



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년04월21일
 (11) 등록번호 10-1728936
 (24) 등록일자 2017년04월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C22C 45/00 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2014-0095531
 (22) 출원일자 2014년07월28일
 심사청구일자 2015년07월27일
 (65) 공개번호 10-2016-0014130
 (43) 공개일자 2016년02월11일
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2002173732 A*
 JP2007528936 A
 JP2000096177 A
 KR1020060103066 A
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
세종대학교산학협력단
 서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)
 (72) 발명자
김기범
 서울특별시 강남구 압구정로 401 53동 1102호 (압구정동, 한양아파트)
박혜진
 경기도 남양주시 경춘로 377 101동 3203호 (도농동, 마제스타워)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
특허법인이상

전체 청구항 수 : 총 3 항

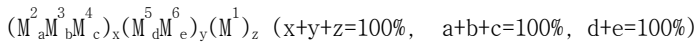
심사관 : 조현정

(54) 발명의 명칭 **우수한 강도 및 연성을 갖는 하이엔트로피 합금**

(57) 요약

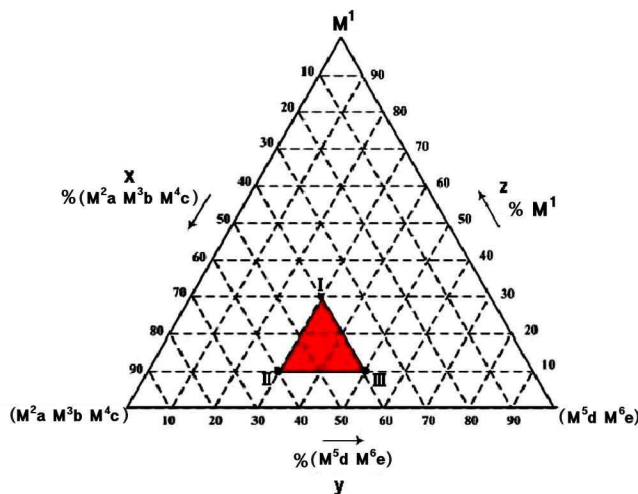
우수한 강도 및 연성을 갖는 하이엔트로피 합금을 제공한다. 상기 합금은 상기 합금은 하기 화학식 1로 나타내어진다.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, M^2, M^3 , 및 M^4 는 Ti, V, Cr, Mn, Zr, Nb, Mo, Tc, Hf, Ta, W, 및 Re로 이루어진 군에서 선택되는 서로 다른 전기전이금속들이고, M^5 및 M^6 는 Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Ag, Os, Ir, Pt, 및 Au로 이루어진 군에서 선택되는 서로 다른 후기전이금속들이고, M^1 는 Co, Nb, 및 Fe로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 금속이고, x, y, z는 $40\% \leq x \leq 60\%$ 및 $30\% \leq y \leq 50\%$ 를 만족한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

홍성환

대전광역시 중구 천근로69번길 114 1310호 (문화동, 계룡아파트)

김정태

서울특별시 송파구 성내천로21길 12 102동 1006호 (마천동, 신동아아파트)

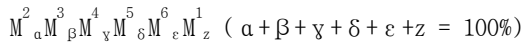
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 2로 나타내어지는 조성을 갖는 합금:

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

M^2, M^3 , 및 M^4 는 Ti, Zr, 및 Hf으로 이루어진 군에서 선택되는 서로 다른 전기전이금속들이고, M^5 및 M^6 는 Ni와 Cu로 이루어진 군에서 선택되는 서로 다른 후기전이금속들이고,

M^1 는 Co 또는 Nb이고,

z 는 $10\% \leq z \leq 30\%$ 를 만족하고,

α , β , γ , δ , 및 ϵ 은 모두 동일한 값을 갖는다.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

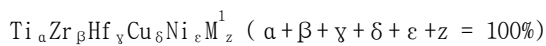
삭제

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 합금은 하기 화학식 3으로 나타내어지는 조성을 갖는 합금:

[화학식 3]



