체심입방(BCC) 결정상, 제2 체심입방(BCC) 결정상 또는 면심입방(FCC) 결정상으로 다중 상분리된 고엔트로피 삼중(Triplex) 나노 구조를 포함하는 내화금속-산화물 복합제를 제조하였다.

[0203] 여기서, 상기 내화금속-산화물 복합재 Ⅷ 또는 내화금속-산화물 복합재 Ⅸ의 평균 분말 크기(d50)는 10 μm 이였다.

[0205] **<비교예 1> 아크멜팅의 주조재 Ⅰ 제조**

[0206] 하기 표 1과 같은 조성으로 하기와 같이 아크멜팅하여 주조재 I을 제조하였다.

[0207] 아크멜팅을 통한 주조재 제조는 원료 물질을 20 kW의 전력으로 1 분간 용해하는 방식으로 5 회 이상 용해를 진행한 후, 수냉식 구리 몰드에 주조하였다.

[0209] **<비교예 2> 아크멜팅의 주조재 Ⅱ 제조**

[0210] 하기 표 1과 같은 조성으로 하기와 같이 아크멜팅하여 주조재 Ⅱ를 제조하였다.

[0211] 아크멜팅을 통한 주조재 제조는 원료 물질을 20 kW의 전력으로 1 분간 용해하는 방식으로 5 회 이상 용해를 진행한 후, 수냉식 구리 몰드에 주조하였다.

표 1

[0213]

	시편 이름	조성	제조 공정	상 (Phase)
비교예1	주조재 Ⅰ	$Ti_{20}V_{20}Nb_{20}Ta_{20}W_{20}$	아크 멜팅	BCC
비교예2	주조재 II	$Ti_{20}V_{20}Nb_{20}Ta_{20}Mo_{20}$	아크 멜팅	BCC
실시예1	복합재 Ⅰ	$Ti_{20}V_{20}Nb_{20}Ta_{20}W_{20}$	기계적 합금화 후 1100 ℃ SPS 소결	BCC+FCC
실시예2	복합재 Ⅱ	$Ti_{20}V_{20}Nb_{20}Ta_{20}W_{20}$	기계적 합금화 후 1000 ℃ SPS 소결	BCC+FCC
실시예3	복합재 Ⅲ	$Ti_{10}Nb_{30}Ta_{30}W_{30}$	기계적 합금화 후 1000 ℃ SPS 소결	BCC+FCC

실시예4	복합재 Ⅳ	$Ti_{10}V_{30}Ta_{30}W_{20}Mo_{10}$	기계적 합금화 후 1000 ℃ SPS 소결	BCC+FCC
실시예5	복합재 Ⅴ	$Ti_{25}V_{5}Nb_{20}Ta_{25}W_{25}$	기계적 합금화 후 1000 ℃ SPS 소결	BCC+FCC
실시예6	복합재 Ⅵ	$Ti_{25}Nb_{25}Ta_{25}W_{20}Mo_{5}$	기계적 합금화 후 1000 ℃ SPS 소결	BCC+FCC
실시예7	복합재 Ⅶ	$Ti_{30}Ta_{30}W_{20}Mo_{20}$	기계적 합금화 후 1000 ℃ SPS 소결	BCC+FCC
실시예8	복합재 Ⅷ	$Ti_{20}V_{20}Nb_{20}Ta_{20}W_{20}$	기계적 합금화 후 1100 ℃ 핫 프레스 소결	BCC+FCC
실시예9	복합재 Ⅸ	$Ti_{20}V_{20}Nb_{20}Ta_{20}Mo_{20}$	기계적 합금화 후 1100 ℃ 핫 프레스 소결	BCC+FCC

[0215] **<실험예>**

[0216] **<실험예 1> 고엔트로피 합금 분말 SEM 이미지 및 XRD 결정구조분석**

[0217] 상기 실시예 1에서 제조한 고엔트로피 합금 분말의 SEM 이미지를 주사전자현미경(SEM; Scanning Electron Microscope)으로 측정하였고, 상기 고엔트로피 합금 분말의 결정구조를 X선 회절분석장치(XRD; X-Ray Diffraction)로 분석하였다.

[0218] 도 5는 상기 실시예 1에 의해 제조된 (a) 단일상의 체심입방(BCC) 결정상의 고엔트로피 합금 분말의 주사전자현미경(SEM) 이미지 및 (b) 고에너지 볼 밀링 시간에 따른 분말의 X선 회절(XRD) 패턴을 나타낸 것이다.

