고비강도와 고연신을 가지는 다중변형기구 하이엔트로피 합금 개발

윤국노¹ · 오현석¹ · 이제인² · 박은수^{1,*}

¹서울대학교 재료공학부

²부산대학교 재료공학부

Development of Light-Weight TRIP/TWIP FCC High Entropy Alloy with High Specific Strength and Large Ductility

Kook Noh Yoon¹, Hyun Seok Oh¹, Je In Lee², and Eun Soo Park^{1,*}

¹Department of Materials Science and Engineering, Research Institute of Advanced Materials & Institute of Engineering Research, Seoul National University, 08826, Republic of Korea

²School of Materials Science and Engineering, Pusan National University, Busan 46241, Republic of Korea

Abstract: In this study we developed a novel (TRIP+TWIP) high entropy alloy (HEA) with high specific strength and large ductility. First, by controlling the atomic constitution of the 3d transition metals (Cr, Mn, Fe, Co, and Ni), we designed a light-weight TRIP-assisted dual-phase HEA with a non-equiatomic composition of $\text{Cr}_{22}\text{Mn}_6\text{Fe}_{40}\text{Co}_{26}\text{Ni}_6$, which exhibited 5% lighter density than the Cantor HEA. Secondly, we systematically added Al (a lightweight element (2.7 g/cm^3), which has a large atomic size misfit with 3d transition metals, and Ferrite stabilizer) up to 5 at.% in $\text{Cr}_{22}\text{Mn}_6\text{Fe}_{40}\text{Co}_{26}\text{Ni}_6$ HEA. With increasing Al content, the phase constitution of the alloy changed from a dual-phase of FCC and HCP (0 to 2.0 at.%) to a FCC single-phase (2.5 to 3.5 at.%), to a dual-phase of FCC and BCC (4.0 to 5.0 at.%). In particular, the $(\text{Cr}_{22}\text{Mn}_6\text{Fe}_{40}\text{Co}_{26}\text{Ni}_6)_{97.5}\text{Al}_{2.5}$ HEA with the FCC single-phase exhibited a large Hall-Petch coefficient and relatively lower thermal conductivity due to its three times larger atomic size mismatch (δ) than the Cantor HEA, which causes the superior solid solution strengthening effect. Furthermore, the $(\text{Cr}_{22}\text{Mn}_6\text{Fe}_{40}\text{Co}_{26}\text{Ni}_6)_{96}\text{Al}_{4.0}$ HEA, a boundary composition of BCC precipitation in the FCC phase, exhibited a 10% higher specific strength than the Cantor HEA as well as 50% larger strain, due to the unique TRIP and TWIP complex deformation mechanism. This result shows that the addition of Al in $\text{Cr}_{22}\text{Mn}_6\text{Fe}_{40}\text{Co}_{26}\text{Ni}_6$ HEA can result not only in greater chemical complexity due to the multi-component high entropy compositions, but also microstructural complexity due to the increase in competing crystalline phases. The confusion effect caused by both complexities lets the alloy overcome the trade-off relationship among conflicting intrinsic properties, such as strength versus ductility (or density). Consequently, these results pave the way for a new design strategy of a novel (TRIP+TWIP) HEA with high specific strength and large ductility.

(Received August 19 2021; Accepted September 8, 2021)

Keywords: High entropy alloy, Al addition, Complexity, Specific strength, Deformation mechanism

1. 서 론

최근 야금학 분야의 가장 큰 이슈 중 하나인 하이엔트로피 합금(high entropy alloy, HEA)은 결정구조에 따라 6

개의 대표 그룹으로 분류할 수 있으며, 다양한 합금 조성에서 활발한 연구가 진행 중이다. HEA는 기존의 상용 합금과는 다르게 다종의 주원소가 단일상 내에서 동시에 작동하기 때문에 독특한 특성을 나타내는 것으로 알려져 있다 [1-3]. 그 중에서도 Cantor HEA를 대표로 하는 3d 전이 금속(transition metal, TM)을 중심으로 한 FCC CrMnFeCoNi HEA 시스템은 다종의 주원소가 유발하는 높은 고용 강화효과 뿐만 아니라, 상용 합금 대비 상대적

- 윤국노: 박사과정, 오현석: 박사후 연구원, 이제인 · 박은수: 교수

*Corresponding Author:

[Tel: +82-2-880-7221, E-mail: 52Tuespark@snu.ac.kr]

Copyright © The Korean Institute of Metals and Materials

으로 낮은 적층 결함 에너지(stacking fault energy, SFE)를 가지는 것으로 알려져 있다. 이와 같은 특성은 소재의 높은 강도는 물론 plasticity의 관점에서도 TWIP (Twinning-induced plasticity)/TRIP (Phase transformation induced plasticity)과 같은 변형 기구를 동반하며 매우 큰 연신을 제공한다 [4-5]. 이러한 우수한 특성들 덕분에 HEA는 신 개념 구조 소재로써 큰 주목을 받고 있다.

한편, 일반적으로 소재의 원자량은 원자간 결합 세기와 비례하기 때문에, 같은 원자 충전률(Atomic packing fraction, APF)을 가지는 FCC 소재의 경우 그 밀도의 증가에 따라 강도가 증가하는 경향을 보인다. 단, 등성분계의 Cantor HEA의 경우 비슷한 강도를 가지는 상용 Fe-rich 오스테나이트 강과 비교하여 상대적으로 높은 밀도를 가지기 때문에, 철강 소재를 대체하는 구조용 소재로써 면심입방구조(Face centered cubic, FCC)의 HEA를 활용하기 위해서는 새로운 합금 개발 전략이 반드시 필요하다. 부연하면, 철강 소재가 가지 주 원소인 Fe를 제외하면 Cr, Mn 등 Fe 대비 상대적으로 가벼운 원소로 구성되는 것과는 다르게, HEA는 Fe 대비 상대적으로 무거운 Ni, Co 등을 많이 포함하게 된다. 이는 소재 자체의 밀도를 높일 뿐만 아니라, 산업 현장에서 중요하게 고려되는 비강도(항복강도/밀도)의 관점에서 큰 단점으로 지적된다 [6-8].

이러한 문제의식을 바탕으로 다양한 산업분야에 보다 폭넓은 활용을 위해 고비강도/고연신의 경량(light-weight, LW) HEA를 개발하기 위한 다양한 연구가 수행되어 왔다. 먼저 HEA의 무게 자체를 낮추는 방법으로써, Mg, Al, Ti 등의 경량 원소를 주요 구성 원소로 하는 LW-HEA의 연구 개발이 시도되고 있다. 그러나 이러한 합금 시스템은 밀도를 크게 낮출 수는 있지만, 구조용 소재로 활용하기에 상대적으로 기계적 특성이 우수하지 못하다. 일 예로 $Mg_{20}(AlCuMnZn)_{80}$ HEA의 경우 4.29 g/cm^3 수준의 저밀도를 가지지만, 최대 428 MPa의 압축 항복강도와 최대 3.29%의 압축 연신율을 가져 실제 구조용 재료로 활용이 매우 어렵다 [6]. 뿐만 아니라, $5\text{--}6 \text{ g/cm}^3$ 수준의 $AlNbTiV$ HEA의 경우에도 압축 항복강도는 1 GPa 이상으로 매우 높지만, 최대 압축 연신율이 5% 이하로 철강 소재를 대체하는 것에는 무리가 있다 [7].