상기 화학식 3에서,

z 는 $10\% \leq z \leq 30\%$ 를 만족하고, α , β , γ , δ , 및 ϵ 은 모두 동일한 값을 갖는다.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 합금은 $Ti_{16.6}Zr_{16.6}Hf_{16.6}Ni_{16.6}Cu_{16.6}Co_{17}$ 또는 $Ti_{16.6}Zr_{16.6}Hf_{16.6}Ni_{16.6}Cu_{16.6}Nb_{17}$ 의 조성을 갖는 합금.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 금속 합금에 관한 것으로 하이엔트로피 합금에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 하이엔트로피 합금은 5개 이상의 원소가 각각 5~35at.% 사이로 포함되어 합금화한 것으로 개별 원소들의 고유한 특성이 혼합되어 새로운 특성을 나타내는 것을 그 특징으로 한다. 이러한 하이엔트로피 합금은 일반적인 다 성분계 합금에서 금속간 화합물이 용이하게 생성되는 것과는 달리 높은 혼합 엔트로피로 인하여 다성분 원소가 단순한 고용체를 형성하여 고용 강화를 통해 우수한 강도를 나타내며, 고온 환경에서도 우수한 기계적 특성을 나타낸다.

[0003] 그러나, 이러한 하이엔트로피 합금은 제한된 유연성(plasticity)을 나타낼 뿐 아니라, 소성변형구간이 길지 않고 또한 항복강도가 적은 단점이 있다.

발명의 내용

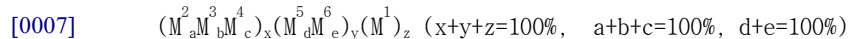
해결하려는 과제

[0004] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 우수한 강도와 함께 우수한 유연성을 갖는 하이엔트로피 합금을 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

[0005] 상기 과제를 이루기 위하여 본 발명의 일 측면은 합금을 제공하며, 상기 합금은 하기 화학식 1로 나타내어진다.

[0006] [화학식 1]

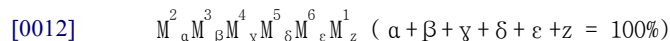


[0008] 상기 화학식 1에서, M^2, M^3 , 및 M^4 는 Ti, V, Cr, Mn, Zr, Nb, Mo, Tc, Hf, Ta, W, 및 Re로 이루어진 군에서 선택되는 서로 다른 전기전이금속들이고, M^5 및 M^6 는 Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Ag, Os, Ir, Pt, 및 Au로 이루어진 군에서 선택되는 서로 다른 후기전이금속들이고, M^1 는 Co, Nb, 및 Fe로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 비전이 금속이고, x, y, z는 $40\% \leq x \leq 60\%$ 및 $30\% \leq y \leq 50\%$ 를 만족한다.

[0009] 상기 화학식 1에서, x, y, z는 도 1의 점 I(x=40%, y=30%, z=30%), 점 II(x=60%, y=30%, z=10%), 및 점 III(x=40%, y=50%, z=10%)으로 둘러싸여진 범위 내에서 선택될 수 있다. 상기 화학식 1에서, a, b, 및 c는 동일한 값을 갖고, d와 e는 동일한 값을 가질 수 있다. 상기 화학식 1에서, M^2, M^3 , 및 M^4 는 Ti, Zr, 및 Hf으로 이루어진 군에서 선택되는 서로 다른 전기전이금속들이고, M^5 및 M^6 는 Ni와 Cu로 이루어진 군에서 선택되는 서로 다른 후기전이금속들일 수 있다.

[0010] 상기 합금은 하기 화학식 2로 나타내어지는 조성을 가질 수 있다.

[0011] [화학식 2]



[0013] 상기 화학식 2에서, M^1, M^2, M^3, M^4, M^5 , 및 M^6 에 대한 정의는 상기 화학식 1과 동일하고, z는 $10\% \leq z \leq 30\%$ 를 만족하고, a, β, γ, δ, 및 ε은 모두 동일한 값을 가질 수 있다.

[0014] 상기 합금은 하기 화학식 3으로 나타내어지는 조성을 가질 수 있다.

[0015] [화학식 3]



[0017] 상기 화학식 3에서, z는 $10\% \leq z \leq 30\%$ 를 만족하고, a, β, γ, δ, 및 ε은 모두 동일한 값을 가질 수 있다.