[0219] 도 5a를 참조하면, 상기 고엔트로피 합금 분말은 5 μm 내지 10 μm의 크기를 나타내었고,

[0220] 도 5b를 참조하면, 상기 고엔트로피 합금 분말은 단일상의 체심입방(BCC) 결정상이였고, 고에너지 볼 밀링 시간이 12시간에서 48 시간으로 증가하여도 모두 단일상의 체심입방(BCC) 결정상임을 확인하였다.

[0222] **<실험예 2> 내화금속-산화물 복합재 Ⅰ 및 주조재 Ⅰ의 SEM 이미지 비교**

[0223] 상기 실시예 1에서 제조한 내화금속-산화물 복합재 I의 SEM 이미지를 주사전자현미경(SEM; Scanning Electron Microscope)으로 측정하였고, 상기 비교예 1에서 제조한 주조재 I의 SEM 이미지를 주사전자현미경(SEM; Scanning Electron Microscope)으로 측정하였다.

[0224] 도 6은 본 발명의 (a) 실시예 1에 의해 제조된 다중 나노-상분리 고엔트로피 내화금속-산화물 복합재의 (b) 비교예 1에 의해 제조된 고엔트로피 합금 주조재의 주사전자현미경(SEM) 이미지를 나타낸 것이다.

[0225] 도 6a를 참조하면, 상기 실시예 1에서 제조한 내화금속-산화물 복합재 I은 약 100 nm의 크기의 미세한 나노 결정립을 나타내었고,

[0226] 도 6b를 참조하면, 상기 비교예 1에서 제조한 주조재 I은 수십 μm 크기의 마이크로 수지상 분리 구조임을 확인하였다.

[0228] **<실험예 3> 내화금속-산화물 복합재 Ⅷ의 SEM 이미지**

[0229] 상기 실시예 8에서 제조한 내화금속-산화물 복합재 Ⅷ의 SEM 이미지를 주사전자현미경(SEM; Scanning Electron Microscope)으로 측정하였다.

[0230] 도 7은 상기 실시예 8에 의해 제조된 다중 나노-상분리 고엔트로피 내화금속-산화물 복합재의 주사전자현미경(SEM) 이미지를 나타낸 것이다.

[0231] 도 7을 참조하면, 상기 실시예 8에서 제조한 내화금속-산화물 복합재 Ⅷ은 약 100 nm의 크기의 미세한 나노 결정립을 나타내었다.

[0233] **<실험예 4> 내화금속-산화물 복합재 Ⅰ의 TEM 이미지, 원소 분석 및 고에너지 X선 회절(HE-XRD) 패턴**

[0234] 상기 실시예 1에서 제조한 내화금속-산화물 복합재 I의 TEM 이미지를 투과전자현미경(TEM; Transmission Electron Microscope)으로 측정하였고, 각 성분 원소를 에너지분산형 분광분석법(EDS; Energy-dispersive X-ray spectroscopy)으로 분석하였다.

[0236] 도 8a 내지 도 8g는 상기 실시예 1에 의해 제조된 다중 나노-상분리 고엔트로피 내화금속-산화물 복합재의 투과 전자현미경(TEM) 사진을 나타낸 것이다.

[0237] 도 8a 내지 도 8c를 참조하면, 상기 실시예 1에서 제조한 내화금속-산화물 복합재 I의 산화물은 타이타늄 산화물(Ti Oxide)이였고, 상기 타이타늄 산화물(Ti Oxide)의 결정상은 면심입방(FCC) 결정상임을 확인하였다.

[0238] 도 8d 내지 도 8f를 참조하면, 상기 실시예 1에서 제조한 내화금속-산화물 복합재 I의 바나듐(V), 니오븀(Nb), 탄탈륨(Ta)은 동일 위치에서 검출되며, XRD 및 HE-XRD(High Energy XRD) 데이터를 바탕으로 체심입방(BCC) 결정상임을 확인하였다.

[0239] 도 8g를 참조하면, 상기 실시예 1에서 제조한 내화금속-산화물 복합재 I의 텅스텐(W)의 결정상은 XRD 및 고에너지 X선 회절(HE-XRD; High Energy XRD) 데이터를 바탕으로 체심입방(BCC) 결정상임을 확인하였다.