한편 HEA의 기지 자체를 경량화 하는 보다 현실적인 방법으로써, 이미 개발된 HEA 시스템에 경량 원소인 Al, Ti 등을 합금화 하는 방법 역시 고려되고 있다. 실제로 FCC HEA와 고용도를 가지는 Al을 수 퍼센트 합금화 하여 기존 Cantor HEA 대비 수 % 이상 경량화 한 연구들이 보고되고 있다 [8]. Fig. 1은 3d TM 들과 Al의 금속

원자 반경(metallic radius, r)와 전단 계수(shear modulus, G)를 원자번호 순서에 따라 나타낸 것이다. 그림에 나타난 것과 같이, 대표적 경량원소인 Al은 다른 3d TM들과 비교하여 상대적으로 큰 원자 반경 차 및 전단계수 차이를 가지기 때문에, 소량 첨가만으로도 기존 FCC HEA 구성 원소 조성제어에 의한 경우보다 더 큰 고용강화 효과를 기대할 수 있다. 또한, 경량 원소인 Al은 Cantor HEA를 구성하는 원소들 중, Ni 및 Co 보다 약 50% 수준의 낮은 원자량을 갖는다. 따라서 이와 같은 고중량 원소를 Al으로 대체한다면, 강도 및 경량화의 측면에서 큰 이득을 가질 수 있다. 즉, 이와 같은 LW 원소를 고용도 이내로 첨가하는 방식은 밀도를 낮추는 동시에 고용강화 효과를 극대화하여 비강도의 측면에서 큰 강점을 가진다고 할 수 있다.

그러나, Al은 다양한 철계 합금 개발 시 활용되어 온 대표적인 페라이트 안정화 원소로써, FCC HEA에서도 FCC 상의 상 안정성을 낮추고 쉽게 체심입방 구조(body centered cubic, BCC)의 석출물을 형성시킨다. 일례로 Cantor HEA에 Al 첨가 시 Al을 center로 하는 고경도 석출물인 Al-Ni-rich B2 규칙상(ordered phase)가 석출된다는 보고가 다수 있었다 [9-11]. 물론 이와 같은 B2 상의 석출을 통해 강도 향상을 꾀할 수 있지만, 이러한 석출물의 형성은 새로운 상계면을 만들어 대부분의 경우 소재 연신을 급격히 감소시키는 한계를 가진다 [12].

뿐만 아니라, Al의 합금화는 HEA의 장점 중 하나인 낮은 SFE를 증가시켜, 다양하게 발현 가능한 변형 기구를 제한하는 효과를 가진다. 앞서 설명한 바와 같이, 3d TM으로 구성된 FCC HEA는 일반적인 상용 합금과 비교하여 낮은 SFE를 가지기 때문에, 변형 중 쉽게 쌍정(twinning) 형성 혹은 육방조밀(hexagonal closed packed, HCP) 구조의 새로운 상으로의 상변태를 통한 소성 특성의 개선이 보고된 바 있다. 그러나 Al의 합금화는 FCC에서 HCP로의 상변태 에너지($\Delta G_{FCC-HCP}$)에 의해 결정되는 SFE를 높이는 결과를 가져와, 변형 거동 제어에 의한 우수한 가공 경화율의 확보 및 연신 특성 향상을 꾀하기 어렵게 한다. 종합하면 Al의 첨가는 무게 감소와 고용강화 효과를 제공할 수 있는 순기능이 있지만, 소량 첨가시에도 새로운 석출상을 형성하거나 SFE를 급격히 높이는 역기능이 있다. 따라서, 기존에 보고된 FCC HEA에 단순히 Al을 첨가하여 우수한 비강도와 높은 연신을 동시에 달성하는 데는 어려움이 있었다.

본 연구에서는 이러한 문제점을 극복하고자 FCC HEA를 구성하는 3d TM 중 상대적으로 경량 원소의 분율을 높게 제어하면서도 동시에 합금 자체의 SFE를 극단적으로

낮추는 합금 설계를 CALPHAD 기반으로 수행함으로써, 비등성분계 $\text{Cr}_{22}\text{Mn}_6\text{Fe}_{40}\text{Co}_{26}\text{Ni}_6$ 조성에서 LW TRIP assisted Dual Phase (TADP) HEA를 제조한 후, 이를 기지 합금으로 하여 Al을 최대 5 at.%까지 합금화 하면서 Al 첨가에 따른 밀도, 강도 및 변형기구 등 기계적 특성 변화를 체계적으로 고찰하고자 하였다. 결과로써, 본 논문에서는 (FCC+HCP) 복합상 영역과 (FCC+BCC) 복합상 영역 사이에 FCC 단일상 안정영역에서 Al 첨가에 의한 저밀도-고용강화 특성을 극대화 하면서도, SFE는 충분히 낮아 TRIP과 TWIP 특성을 동시에 구현하여 최대 인장강도(Ultimate tensile strength, UTS)와 연신을 극대화 할 수 있는 경량 다중 변형기구 고엔트로피 합금을 새롭게 개발하였다. 이를 통해 기존 HEA의 장점은 유지하면서도 trade-off 관계에 있는 저밀도-고강도-고연신 특성을 동시에 최적화 할 수 있는 신개념 고엔트로피 합금을 개발하고, 관련 합금을 개발하는 가이드라인을 체계적으로 제시하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 조성변화에 따른 상 안정성 및 깁스에너지 등 열역학적 상태를 계산하기 위하여 Thermo-calc 소프트웨어를 사용하였으며, 데이터베이스로는 TCHEA3를 활용하였다. 이때, SFE를 대변하는 인자로 $\Delta G_{\text{FCC-HCP}}$ 값 계산을 위해서 CrMnFeCoNi 합금시스템내 각 조성의 상온 조건(300K)에서 G_{FCC} 와 G_{HCP} 의 차이를 계산하였다.

본 연구의 CrMnFeCoNi(-Al) 합금 시편은 아크 멜팅을 통해 Ar 분위기 하에서 최소 5회 이상 재용해하여 제조하였다. 제조된 시편은 상용 냉연기를 활용해 최대 70%까지 압축하여 1.5 mm 두께의 판상으로 제조하였다. 이때 각 단계 간의 압하율은 5-10%를 유지하여 미소 크랙의 형성을 방지하였다. 또한 대기환경 muffle furnace를 통해 균질화 열처리는 1200 °C에서 12 시간 동안 행하여 단일 FCC 상이 형성될 수 있도록 하고, 재결정화 열처리는 모든 합금의 결정립 크기가 약 5-10 μm 로 유사하게 형성되도록 각 합금조성에 따라 800 °C에서 20 분 이내 내지 900 °C에서 10 분 이내의 범주에서 최적화를 통해 진행하였다. 모든 열처리 후 시편은 해당 온도에서 즉시 수냉하였다.

제조된 합금의 밀도(ρ)는 Archimedes 법을 사용하여 계산하였다. 밀도 계산을 위해서는 Mettler toledo의 XS204 전자저울이 사용되었으며, 측정의 정밀성 확보를 위하여 용매로는 물 보다 고점도, 저밀도인 트리데케인(Tridecane, 0.756 g/cm³)을 활용하였다. 각 소재의 밀도는 상온에서 최소 5 회 이상 측정을 통해 계산한 후, 최대-최소 값을 제

외한 나머지 값들의 평균으로 구하였다.

제조된 합금의 결정구조는 X-선 회절분석법(D2 phaser, Brucker)을 통해 확인하였다. 회절 피크의 높은 인텐시티 확보를 위하여, 시편을 분당 15도 회전시키며, 1도 당 5초의 노출 시간을 주어 분석했다. 각 소재의 격자 상수(lattice parameter, a)는 X-선 회절 분석을 통해 얻어진 FCC 상의 (111) 피크를 Bragg's equation에 따라 역산하여 계산하였다. 추가적으로 보다 면밀한 상분석을 위하여 포항 가속기 연구소의 5A XRS 빔라인을 활용하였다. 활용한 빔라인의 파장(λ)은 0.692650 Å이었으며, 샘플로부터 디텍터까지의 거리는 LaB_6 를 활용해 캘리브레이션 하였다. 측정 시험편은 10 × 10 mm² 면적의 1 mm 두께 시편을 반사 모드를 활용하여 측정하였다.