[0018] 상기 합금은 $Ti_{16.6}Zr_{16.6}Hf_{16.6}Ni_{16.6}Cu_{16.6}Co_{17}$, $Ti_{16.6}Zr_{16.6}Hf_{16.6}Ni_{16.6}Cu_{16.6}Nb_{17}$, 또는 $Ti_{16.6}Zr_{16.6}Hf_{16.6}Ni_{16.6}Cu_{16.6}Fe_{17}$ 의 조성을 가질 수 있다.

발명의 효과

[0019] 본 발명의 실시예들에 따른 합금은 강도가 크면서도 연성이 좋아 파괴 내성이 우수할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0020] 도 1은 본 발명의 실시예들에 따른 합금 내에 함유되는 금속원소들의 함량 관계를 나타내는 그래프이다.

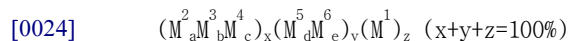
도 2 내지 8은 시편들 1 내지 7의 X선 회절 그래프들(a)과 상온에서의 압축응력하의 응력-변형 커브(stress-strain curve)들(b)이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 이하, 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위하여 본 발명에 따른 바람직한 실시예를 첨부된 도면을 참조하여 보다 상세하게 설명한다. 그러나, 본 발명은 여기서 설명되어지는 실시예에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 명세서 전체에 걸쳐서 동일한 참조번호들은 동일한 구성요소들을 나타낸다.

[0022] 본 발명의 일 실시예에 따른 하이 엔트로피합금은 하기 화학식 1로 나타내어지는 조성을 가질 수 있다.

[0023] [화학식 1]



[0025] 상기 화학식 1에서, M^2, M^3 , 및 M^4 는 Ti, V, Cr, Mn, Zr, Nb, Mo, Tc, Hf, Ta, W, 및 Re로 이루어진 군에서 선택되는 서로 다른 전기전이금속(Early Transition Metal)들일 수 있고, M^5 및 M^6 는 Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Ag, Os, Ir, Pt, 및 Au로 이루어진 군에서 선택되는 서로 다른 후기전이금속(Late Transition Metal)들일 수 있으며, M^1 는 Co, Nb, 및 Fe로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 금속일 수 있다. 이 때, M^1, M^2, M^3, M^4, M^5 , 및 M^6 는 서로 다른 금속일 수 있다.

[0026] 이 때, M^2, M^3, M^4, M^5 , 및 M^6 , 이에 부가적으로 M^1 은 서로 12% 이하의 작은 원자반경 차이를 갖고 서로간의 혼합열이 $-50KJ/mol$ 내지 $50KJ/mol$ 의 낮은 값을 가짐에 따라, 단순 고용체(simple solid solution)를 이룰 수 있다. 더 구체적으로, M^2, M^3 , 및 M^4 는 Ti, Zr, 및 Hf으로 이루어진 군에서 선택되는 서로 다른 전기전이금속들일 수 있고, M^5 및 M^6 는 Ni와 Cu로 이루어진 군에서 선택되는 서로 다른 후기전이금속들일 수 있다.

[0027] 상기 화학식 1에서, x, y, z 는 $40\% \leq x \leq 60\%$ 및 $30\% \leq y \leq 50\%$ 를 만족할 수 있다. 일 예로서, x, y, z 는 도 1의 점 I ($x=40\%, y=30\%, z=30\%$), 점 II ($x=60\%, y=30\%, z=10\%$), 및 점 III ($x=40\%, y=50\%, z=10\%$)으로 둘러싸여진 범위 내에서 선택될 수 있다. 또한, 상기 화학식 1에서 $a+b+c$ 는 100%일 수 있고, $d+e$ 또한 100%일 수 있다. 이에 더하여, a, b , 및 c 는 실질적으로 동일한 값을 가질 수 있고 구체적으로, $a=b=c$ 일 수 있다. 또한, d 와 e 또한 실질적으로 동일한 값을 가질 수 있으며, 구체적으로 $d=e$ 일 수 있다.

[0028] 이러한 하이 엔트로피 합금은 5개 이상의 금속원소들이 균질한 조성을 가지면서 무질서한 조밀 충전 구조를 갖는다. 이러한 하이 엔트로피 합금은 다원계의 결정질 합금에 비해 높은 강도를 가지고, 뛰어난 마모 및 부식 저항성, 및 우수한 연성을 가질 수 있다. 이와 같이, 본 실시예에 따른 하이엔트로피 합금은 강도가 크면서도 연성이 좋아 파괴 내성이 우수할 수 있다. 따라서, 이러한 하이엔트로피 합금은 내열 구조재료로써 사용될 수 있다. 고온에서도 우수한 기계적 특성을 가지며 내열과 내부식이 뛰어난 재료로서, 자동차 실린더와 같이 내열 구조재료와 같은 분야에 활용할 수 있다.