[0241] 도 9는 상기 실시예 1에 의해 제조된 내화금속-산화물 복합재 I의 고에너지 X선 회절(HE-XRD) 패턴을 나타낸 것이다.

[0242] 여기서, 도 9를 참조하면 상기 실시예 1의 내화금속-산화물 복합재 I의 XRD 데이터에서 체심입방(BCC) 결정상의 존재를 확인할 수 있으며, inset의 고에너지 X-선 회절 패턴(HE-XRD) 데이터에서 체심입방(BCC) 및 면심입방(FCC) 결정상의 존재를 확인할 수 있었으며, 도 6a에서 타이타늄 산화물이 면심입방(FCC) 구조를 가지는 것을 통해 바나듐(V), 니오븀(Nb), 탄탈륨(Ta)은 동일 위치에서 검출되는 상은 체심입방(BCC) 결정상임을 확인할 수 있었다.

[0243] 따라서, 상기 실시예 1에서 제조한 내화금속-산화물 복합재 I은 니오븀(Nb)과 탄탈륨(Ta) 함량이 높은 체심입방(BCC) 결정상, 텅스텐(W) 함량이 높은 체심입방(BCC) 결정상과, 타이타늄(Ti) 함량이 높은 상으로 총 3 상이 존재하며, 타이타늄(Ti) 함량이 높은 상은 회절 패턴을 바탕으로 면심입방(FCC) 결정상 구조를 가지는 타이타늄 산화물(Ti Oxide)이 석출된 것을 확인하였다.

[0245] **<실험예 5> 내화금속-산화물 복합재 및 주조재의 압축강도 측정 및 비교**

[0246] 상기 실시예 1 및 실시예 2에서 제조한 내화금속-산화물 복합재 및 상기 비교예 1 및 비교예 2에서 제조한 주조재의 압축강도를 측정하였다.

[0247] 압축강도 측정은 $2 * 2 * 4\ mm^2$ 크기를 가지는 직사각형 압축 시편에 대해 Instron 5967 (Instron) 장비를 사용하여 10^{-3}의 변형 속도로 수행하였다.

[0248] 도 10은 상기 실시예에 따라 제조된 다중 나노-상분리 고엔트로피 내화금속-산화물 복합재와 상기 비교예에 따라 제조된 주조재의 압축 강도를 나타낸 그래프이다.

[0249] 도 10을 참조하면,

[0250] 상기 실시예 1의 압축강도는 2914 MPa이였고,

[0251] 상기 실시예 2의 압축강도는 2317 MPa이였고,

[0252] 상기 비교예 1의 압축강도는 1420 MPa이였고,

[0253] 상기 비교예 2의 압축강도는 1400 MPa로써,

[0254] 타이타늄 산화물과 나노 상분리에 의한 강화 효과에 의해 동일한 조성으로 나노-상분리 고엔트로피 내화금속-산화물 복합재를 제조할 경우 2 배 이상 높은 강도를 가질 수 있음을 확인하였다.

[0256] 지금까지 본 발명에 따른 다중 나노-상분리 고엔트로피 내화금속-산화물 복합재 및 이의 제조방법에 관한 구체적인 실시예에 관하여 설명하였으나, 본 발명의 범위에서 벗어나지 않는 한도 내에서는 여러 가지 실시 변형이 가능함은 자명하다.

[0257] 그러므로 본 발명의 범위는 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 안 되며, 후술하는 특허청구범위 뿐만 아니라 이 특허청구범위와 균등한 것들에 의해 정해져야 한다.