또한, 소재 변형 전후의 미세구조 확인을 위하여, SEM 및 EBSD 분석을 수행하였다. 이 때 SEM은 Jeol 사의 SU-70 FE-SEM을 활용하였으며, EBSD 분석에는 EDAX사의 TSL Software를 활용하였다. 본 연구에서 EBSD 분석시 형성될 수 있는 HCP 마르텐사이트의 최소 예상 두께인 100 nm를 기준으로 최대 75 nm의 step size를 사용하였다. 한편, 각 시편에서 평균 결정립 크기의 계산은 FCC 및 HCP 상간 계면을 제외한 순수 입계의 크기를 기준으로 계산하였다.

소재의 열전도도(κ)는 상기 아르키메데스법을 통해 얻은 ρ 와 열확산계수(α), 그리고 비열(C_p)을 곱하여 계산하였다. 이때, 밀도는 온도에 따라 변화하지 않고, 상온의 값이 유지된다고 가정하였다. 또한 α 는 Netzsch사의 LFA 457 장치를 활용하여 측정하였다. 이때 측정 시편은 ASTM E1461을 준용하여 12.7 mm 지름과 1.5 mm 두께의 원판 형태 시편을 가공하여 활용하였다. α 의 측정은 상온인 25 °C를 포함하여, 50 °C 부터 50 °C 간격으로 300 °C까지 순차적으로 얻었다. 이때 데이터의 안정성 확보를 위해 각 온도에서 3 번씩 데이터를 얻어 평균값을 구하였다. 한편 소재의 비열은 Perkin Elmer 사의 DSC 8500 장치를 활용하여, 상온부터 300 °C까지 상승시켜 가며, 상온을 포함해 50 °C 부터 50 °C 간격으로 분석하였다.

개발 합금의 기계적 특성은 Instron 사의 만능 기계시험기 (Instron 5967)를 통해 분석하였다. 모든 인장 시험은 10⁻³ sec⁻¹ 속도로 측정하였으며, 연신율은 레이저 신율계를 활용하여 정밀하게 측정하였다. 이 때, 인장 시험편은 ASTM E8 준용하여 25 mm의 게이지 길이를 가진 미니어 처 크기 판상으로 제작하여 측정하였다. 미니어 처 크기의 인장 시험편의 게이지 두께, 폭 및 너비는 각각 1.5±0.1 mm, 3.175 mm 및 15 mm로 방전 가공하여 준비하였다. 모든

Fig. 1. Metallic radius and shear modulus of 3D transition metals and Al.

기계적 특성 평가 결과는 3 회 이상 측정한 것의 평균 특성을 반영할 수 있는 결과로 도시하였다.

3. 실험 결과

3.1 Alloy design of LW DP-HEA

본 연구에서는 먼저 CrMnFeCoNi 5원계 합금시스템에서 SFE를 최대한 낮추면서도 금속간 화합물상이 석출되지 않는 FCC 상 형성 조건의 합금 설계를 수행하였다. 이때, 일반적인 3d TM 기반 FCC 합금의 SFE는 다음의 수식과 같이 나타낼 수 있다:

$$SFE = 2\rho_s \Delta G_{FCC-HCP} + 2\sigma_i \quad (1)$$

이 식에서 ρ_s 는 {111} 면의 면밀도 (molar surface density)이고, σ_i 는 FCC와 HCP 상 사이의 계면 에너지 (interfacial energy)를 의미한다. 일반적으로 같은 합금 시스템에서 ρ_s 와 σ_i 의 경우 거의 비슷한 값을 가지기 때문에, [13] 상기 수식 (1)을 통해 합금의 전체 SFE는 $\Delta G_{FCC-HCP}$ 에 의해 주로 결정된다고 판단할 수 있다 [14]. 따라서, 본 연구에서는 계산된 $\Delta G_{FCC-HCP}$ 의 변화를 SFE의 변화와 같은 개념으로 활용해 조성을 설계하였다.

상기 고찰을 바탕으로 본 연구에서는 등성분계 Cantor HEA 대비 SFE를 낮추는 방향으로 신합금 설계를 위해, 먼저 $\Delta G_{FCC-HCP}$ 의 시뮬레이션 계산 결과를 바탕으로 SFE를 높이는 방향으로 작동할 수 있는 Ni와 Mn의 함량을 같은 5원계 시스템에서 기존에 Dual phase 형성이 보고된 $Cr_{20}Mn_6Fe_{34}Co_{34}Ni_6$ HEA [5]와 동일한 수준인 6 at.%로 고정하였다. 다만 6 at.%만 합금화 된 Mn과 Ni은 모두 오스테나이트 안정화 원소인 것으로 알려져 있기 때문

Fig. 2. (a) Isotherm at 900 °C of the pseudo ternary system Fe-Co-Cr, which contains 6 at.% of Mn and Ni, respectively. (b) Pseudo-binary phase diagram of the system (Cr_{36.7}Mn₁₀Co_{43.3}Ni₁₀)-Fe.

에, Co 및 Cr 등의 페라이트 안정화 원소에 의해 BCC상이 석출되지 않도록 Fe를 기준으로 첨가량을 보완적으로 제어하고자 하였다. Fig. 2(a)는 Ni 및 Mn의 전체 분율을 각각 6 at.%로 고정하고 계산한 Fe-Co-Cr의 의사 3원계 합금에 대해 900 °C에서 등온 단면도(Isotherm)를 나타낸다. 이 때, 계산온도 900 °C는 재결정화를 위한 온도 조건으로 설정하였다. 한편, Cr은 전체 합금의 SFE를 낮추는 역할을 할 뿐만 아니라, 3d TM 중 가장 낮은 밀도를 가지기 때문에, 경량 HEA 제조를 위해서는 그 양을 최대화하는 것이 유리하다. 그러나 Cr이 과량 합금화 되는 경우, 도면에 나타난 바와 같이 단일 고용체를 형성하지 못

하고, 쉽게 σ 상이 형성될 수 있기 때문에, 최대 분율을 제한할 필요가 있었다. 따라서, Fe를 기준으로 하여 σ 상 형성 경계조건인 Cr과 Co의 분율을 각각 11:13으로 결정하였다.

Fig. 2(b)는 상기에서 언급한 조건을 기준으로 $\text{Cr}_{36.7}\text{Mn}_{10}\text{Co}_{43.3}\text{Ni}_{10}$ 합금과 Fe 간의 의사 2원계 상태도 (Pseudo-binary phase diagram)을 나타낸다. 이때, 합금이 TRIP 특성을 발현할 수 있도록, 상태도 상에서 FCC+HCP 복합상 구조를 가지는 영역 중 HCP 영역이 가장 넓은 조건인 Fe의 함량을 40 at.%로 결정하였다. 이를 통해, Cantor HEA에서 $\text{Cr}_{20}\text{Mn}_6\text{Fe}_{34}\text{Co}_{34}\text{Ni}_6$ DP-HEA를 거쳐 $\text{Cr}_{22}\text{Mn}_6\text{Fe}_{40}\text{Co}_{26}\text{Ni}_6$ LW-DP-HEA를 개발하였다. 제조된 시편의 X-선 회절 분석을 통하여, Cantor HEA는 FCC 단일상을 가지는 반면, DP-HEA와 LW-DP-HEA 경우 복합상 (FCC+HCP) 구조를 가지는 것을 확인할 수 있다. 이러한 경향은 CALPHAD 계산을 통해 얻어진 $\Delta G_{\text{FCC-HCP}}$ 값이 Cantor HEA의 1927.8 J/mol·K에서, DP-HEA의 5.4 J/mol·K 그리고 LW-DP-HEA의 -175.06 J/mol·K로 감소하는 것과 일맥상통한다. 더불어 본 연구에서 개발된 LW-DP-HEA는 Cantor HEA의 8.31 g/cm³ 보다 약 2.5% 낮은 7.95 g/cm³의 밀도 값을 가진다. 정리하면, 본 연구에서는 Cr-Mn-Fe-Co-Ni 5원계 합금에서 비등성분계 구성원소의 비율 조절을 통해 상대적으로 가벼우면서도 응력유기 변태가 가능한 Dual phase (FCC+HCP) 구조를 가지는 $\text{Cr}_{22}\text{Mn}_6\text{Fe}_{40}\text{Co}_{26}\text{Ni}_6$ LW-DP-HEA 조성을 개발하고, 이를 LW-00 HEA로 명명하였다.