[0029] 일 구체예에서, 상기 하이 엔트로피합금은 하기 화학식 2로 나타내어지는 조성을 가질 수 있다.

- [0030] [화학식 2]
- [0031] $M_a^2 M_\beta^3 M_\gamma^4 M_\delta^5 M_\epsilon^6 M_z^1$ ($\alpha + \beta + \gamma + \delta + \epsilon + z = 100\%$)
- [0032] 상기 화학식 2에서, M^1, M^2, M^3, M^4, M^5 , 및 M^6 에 대한 정의는 상기 화학식 1과 동일할 수 있다. 또한, 상기 화학식 2에서, $10\% \leq z \leq 30\%$ 를 만족하고, $\alpha, \beta, \gamma, \delta$, 및 ϵ 은 모두 동일한 값을 가질 수 있다.
- [0033] 이 경우, 합금 내 다섯 개 이상의 원소가 동일 원자비율로 첨가되므로 엔트로피는 더욱 높아져 강도가 더욱 향상될 수 있다.
- [0034] 일 구체예에서, 상기 하이 엔트로피합금은 하기 화학식 3으로 나타내어지는 조성을 가질 수 있다.
- [0035] [화학식 3]
- [0036] $Ti_\alpha Zr_\beta Hf_\gamma Cu_\delta Ni_\epsilon M_z^1$ ($\alpha + \beta + \gamma + \delta + \epsilon + z = 100\%$)
- [0037] 상기 화학식 3에서, $10\% \leq z \leq 30\%$ 를 만족하고, $\alpha, \beta, \gamma, \delta$, 및 ϵ 은 모두 동일한 값을 가질 수 있다.
- [0038] 구체예에서, 상기 하이 엔트로피합금은 $Ti_{16.6}Zr_{16.6}Hf_{16.6}Ni_{16.6}Cu_{16.6}Co_{17}$, $Ti_{16.6}Zr_{16.6}Hf_{16.6}Ni_{16.6}Cu_{16.6}Nb_{17}$, 또는 $Ti_{16.6}Zr_{16.6}Hf_{16.6}Ni_{16.6}Cu_{16.6}Fe_{17}$ 의 조성을 가질 수 있다.
- [0039] 이러한 하이 엔트로피 합금은 99.9% 이상의 순도를 갖는 원소들을 상기 화학식 1 내지 3 중 어느 하나를 만족하도록 정량한 후, 고순도 아르곤 가스분위기하에서 아크 용해법 및 흡입주조법을 사용하여 형성할 수 있다. 이 때, 미세조직의 균일화를 위해 시편을 5회 이상 반전시켜 용해할 수 있다.
- [0040] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실험예(example)를 제시한다. 다만, 하기의 실험예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 본 발명이 하기의 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0041] <합금 제조예>
- [0042] 합금시편 제조예 1: $Ti_{16.6}Zr_{16.6}Hf_{16.6}Ni_{16.6}Cu_{16.6}Co_{17}$
- [0043] Ti(직경 3mm 및 두께 3mm의 막대 형태(rod-type), 순도 > 99.995%), Zr(10mm의 벌크 형태, 순도 > 99.7%), Hf(10mm의 벌크 형태, 순도 > 99.95%), Ni(직경 3mm 및 두께 3mm의 막대 형태, 순도 > 99.99%), Cu(직경 3mm 및 두께 3mm의 막대 형태, 순도 > 99.997%), 및 Co(5mm 이하의 벌크 형태, 순도 > 99.95%)을, 최종 생성된 비정질합금이 $Ti_{16.6}Zr_{16.6}Hf_{16.6}Ni_{16.6}Cu_{16.6}Co_{17}$ 의 조성을 갖도록 총량으로 정량화한 후 고순도 Ar(99.99%)가스 분위기에서 아크 멜팅(Arc melting)법을 이용하여 합금화하였다. 시료와 챔버 내에 남아있을 불순물, 잔류 산소와의 반응을 방지하기 위하여 합금원소들의 용해 전에 Ti 게터(getter)를 용해시킨 후 작업을 진행하였고, 합금의 균일화와 편석 발생을 방지하기 위해 버튼(button) 모양의 모합금을 5회 이상 반전시키며 용해하였다. 이 후, 상기 용탕 상태의 모합금을 메인 챔버와 석션챔버의 진공도 차이를 이용하여 수냉되고 있는 구리 몰드로 흡입하여 직경이 2mm이고 길이가 50mm인 봉상시편을 제조하였다.
- [0044] 합금시편 제조예 2: $Ti_{16.6}Zr_{16.6}Hf_{16.6}Ni_{16.6}Cu_{16.6}Nb_{17}$
- [0045] Co 대신 Nb(10mm이하의 플레이트 형태, 순도 > 99.95%)를 사용하고, Ti, Zr, Hf, Ni, Cu, 및 Nb를 최종 생성된 비정질합금이 $Ti_{16.6}Zr_{16.6}Hf_{16.6}Ni_{16.6}Cu_{16.6}Nb_{17}$ 의 조성을 갖도록, 총량으로 정량화한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법으로 봉상 시편을 제조하였다.