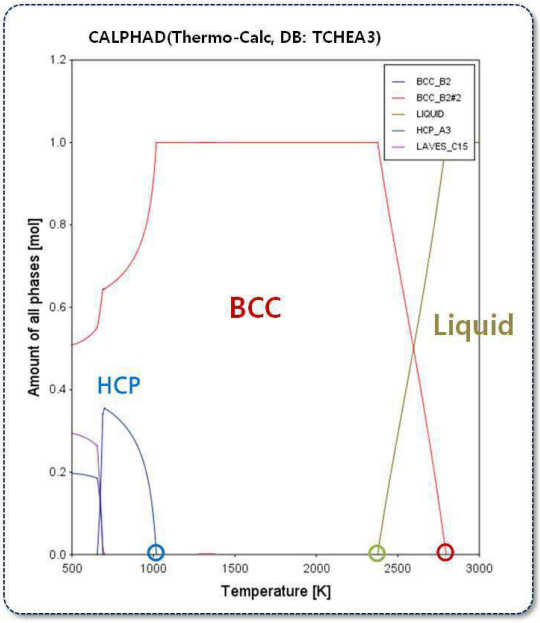
[0258] 즉, 전술된 실시예는 모든 면에서 예시적인 것이며, 한정적인 것이 아닌 것으로 이해되어야 하며, 본 발명의 범위는 상세한 설명보다는 후술될 특허청구범위에 의하여 나타내어지고, 그 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 등가 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야

한다.

도면

도면1

조성: Ti-V-Nb-Ta-W



도면2

unit: kJ / mol

	Ti	Zr	Hf	V	Nb	Ta	Cr	Mo	W
Ti	0	0	0	2	2	1	-7	4	-6
Zr	sym	0	0	-4	4	3	-12	-6	-9
Hf	sym	Sym	0	-2	4	3	-9	-4	-6
V	sym	sym	sym	0	-1	0	-2	-1	-1
Nb	Sym	sym	sym	sym	0	0	-7	-6	-8
Ta	Sym	sym	sym	sym	sym	0	-7	-5	-7
Cr	sym	sym	sym	sym	sym	Sym	0	0	+1
Mo	sym	sym	Sym	sym	sym	sym	Sym	0	0
W	sym	sym	Sym	sym	sym	sym	Sym	sym	0

전율 고용체 형성

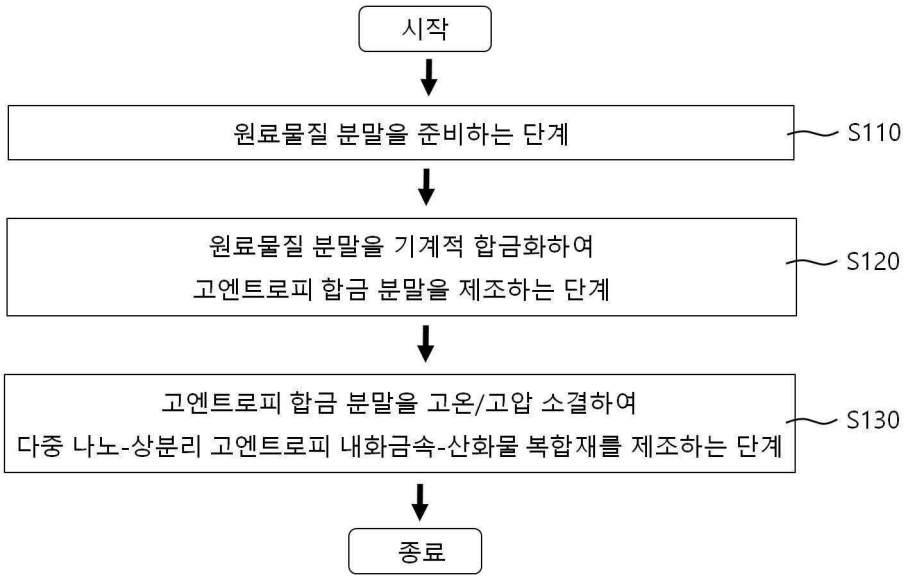
금속간 화합물 형성

도면3

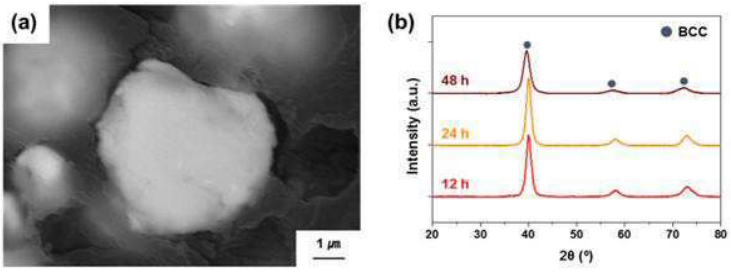
Solute Unit: kJ/mol

Solvent	Ti	V	Nb	Ta	W
Ti	0	5.1	-15.4	-27.1	-34.2
V	8.7	0	-6.2	-13.9	-30.5
Nb	17.3	21.4	0	-11.5	-19.2
Ta	29.0	41.8	11.2	0	-18.9
W	35.6	35.4	19.3	13.2	0