3.2 Effect of Al addition on LW-00 HEA

다음으로 본 연구에서는 LW-00 HEA에 Al을 첨가하여 특성 변화를 체계적으로 고찰하였다. 이때, LW-00 HEA를 기준으로 Al의 첨가량에 따라 각각 LW-XX HEA로 명명하였다. 일 예로, Al 첨가량이 1.0 at.% 인 경우, LW-10 HEA로 명명하였다.

Fig. 3(a)는 LW-00 내지 LW-50 HEA의 X-선 회절 분석 결과를 보여준다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이, LW-00 HEA에 Al을 첨가함에 따라, 0.0 at.%부터 2.0 at.%까지는 FCC와 HCP의 복합상, 2.5 at.%부터 4.0 at.%까지는 FCC 단일상, 5.0 at.%에서는 FCC와 BCC의 복합상을 형성한다. 한편, Fig. 3(a)의 Inset은 X-선 회절 분석 결과에서 FCC (111) 피크위치를 기준으로 계산한 a 값을 나타낸다. a 값은 Al의 첨가에 따라, LW-00 HEA의 3.58 Å에서 LW-25 HEA의 3.62 Å까지 점진적으로 증가하다 이후에는 유사한 값을 가지는 것을 알 수 있다. 이는

Fig. 3. (a) XRD traces of LW-00, LW-10, LW-25, LW-40, and LW-50 HEAs. The inset shows the lattice parameter of each alloy, which is calculated from the (111) peak of each XRD data. (b) High-energy X-ray diffraction pattern of LW-40 HEA that is composed of FCC matrix and B2 precipitates.

FCC 상에 Al의 최대 고용도가 2.5 at.% 부근인 것을 의미한다. 한편, Fig. 3(a)의 LW-50 HEA에 대한 XRD 결과를 보면 FCC 상과 함께 B2 상의 피크를 확인할 수 있다. 이는 기존에 보고된 Cantor HEA에 첨가한 경우와 유사하게 LW-DP HEA에 Al을 과량 첨가하는 경우 Ni-Al-rich 조성의 B2 상 석출을 야기하는 것으로 해석할 수 있으며, 이를 통해 FCC 상의 a 는 3.61 Å으로 LW-25 HEA에 비해 약간 감소되는 경향을 나타낸다. 이러한 결과를 통해 구성원소들과 원자 반경 차이가 큰 Al의 합금화는 원자 반경차의 값을 증가시키며, 추가적인 B2 결정상이 없는 경계 조건에서 고용강화 효과가 극대화될 수 있음을 유추할 수 있다. 한편, Fig. 3(a)의 Inset에서 a 변화를 보면, FCC 상 이외에 XRD 분석을 통해서 다른 상이 검출되지 않은 LW-40 HEA의 경우에도 LW-25 HEA와 비교하

여 **a** 값의 일부 감소를 확인할 수 있다. 이를 통해 Al을 4 at.% 첨가한 경우에도 FCC상 기지내에 B2 상이 석출되어 있을 수 있다는 것을 유추할 수 있다.

Fig. 3(b)는 포항 방사광 가속기에서 측정된 LW-40 합금의 XRS 분석 결과이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이, 상기 범용 XRD 장치에서는 확인할 수 없던 B2 상의 형성을 명확히 확인할 수 있었으며, 그 분율은 Rietveld 분석에 의해 5% 이하로 분석되었다. 특히, Fig. 3(b)의 우측 확대된 이미지내 BCC 결정구조의 (110) 피크 이외에도, B2 상의 초격자 상을 의미하는 (100) 피크를 2 theta 기준 약 31°에서 확인할 수 있었다. 이러한 결과를 통해 LW-40 HEA는 FCC 기지에 B2상의 석출이 시작되는 경계조성 부근인 것으로 해석할 수 있다. 이와 같이 소량으로 형성된 나노 미터 단위의 석출물은 전위의 이동을 방해하는 등 석출 강화 효과는 매우 미미하면서도, 오히려 전체 기지의 고용강화 효과를 낮추는 부정적인 역할을 할 수 있다 [15].

Fig. 4(a)는 LW-00 HEA에 Al을 첨가함에 따라 밀도가 크게 선형적으로 감소하는 것을 보여준다. 실제로 Al이 전체 합금 원소 대비 4 at.% 합금화 한 LW-40 HEA의 경우 밀도가 약 7.63 g/cm³ 수준으로 Cantor HEA 대비 약 10% 감소를 보였다. 이는 각 구성 원소들의 평균 밀도를 Rule of mixture (ROM) 로 계산한 것보다 더 큰 감소를 보이는 것으로써, 상대적으로 큰 원자 반경 차이를 가지는 Al 합금화에 따른 lattice stretch에 의한 격자 뒤틀림 효과로 판단할 수 있다. 한편, LW-50 HEA의 경우 밀도가 약 7.41 g/cm³으로, Al 첨가량이 증가함에 따라 다른 LW-XX 합금들에서 나타난 밀도 감소 폭과 비교하여, 경향성에서 크게 벗어난 감소를 보였다. 이는 Fig. 3(a)에서 고찰한 바와 같이 Al 함량이 증가함에 따라 APF이 68%로 상대적으로 낮은 BCC 구조의 B2 상이 다량 석출됨으로써 부피 팽창에 의해 유발된 추가적인 밀도 감소로 해석할 수 있다.

Fig. 4(b)는 LW-00 HEA에 Al을 첨가함에 따라 $\Delta G_{\text{FCC-HCP}}$ 값의 변화를 보여준다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이, Al의 합금화는 $\Delta G_{\text{FCC-HCP}}$ 값의 급격한 증가를 가져올 수 있으며, 이는 FCC 상안정성 저하와 관련이 있다. 부연하면, Fig. 3(a)에서 확인한 바와 같이, Al이 2 at.% 포함된 LW-20 HEA까지는 HCP와 FCC간의 복합상 미세구조가 나타나지만, LW-25 HEA부터는 FCC 단상 합금이 형성된다. 이는 페라이트 안정화원소인 Al 첨가에 따라, HCP 상과 경쟁 관계에 있는 B2 상이 안정화됨에 따라 경쟁 결정상 복합화로 인한 Confusion 효과로 HCP 상의 안정성이 낮아지는 때문인 것으로 사료된다.

Fig. 4. (a) Density, (b) $\Delta G_{\text{FCC-HCP}}$, and (c) Atomic size mismatch of LW-XX HEAs.

다음으로 Fig. 4(c)는 Al 합금화에 따른 각 조성에서 원자크기 부정합 인자 값(Atomic size misfit parameter, δ)의 변화를 나타낸다. 이 때 δ 의 계산 식은 아래 수식 (2)를 사용하였으며, 각 원자 반경은 완전 조밀한 금속 결합 내에서 각 원소들의 원자 반경을 의미하는 금속 원자 반경을 사용하여 계산하였다.

$$\delta = 100 \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i \left(1 - \frac{r_i}{\bar{r}}\right)^2} \quad (2)$$

Table 1. Composition, $\Delta G_{\text{FCC-HCP}}$, Phase constitution, and Density of Cantor HEA, DP-HEA, LW-XX HEAs.