[0046] 합금시편 제조예 3: $Ti_{16.6}Zr_{16.6}Hf_{16.6}Ni_{16.6}Cu_{16.6}Fe_{17}$

[0047] Co 대신 Fe(5mm이하의 벌크 형태, 순도 > 99.9%)를 사용하고, Ti, Zr, Hf, Ni, Cu, 및 Fe를 최종 생성된 비정 질합금이 $Ti_{16.6}Zr_{16.6}Hf_{16.6}Ni_{16.6}Cu_{16.6}Fe_{17}$ 의 조성을 갖도록, 총량으로 정량화한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법으로 봉상 시편을 제조하였다.

[0048] 합금시편 비교예들 1 내지 4: $Ti_{16.6}Zr_{16.6}Hf_{16.6}Ni_{16.6}Cu_{16.6}Ag_{17}$

[0049] Co 대신 Ag, Al, Sn, 및 Mo(10mm 이하의 벌크 형태, 순도 > 99.99%)를 사용하고, 최종 생성된 비정질합금이 $Ti_{16.6}Zr_{16.6}Hf_{16.6}Ni_{16.6}Cu_{16.6}Ag_{17}$, $Ti_{16.6}Zr_{16.6}Hf_{16.6}Ni_{16.6}Cu_{16.6}Al_{17}$, $Ti_{16.6}Zr_{16.6}Hf_{16.6}Ni_{16.6}Cu_{16.6}Sn_{17}$, 및 $Ti_{16.6}Zr_{16.6}Hf_{16.6}Ni_{16.6}Cu_{16.6}Mo_{17}$ 의 조성을 갖도록, 총량으로 정량화한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법으로 봉상 시편들을 각각 제조하였다.

[0050] <합금 시편 평가예: 기계적 특성 분석>

[0051] 제조된 합금 시편의 기계적 특성을 평가하기 위하여 만능시험기(Universal Testing Machine)를 이용하여 압축강도를 측정하였다. 압축강도 측정은 상온에서 등축 압축응력으로 시험하였으며 일정한 변형속도 (strain rate= 1×10^{-3} /s)의 조건에서 수행되었다. 압축시험을 위한 시편은 직경 2mm, 높이 4mm의 봉상시편으로 준비하였으며 시편의 파괴가 일어날 때까지 변형되었다.

[0052] 하기 표 1은 제조된 합금 시편들의 조성 및 기계적 특성을 나타낸다.

표 1

[0053]