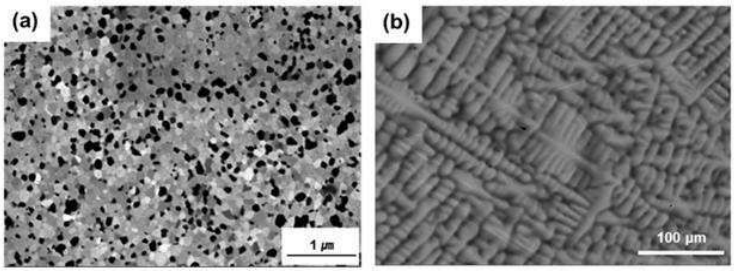
도면4



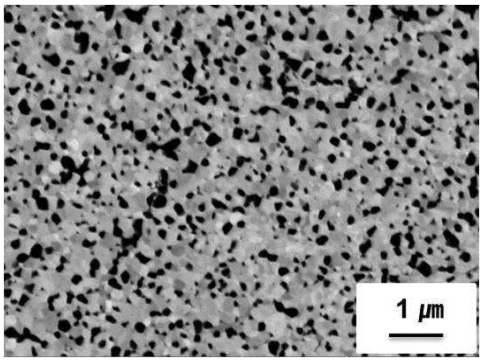
도면5



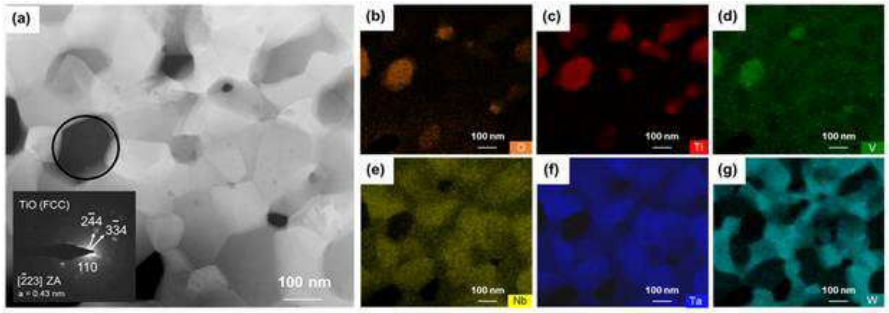
도면6



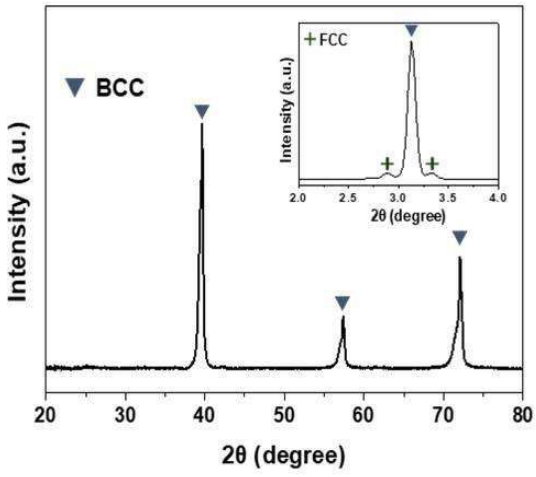
도면7



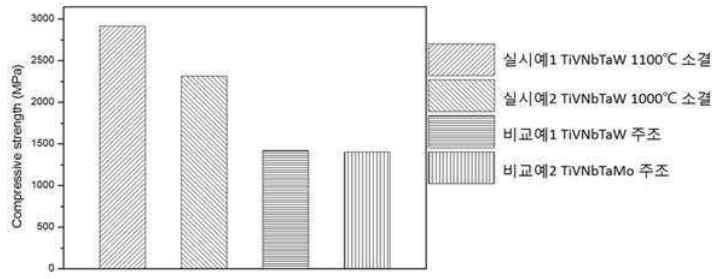
도면8



도면9



도면10


Compressive strength (MPa)
3000
2500
2000
1500
1000
500
0
실시예1 TiVNbTaW 1100℃ 소결
실시예2 TiVNbTaW 1000℃ 소결
비교예1 TiVNbTaW 주조
비교예2 TiVNbTaMo 주조