Composition (at.%)	Al content (at.%)	$\Delta G_{\text{FCC-HCP}}$ (J/mol)	Phase	Density (g/cm ³)	Note
Cr ₂₀ Mn ₂₀ Fe ₂₀ Co ₂₀ Ni ₂₀	-	1927.8	FCC	8.31	Cantor HEA
Cr ₂₀ Mn ₆ Fe ₃₄ Co ₃₄ Ni ₆	-	59.4	HCP + FCC	8.10	DP-HEA [5]
Cr ₂₂ Mn ₆ Fe ₄₀ Co ₂₆ Ni ₆	0.0	881.2	HCP + FCC	7.95	LW-00
	1.0	1122.9	HCP + FCC	7.84	LW-10
	2.0	1364.6	HCP + FCC	7.76	LW-20
	2.5	1485.4	FCC	7.74	LW-25
	3.0	1606.2	FCC	7.72	LW-30
	4.0	1847.9	FCC(+B2)	7.63	LW-40
	5.0	2137.4	FCC + B2	7.41	LW-50

(여기서, $\bar{r}$ 은 $\sum_{i=1}^n c_i r_i$ 로 정의되며, c_i 와 r_i 는 원소 i 의 첨가 원자 비율과 원자 반지름을 의미한다.)

상기 식으로 계산한 δ 는 일반적인 금속 소재에서 고용강화 효과를 표현하는 대표적인 인자로써, 거의 비슷한 크기를 가지는 3d TM으로 구성된 HEA에 큰 원자 반경 차이를 가지는 Al을 합금화 하는 경우, Al 첨가 효과를 크게 반영하여 변화된다. 이에 대한 보다 자세한 설명은 4장 고찰 부분에서 상술하고자 한다. Table 1은 본 연구에서 개발한 LW-XX HEA들에 대해 조성, $\Delta G_{\text{FCC-HCP}}$ 값, 상 구성, 밀도 변화를 기존 보고된 Cantor HEA, DP-HEA와 비교하여 보여준다.

3.3 Mechanical property of LW-XX HEAs

Fig. 5는 LW-XX HEA들의 공칭 응력-변형률 곡선(engineering stress-strain curve)을 나타낸다. Fig. 5의 우측 표에는 각 합금에 대해 측정된 항복 강도(σ_y), 최대인장강도(σ_{UTS}), 그리고 최대인장강도에서 연신률(ϵ_{UTS}) 값을 도시하였다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이, LW-00 HEA의 항복강도는 393.8 MPa로 Cantor HEA의 330 MPa 수준(결정립 크기 10 μm 내외)보다 15% 이상 큰 값을 가지지만, 연신은 14.1%로 Cantor HEA의 최대 연신의 1/5 수준으로 감소하는 것을 확인할 수 있었다 [16]. 이는 복합상 구조를 가지는 LW-00 HEA (변형 전 약 7.8%의 HCP 제 2상 분율)내 상간 계면에 의한 강화 효과와 계면에서 취약한 파단 거동이 동시에 작동한 것에 기인한 것으로 판단할 수 있다. 한편, LW-10 및 LW-25 HEA는 각각 330.2 및 340.5 MPa의 항복강도와 24.8 및 33.8%의 연신율을 나타낸다. 흥미롭게도 약 3.1%의 HCP 상을 가지는 LW-10 HEA 보다 단상인 LW-25 HEA가 상대적으로 커다란 항복강도와 연신 특성을 나타냈다. 이는 HCP 상의 석출에 의한 계면 강화 효과보다 Al 고용

에 의한 고용강화 효과가 크기 때문인 것으로 이해할 수 있으며, 이를 통해 강도와 연신이 동시에 향상된 단상 FCC HEA를 구현할 수 있다. 다음으로, 나노 크기 B2 상이 석출된 LW-40 HEA의 경우, Al 이 더 많은 양 포함되었음에도 불구하고 LW-25 HEA 보다도 낮은 323.5 MPa 수준의 항복 강도를 나타냈지만 연신은 47.1%로 크게 증가한 것을 확인할 수 있다. 마지막으로 B2 상이 sub- μm 크기 이상으로 성장한 LW-50 HEA 경우에는 항복강도가 710.8 MPa로 급격히 증가하여 LW-40 대비 2 배 이상의 값을 나타냈으나, 연신이 1.5%로 크게 감소한 것을 확인할 수 있었다.

4. 고찰

4.1 Solid solution strengthening of LW-XX HEAs

앞서 설명한 바와 같이 본 연구에서는 비등성분계 CrMnFeCoNi LW-DP-HEA에 Al을 첨가하여 저밀도-고강도-고연신 특성을 동시에 나타내는 단상영역의 FCC HEA를 개발하였다. 본 연구에서 개발한 합금의 격자 비틀림(lattice distortion)의 변화는 앞서 설명한바와 같이 Fig. 3(a)의 Inset에 도시한 XRD 측정을 통해 계산한 a 이외에도 열전도도 변화를 통해 확인할 수 있다. Fig 6은 LW-00 내지 LW-40 HEA의 온도에 따른 열전도도 값의 변화를 나타낸다. 이때, 열전도도는 Wiedemann-Franz law에 의해 다음 수식과 같이 표현된다 [17].

$$\kappa = \kappa_e + \kappa_{ph} \quad (3)$$

이 식에서 κ 는 열전도도를, κ_e 는 전자에 의한 열전도율, κ_{ph} 는 격자 진동(lattice vibration), 즉, 포논(phonon)에 의한 열전도율을 나타낸다. 일반적인 경우, κ_e 는 온도 증가에 따라 전자의 산란에 의해 평균 이동 거리(mean-free path)

Fig. 5. Engineering stress-strain curves of LW-XX HEAs. Inserted table summaries yield strength (σ_y), ultimate tensile strength (σ_{UTS}), and maximum elongation at ultimate tensile strength (ϵ_{UTS}).

가 작아 지기 때문에, 온도에 대해 음의 비례 관계를, κ_{ph} 는 격자 진동의 증가로 인해 양의 비례관계를 갖는다. 금속의 경우에는 쉽게 전도 가능한 자유 전자가 많기 때문에, 대부분의 열전도도가 κ_e 에 의해 결정되어 온도에 대해 음의 기울기를 갖는다. 그러나, 본 연구의 LW-XX HEA들은 그림에서 알 수 있는 바와 같이 RT 부터 300 °C에 이르기까지 κ 가 약 0.021 W/mK²의 양의 기울기로 증가한다. 이는 HEA내 비틀린 격자에 의해 산란된 전자들이 충분한 열전달을 하지 못하기 때문에, κ_{ph} 의 영향력이 커졌기 때문으로 판단할 수 있다 [18,19]. 부연하면, HEA와 같이 커다란 격자변형을 가지는 소재의 경우, 전자들이 이동할 수 있는 mean-free path 값이 최저 값인 원자간 거리 수준으로 감소하기 때문에, 전체 κ 를 구성하는 κ_e 의 기여분이 감소하게 된다. 이때, 격자에 의한 열전도의 경우 온도 증가에 따라 열진동(thermal vibration) 증가로 인해, 양의 기울기를 나타내는 것으로 생각할 수 있다. 특히 Cantor HEA의 열전도도가 약 0.013 K/mK²의 양의 기울기로 증가하는 것과 비교하여, 본 연구의 LW-XX HEA들이 더 큰 양의 기울기 값을 갖는 것을 통해 본 연구의 HEA 합금이 국부적으로 더 큰 격자 뒤틀림을 가진다고 할 수 있다.