	조성	σ_y (MPa)	σ_{max} (MPa)	ϵ_p (%)
시편 1	$Ti_{16.6}Zr_{16.6}Hf_{16.6}Ni_{16.6}Cu_{16.6}Co_{17}$	2091.942	2209.268	2.283
시편 2	$Ti_{16.6}Zr_{16.6}Hf_{16.6}Ni_{16.6}Cu_{16.6}Nb_{17}$	1635.183	2019.628	2.47
시편 3	$Ti_{16.6}Zr_{16.6}Hf_{16.6}Ni_{16.6}Cu_{16.6}Fe_{17}$	2255.76	2353.159	1.5
시편 4	$Ti_{16.6}Zr_{16.6}Hf_{16.6}Ni_{16.6}Cu_{16.6}Ag_{17}$	1137.352	1137.352	-
시편 5	$Ti_{16.6}Zr_{16.6}Hf_{16.6}Ni_{16.6}Cu_{16.6}Al_{17}$	949.68	1010.183	0.353
시편 6	$Ti_{16.6}Zr_{16.6}Hf_{16.6}Ni_{16.6}Cu_{16.6}Sn_{17}$	1209.42	1390.20	0.44
시편 7	$Ti_{16.6}Zr_{16.6}Hf_{16.6}Ni_{16.6}Cu_{16.6}Mo_{17}$	1242.62	1242.62	-
σ_y (MPa) : 시편 변형이 시작될 때의 응력 σ_{max} (MPa) : 시편 파괴가 일어난 시점의 응력 ϵ_p (%) : 변형의 정도				

[0054] 도 2 내지 8은 시편들 1 내지 7의 X선 회절 그래프들(a)과 상온에서의 압축응력하의 응력-변형 커브(stress-strain curve)들(b)이다.

[0055] 도 2 내지 8의 응력-변형 커브들(b) 및 상기 표 1을 참조하면, 화학식들 1 내지 3에서 M¹이 Co, Nb, 및 Fe인 경우(즉, 시편들 1 내지 3의 경우)에는 M¹이 그 외의 다른 금속들 즉, Ag, Al, Sn, Mo인 경우(즉, 시편들 4 내지 7의 경우)에 비해 우수한 강도(σ_y (MPa), σ_{max} (MPa))를 나타내면서도, 소성구간(ϵ_p (%))이 증가하여 연성 또한 향상됨을 알 수 있다.

[0056] 도 2 내지 8의 X선 회절 그래프들(a)을 참조하면, 시편들 1 내지 7은 모두 6개의 금속 원소를 함유하는 합금임

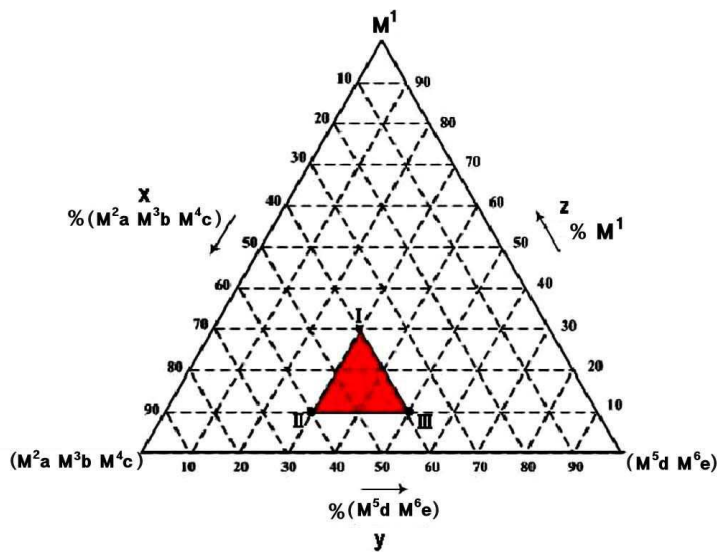
에도 불구하고 비교적 간단한 피크들만 나타남을 알 수 있다. 이로부터, 시편들 1 내지 7은 단순 고용체 (simple solid solution)를 형성하였음을 알 수 있다.

[0057]

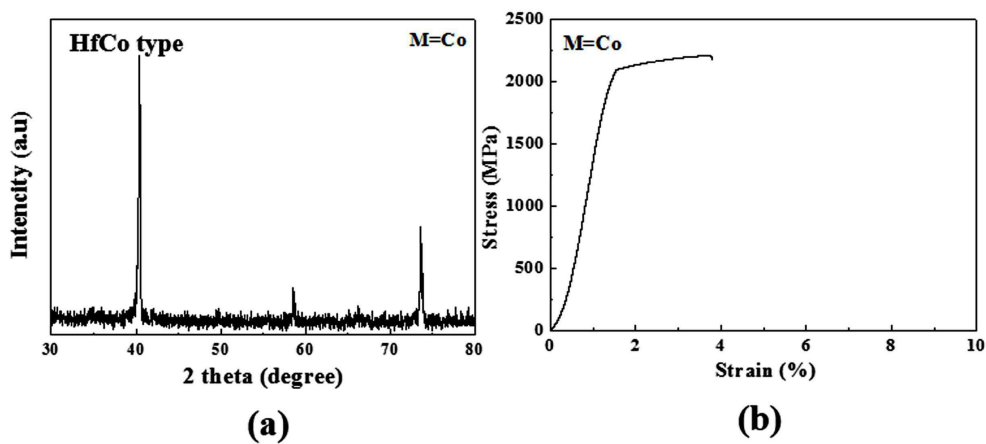
이상, 본 발명을 바람직한 실시예를 들어 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예에 한정되지 않고, 본 발명의 기술적 사상 및 범위 내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러가지 변형 및 변경이 가능하다.