상기에 설명한 바와 같이, 비슷한 화학 조성을 가지는 합금에서는 자유 전자에 의한 열전달인 κ_e 가 비슷하다고 가정할 때, κ 의 값이 κ_{ph} 에 의해 결정될 수 있다. 이때 뒤틀린 격자구조는 포논 진동에 의한 에너지 전달을 상쇄하여 열전달을 방해하기 때문에, 상대적으로 낮은 κ 를 가지도록 한다. 즉, HEA의 경우 강한 격자변형을 가지기 때문에, 기존의 상용합금 대비 매우 낮은 κ 값을 가질 수 있

다. Fig. 6에서 알 수 있는 바와 같이, LW-00 HEA의 경우 상온에서 약 15.5 W/mK 수준의 낮은 κ 를 가진다. 이는 일반적인 탄소강(carbon steel)이 상온에서 약 30-50 W/mK 수준의 κ 를 갖는 것과 비교하면 절반 이하의 값이다. 또한, LW-00 HEA에 Al을 첨가함에 따라 κ 는 점차 감소하여, LW-25 HEA 경우에는 상온에서 약 12.3 W/mK로 최저 값을 갖는다. 이는 상온에서 약 12 W/mK 정도인 Cantor HEA와 비슷한 수준임을 알 수 있다. 흥미로운 점은 일반적으로 κ 는 원자간 결합에 의해 결정되는 값으로써, 높은 κ 값을 갖는 원소를 합금화 하는 경우 ROM에 따라 그 값이 커지는데 반해, 다른 구성원소 대비 최소 2배 이상 높은 κ (205 W/mK)를 가지는 Al을 합금화 하더라도 전체 합금의 κ 가 감소했다는 것이다. 특히, LW-25 HEA의 경우, 상간 계면의 영향이 없는 단일 FCC 합금임에도 낮은 κ 를 가지기 때문에, 기지 상인 FCC 상의 격자 변형이 심화됨에 따라 κ (특히, κ_{ph})가 감소한 것으로 유추할 수 있다. 이러한 격자변형 정도를 시각화하기 위해, Fig. 6의 inset에 LW-XX HEA들의 RT에서의 $1/\kappa$ 를 조성에 따라 도시하였으며, LW-25 HEA에서 최대 값을 가짐을 알 수 있다. 또한, 추가적으로 Al이 첨가됨 따라 B2 나노 석출물을 형성한 LW-40 HEA에서는 다시 κ 가 증가하여, LW-00 HEA와 비슷한 수준의 κ 값을 나타냈다. 흥미롭게도 이러한 결과는 Al 함량에 따른 a 의 변화 경향성과도 일치하는 것으로 격자변형에 의한 κ_{ph} 의 감소에 의한 것으로도 해석할 수 있다.

위의 결과를 통해 본 연구의 합금들에 대해서 조성 변화에 따라 a 와 κ 값의 변화 양상이 반비례 관계를 가지는

Fig. 6. Thermal conductivity as a function of temperature in LW-XX HEAs. The inset shows the thermal conductivity change at room temperature according to the Al content.

것을 확인할 수 있었다. 따라서, LW-00 부터 LW-25 HEA까지의 κ 값의 감소는 격자변형의 증가를, 반대로 LW-25에서 LW-40 HEA로 가면서 κ 값의 증가는 격자변형의 감소로 이해될 수 있다. 부연하면, LW-25 HEA의 FCC 단일상에서 a 증가는 일차적으로 크기 차이가 있는 Al 첨가에 따라 격자 변형이 심화됨에 의한 것으로 해석된다. 추가적으로, Al의 첨가에 따라, 상구성이 FCC+HCP 복합상에서, FCC 단일상, 그리고 다시 FCC+BCC(B2) 복합상으로의 상변태가 발생하기 때문에, 석출상의 형성의 복잡성에 기인한 Confusion effect에 의한 높은 내부 변형 에너지도 a 증가에 영향을 미친 것으로 유추할 수 있다. 이러한 경향은 NiAl-rich B2 나노 상이 일부 석출된 LW-40 HEA의 경우, FCC 단일상인 LW-25 HEA와 비교하여 상대적으로 더 큰 κ 와 더 작은 a 를 나타낸 것으로 뒷받침될 수 있다.

일반적으로 단일상 합금내 커다란 격자 변형은 합금의 고용강화에 큰 영향을 준다. 부연하면, 합금에서 고용강화는 아래 수식 (4)와 같이 표현 가능하다.

$$\Delta\tau = A(Gb\epsilon^{3/2} \sqrt{c}) \quad (4)$$

(여기서, $\Delta\tau$ 는 고용 강화에 의한 전단응력 변화량, G 는 전단 계수, b 는 버거스 벡터(Burgers vector)의 크기, ϵ 은 고용원소 첨가에 따른 격자 변위(lattice strain), 그리고 c 는 고용 원소의 함량을 의미한다. 이때, 격자 변위 ϵ 은 고용 원소에 의한 δ 값에 비례한다 [20].)

이 식을 통해 알 수 있는 것처럼 단일상 합금의 고용강화는 각 구성원소간 전단 계수의 차이 혹은 크기 차이가

큰 경우 크게 향상된다. 다만 FCC HEA를 구성하는 대부분의 원소들의 원자반경이 124 내지 128 pm로 비슷한 값으로 가지기 때문에 이들 합금 시스템에서는 charge transfer가 고용강화에 큰 영향을 미친다는 것이 보고되었으나 [5], 본 연구에서는 Al의 첨가를 통해 구성원소들과 큰 원자반경 차이를 유발하여 내부 변형(ϵ)을 유발함에 따라 위 식에 의해 고용강화 효과를 유추할 수 있다. 따라서, 본 연구의 합금 중 추가적인 석출 없이 가장 커다란 원자반경 차를 가지도록 구성된 단상 FCC LW-25 HEA가 가장 큰 격자 변형에 의한 고용강화 효과를 가지는 것을 알 수 있다. 정리하면, 본 절에서는 조성적 복잡성 뿐 아니라 석출 가능상의 복잡성이 증가된 단일상 FCC HEA 영역이 큰 격자변형 및 커다란 κ 감소 효과를 가질 수 있음을 확인할 수 있었다.

일반적으로 Hall-Petch 관계식은 입계 (grain boundary)가 어떻게 새로운 강화의 시작점으로 작용할 수 있는지에 대해 설명한다. 이때, 항복 강도와 결정립 크기 사이의 관계는 아래 수식과 같이 표현 가능하다 [21,22].

$$\sigma = \sigma_0 + k_y \cdot d^{-1/2} \quad (5)$$

(여기서, σ_0 는 소재 자체가 가지는 강도로써, 전위 이동을 위한 시작 응력을 의미하는 상수이며, d 는 결정립 크기를 의미한다.)

위 식에서 k_y 값으로 표현되는 Hall-Petch 계수가 크다는 것은 전위가 결정학적 계면을 극복하기 어려워 그 자체가 새로운 Frank-Read 소스로써 작동함을 의미한다. 한편, 소재에 형성되는 임계분해 전단응력(critical resolved shear stress, τ_c)으로 k_y 를 표현하면 다음 수식과 같다 [23,24].

$$k_y = m^2 \tau_c r^{1/2} \quad (6)$$

이 식에서 m 은 작동하는 슬립 시스템의 방향 인자(orientation factor), r 은 가장 가까운 전위와의 거리를 의미한다. 즉 k_y 는 슬립 시스템이 결정된다면, τ_c 와 r 에 의해서 가장 큰 영향을 받는 것으로 판단할 수 있다. 특히, 국부적 조성변화를 나타내는 HEA의 경우, 매우 뒤튼린 격자구조를 가지기 때문에 r 의 영향력이 매우 크다는 것을 알 수 있다 [25]. 특히, 국부적 조성 변화를 가지는 HEA의 경우, 뒤튼린 격자구조를 가져 고용강화 효과가 극대화되기 때문에, 큰 τ_c 를 가진다. 따라서 이에 따라 높은 k_y 값을 가지는 LW-HEA의 경우 높은 고용 강화 효과에 따른 큰 항복 강도를 가지는 것 뿐 만 아니라, 변형이 지속됨에 따라 Frank-Read 소스의 증가로 높은 가공 경화능을 동시

Fig. 7. Hall-Petch constant (k_y) of FCC alloys plotted against the $1/\kappa$, which represents the degree of lattice distortion.

에 확보할 수 있음을 의미한다.

Fig. 7은 본 연구에서 개발한 LW-25 HEA와 기존에 보고된 FCC 구조 상용 합금들의 k_y 를 $1/\kappa$ 로 피팅한 결과이다. 이때 k_y 는 합금의 재결정 조건 변화에 따른 입계 크기의 변화가 공칭 응력-변형을 곡선에 미치는 영향을 보여준다. 그림에 나타난 것과 같이 k_y 값은 소재의 열전도도의 역수와 비례하는 관계를 보여준다. 이는 열전도도가 소재 전체의 격자 변형에 의한 r 값과 비례하는 관계를 가짐을 의미한다. 특히, 본 연구를 통해 개발된 LW-25 HEA의 k_y 값은 Cantor HEA 뿐 아니라 고강도 특성을 나타낸 CoCrNi MEA 보다 월등히 큰 $617 \text{ MPa} \cdot \mu\text{m}^{-1/2}$ 를 나타냈다. 이는 2.5 at.%의 Al 첨가가 Cantor HEA 대비 3 배 이상의 δ 차이를 유발하여, 주로 전하 이동 기반 고용강화

효과를 나타내는 3d TM 만으로 구성된 기존 FCC HEA에 비해 월등히 우수한 고용강화 효과를 초래할 수 있음을 의미한다 [23,24]. 이와 같은 결과는 본 연구의 합금설계법에 기반한 Al의 소량 첨가가 3d TM 기반 FCC HEA의 고용강화 특성을 크게 개선할 수 있음을 의미한다 [25].

4.2 Deformation behavior of LW-XX HEAs

Fig. 8(a)는 LW-XX HEA들에 대해 변형 전후의 FCC 및 HCP 상분율을 변화를 나타낸다. 앞서 살펴본 바와 같이 본 발명의 합금들에 대해 Al 첨가량이 증가함에 따라 SFE가 높아짐과 동시에 HCP의 상 안정성이 감소하기 때문에, 변형 전 HCP 상분율이 LW-00 HEA의 약 7.8%에서, LW-10 HEA의 약 3.1%, 그리고 LW-25 HEA 및 LW-40 HEA에서는 0%로 감소하는 것을 확인할 수 있다. 또한, 변형 이후에 형성된 총 HCP 상의 분율은 LW-00 HEA에서 56%, LW-10 HEA에서 52%, LW-25 HEA에서 47%로 순차적으로 감소하다가 LW-40 HEA에서 15%로 급격히 감소하는 경향을 나타낸다. 이러한 경향은 합금의 SFE가 제조된 시편의 HCP 상분율을 뿐 아니라 변형 후의 최종 HCP 상분율에도 영향을 미칠 수 있음을 의미한다. Fig. 8(b-e)는 Fig. 8(a)에 도시한 합금들의 변형 전, 후의 EBSD map을 나타낸다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이, 모든 LW-XX HEA에서 변형 시 응력유기 상변태가 발생하는 것을 확인할 수 있었으며, 특히, LW-40 HEA의 경우 변형 후 TRIP와 동시에 나노 크기의 변형 쌍정 (deformation twin) 형성되는 것이 관찰되었다. 이와 같은 복합적인 변형 기구의 작동은 FCC HEA의 연신 특성 개선에 큰 역할을 할 수 있다. 부연하면, 본 연구를 통해 개

Fig. 8. (a) Phase fraction of FCC and HCP phase and (b-e) EBSD maps showing the phase constitution before and after deformation in LW-00, LW-10, LW-25, and LW-40 HEAs.

발된 각각의 합금들의 최대 연신율은 LW-00 HEA가 14% 수준이었던 것에 반해, LW-40 HEA에서는 약 50% 수준의 큰 연신율을 가짐에도 불구하고, 그 최대 인장 강도 값은 감소하지 않았다. 일반적으로 소재의 항복 및 최대 인장 강도가 최대 연신율과의 Trade-off 관계에 있는 것을 고려하였을 때, 본 연구에서 개발된 LW-(TRIP+TWIP) HEA의 저밀도-고강도-고연신의 독특한 특성 조합은 다중 변형 기구 발현이 크게 기여한 것으로 판단할 수 있다.

4.3 Optimization of conflicting properties in FCC HEA

Fig. 9(a)는 FCC HEA를 포함하는 다양한 FCC 합금들과 대표적인 경량 합금인 Al 합금 및 Ti 합금들, 그리고 본 연구에서 개발한 LW-XX HEA들에 대해 비강도와 UTS에서의 최대 연신율을 도시한 결과이다. 특히, 본 연구에서 개발한 합금들의 특성과 비교를 하기 위해 상용 FCC 합금으로 오스테나이트 강과 Ni계 합금, 그리고 Cu계 합금을 함께 표시하였다 [26,27]. 그림을 통해 알 수 있는 바와 같이 대부분의 FCC 합금의 비강도와 최대 연신율은 서로 Trade-off 관계에 있어, 두 특성을 동시에 향상시키는 것은 매우 어렵다. 예를 들어 대표적인 고강도 경량 소재인 Ti 합금의 경우 매우 높은 비강도 ($200 \text{ MPa} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 이상)를 가지지만, 최대 연신이 10% 수준으로 매우 낮다. 반대로, 최대 70% 이상의 높은 연신율을 가지는 Cu계 합금의 경우, 30 이하의 낮은 비강도를 보이는 것을 알 수 있다. 다만, 일반적인 Cu 상용합금의 경우에는 고강도-고연신의 구조용 소재로써가 아니라 높은 전도성 등의 특수 목적을 위하여 첨가 원소 없이 높은 순도로 사용하기 때문에 위와 같은 특성이 특징적으로 나타날 수 있다. 한편, 대표적인 구조용 금속 소재인 Fe 계 합금의 경우에는 전체 특성 영역에 폭넓게 위치하고 있다. 이때, 다양한 3d TM의 조합으로 구성되는 기존의 FCC HEA의 경우, 철강과 비교하여 상대적으로 낮은 비강도 영역에 존재하는 것을 확인할 수 있다.

Fig. 9(b)는 상기 Fig. 9(a)에 도시한 합금들 중 FCC HEA에 대해서만 선별적으로 비강도와 최대 연신율을 도시한 것이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이, FCC HEA도 비강도와 최대 연신율간 Trade-off 관계로 바나나 커브를 나타냄을 확인할 수 있다. 단, 본 연구에서 개발한 LW-XX HEA들의 경우, 구성원소간 비율 조절을 통해 밀도 감소를 꾀하고 추가적으로 Al 첨가를 통해 밀도를 상대적으로 크게 감소하면서도 고용강화 효과를 극대화함으로써, 기존 FCC HEA 대비 높은 비강도 특성을 나타냈다.

Fig. 9. Relationship between specific strength and the maximum elongation in (a) various FCC alloys and (b) FCC HEAs.

또한, 이와 동시에 TRIP과 TWIP이 순차적으로 발현될 수 있는 다중 변형기구 작동 조건으로 SFE를 제어함으로써 고연신을 유지할 수 있도록 하여, 기존에 보고된 FCC HEA 대비 우상향 하는 영역의 향상된 특성을 나타냈다.

즉, 본 연구를 통해 개발된 LW-(TRIP+TWIP) HEA의 경우, 합금의 (1) 경량화 (2) 고용 강화 효과 (3) 상 안정성의 3 가지를 동시에 고려하여 기존 HEA의 조성적 복잡성 뿐 아니라 석출상의 복잡성을 극대화하여 Complex complexity 구현을 통해 기존 합금 개발 방식을 통해 동시에 구현하기 어려웠던, 상충하는 특성들이 상호 조합된 저밀도-고강도-고연신 소재를 개발했다는 데에 큰 의의가 있다.