도면

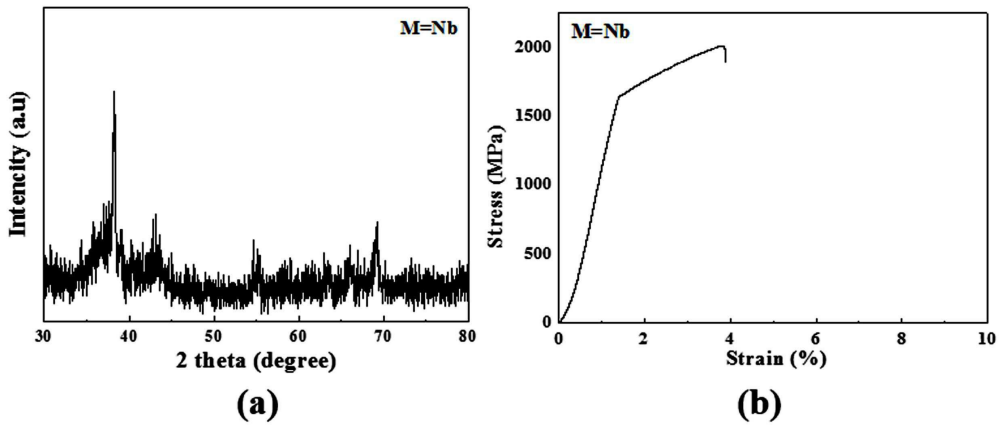
도면1



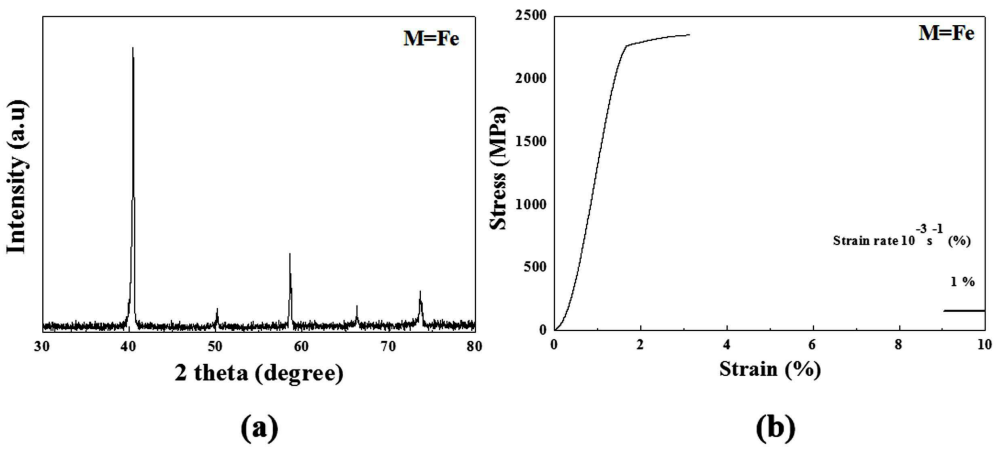
도면2



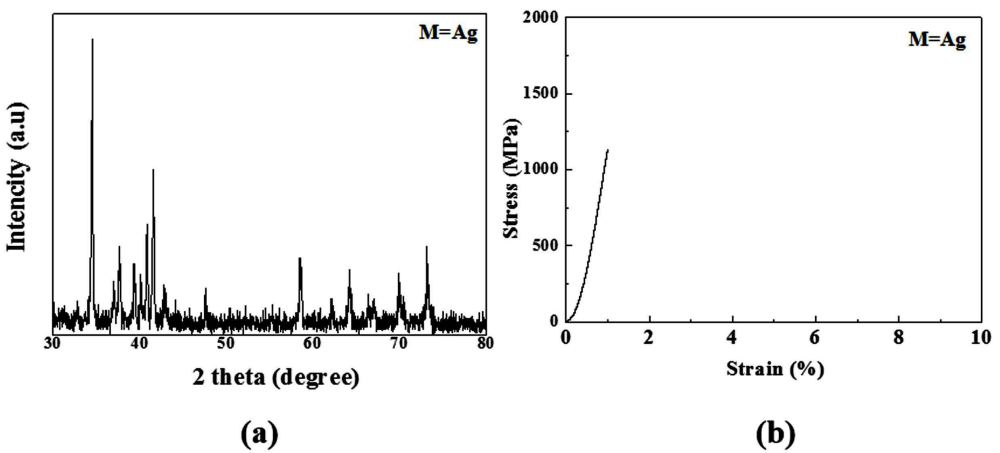
도면3



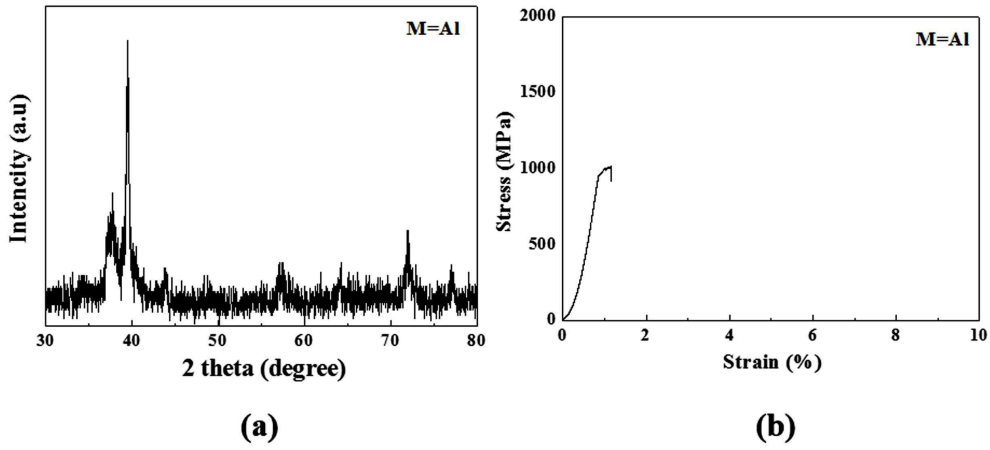
도면4



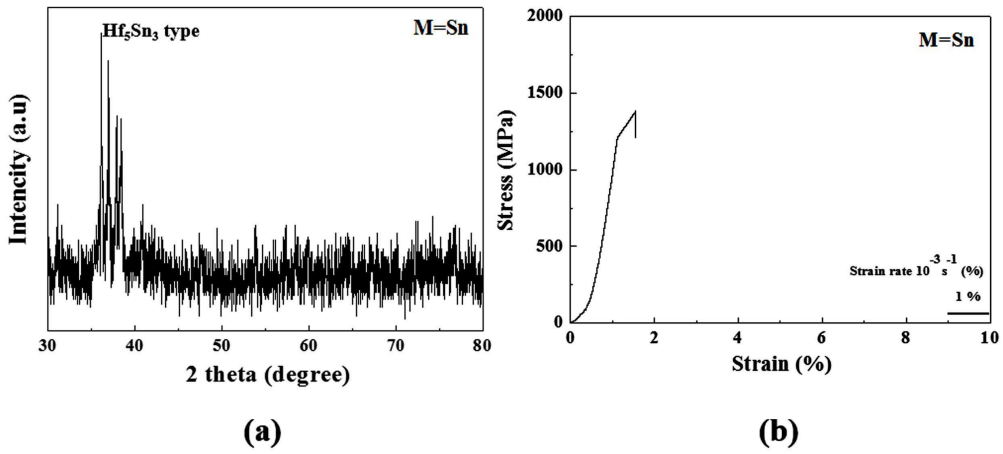
도면5



도면6



도면7



도면8