5. 결 론

본 연구에서는 서로 trade-off 관계에 있는 (밀도)-(강도)-(연신) 특성이 최적화된 LW-(TRIP+TWIP) HEA를 성공적

으로 개발하였다. 이를 위해 FCC CrMnFeCoNi 5원계 시스템에서 상대적으로 경량 원소인 Fe, Co, 그리고 Cr의 조성을 높게 제어하면서도 동시에 합금 자체의 SFE를 극단적으로 낮추는 합금 설계를 CALPHAD 기반으로 수행하여 TRIP 변형기구를 가진 LW-DP-HEA ($\text{Cr}_{22}\text{Mn}_6\text{Fe}_{40}\text{Co}_{26}\text{Ni}_6$, LW-00)을 개발하고, 이를 기지 조성으로 하여 다른 구성원소보다 가벼우면서도 커다란 원자반경 차이를 가지는 Al을 최대 5 at.%까지 합금화 하면서 Al 첨가에 따른 (밀도)-(강도)-(연신)의 특성 변화를 체계적으로 고찰하였다. 결과로써, LW-00 HEA에 Al를 첨가함에 따라 상구성이 FCC+HCP 복합상 (LW-00 to LW-20)에서, FCC 단일상 (LW-25 to LW-40), 그리고 다시 FCC+BCC(B2) 복합상 (LW-40 to LW-50)으로 변하는 것을 확인할 수 있었다. 특히, FCC 단일상을 형성한 LW-25 HEA의 경우 Cantor HEA 대비 3 배 이상의 δ 로 커다란 격자 비틀림이 유발됨 알 수 있었으며, 이에 따라 상온에서 약 12 W/mK 수준의 상대적으로 낮은 열전도도를 가졌다. 또한, 본 연구의 LW-25 HEA의 k_y 값은 $617 \text{ MPa} \cdot \mu\text{m}^{-1/2}$ 로 Cantor HEA의 $495 \text{ MPa} \cdot \mu\text{m}^{-1/2}$ 보다 25 % 정도 큰 값을 나타냈으며, Al의 소량 첨가가 전하 이동 기반 고용강화 효과를 나타내는 3d TM 만으로 구성된 합금시스템에 비해 월등히 우수한 고용강화 효과를 구현할 수 있음을 확인하였다. 뿐만 아니라, FCC 기지내 B2상 석출의 경계 조성인 LW-40 HEA는 FCC+HCP의 DP 합금과 FCC+BCC(B2)의 DP 합금 사이의 준안정한 상 안정성을 가질 뿐만 아니라, TRIP과 TWIP 변형 기구를 순차적으로 발생시킬 수 있는 SFE의 경계에 위치하기 때문에 약 50%의 매우 큰 최대 연신을 나타냈다. 이를 통해, Cantor HEA 대비 약 10 % 이상 낮은 밀도를 가지면서도, 우수한 비강도/최대 연신 비를 가지는 합금을 개발할 수 있었다. 본 연구에서는 기존 HEA의 조성적 복잡성 뿐 아니라 다중 석출가능상의 안정성 제어에 의한 과고용으로 석출상 형성 복잡성이 동시에 증가된 LW-(TRIP+TWIP) HEA를 개발하여, 다양한 복잡성의 Confusion 효과로 trade-off 관계에 있는 저밀도-고강도-고연신 복합 특성을 동시에 최적화할 수 있음을 새롭게 밝혀, 다중원소기지 HEA 합금계에서 trade-off 관계의 복합 특성을 효과적으로 제어하는 것에 대한 새로운 가이드라인을 제시하였다는데 의의가 있다.

Acknowledgments

This work was supported by Creative Materials Discovery Program and Basic Science Research Program

through the National Research Foundation of Korea (NRF) funded by Ministry of Science and ICT (NRF-2019M3D1A1079215 and NRF-2020R1A2C2004859).

REFERENCE

1. J.W. Yeh, S.K. Chen, S.J. Lin, J.Y. Gan, T.S. Chin, T.T. Shun, C.H. Tsau, and S.Y. Chang, *Advanced Engineering Materials*, **6**(5), 299 (2004).
2. Brain Cantor, ITH Chang, Peter Knight, and AJB Vincent, *Materials Science and Engineering A*, **375**, 213 (2004).
3. Hyun Seok Oh, Sang Jun Kim, Khorgolkhuu Odbadrakh, Wook Ha Ryu, Kook Noh Yoon, Sai Mu, Fritz Körmann, Yuji Ikeda, Cemal Cem Tasan, Dierk Raabe, Takeshi Egami, and Eun Soo Park, *Nature communications*, **10**, 1 (2019).
4. Bernd Gludovatz, Anton Hohenwarter, Dhiraj Catoor, Edwin H. Chang, Easo P. George, and Robert O. Ritchie, *Science*, **345**, 1153 (2014).
5. Sijing Chen, Hyun Seok Oh, Bernd Gludovatz, Sang Jun Kim, Eun Soo Park, Ze Zhang, Robert O Ritchie, and Qian Yu, *Nature communications*, **11**, 1 (2020).
6. Amit Kumar and Manoj Gupta, *Metals*, **6**(9), 199 (2016).
7. N.D. Stepanov, D.G. Shaysultanov, G.A. Salishchev, and M.A. Tikhonovsky, *Materials Letters*, **142**, 153 (2015).
8. Rui Feng, Michael C. Gao, Chanhoo Lee, Michael Mathes, Tingting Zuo, Shuying Chen, Jeffrey A. Hawk, Yong Zhang, and Peter K. Liaw, *Entropy*, **18**(9), 333 (2016).
9. Elyorjon Jumaev, Sung Hwan Hong, Jeong Tae Kim, Hae Jin Park, Young Seok Kim, Sang Chul Mun, Jun-Young Park, Gian Song, Jong Kook Lee, Byung Ho Min, Taegyung Lee, and Ki Buem Kim, *Journal of Alloys and Compounds*, **777**, 828 (2019).
10. Xu Chen, Di Gao, Jia Xuan Hu, Ye Liu, and Chang Ping Tang, *Met. Mater. Int.*, **25**, 1135 (2019).
11. Hakan Gasan, Ersu Lökçü, Akin Ozcan, Osman Nuri Celik, Ibrahim Celikyurek, Mustafa Ulutan, and Yavuz Kurtulus, *Met. Mater. Int.*, **26**, 310 (2020).
12. Chung-Jin Tong, Min-Rui Chen, Jien-Wei Yeh, Su-Jien Lin, Swe-Kai Chen, Tao-Tsung Shun, and Shou-Yi Chang, *Materials Transactions A*, **36**, 1263 (2005).
13. S. Curtze, V.-T. Kuokkala, A. Oikari, J. Talonen, and H. Hänninen, *Acta Materialia*, **59**(3), 1068 (2011).
14. Eun Soo Park, Hyun Seok Oh, Sang Jun Kim, Kooknoh Yoon, and Chae Woo Ryu, US patent 10364487B2 (2019).
15. R.X. Li, R.D. Li, Y.H. Zhao, L.Z. He, C.X. Li, H.R. Guan,

- and Z.Q. Hu, *Materials Letters*, **58**, 2096 (2004).
16. S.J. Sun, Y.Z. Tian, H.R. Lin, X.G. Dong, Y.H. Wang, Z.J. Wang, and Z.F. Zhang, *Journal of Alloys and Compounds*, **806**, 992 (2019).
17. Andrew F. May, Eric S. Toberer, Ali Saramat, and G. Jeffrey Snyder, *Physical Review B*, **80** (2009).
18. Je In Lee, Hyun Seok Oh, and Eun Soo Park, *Applied Physics Letters*, **109**, 061906 (2016).
19. Je In Lee, Hyun Seok Oh, Jun Hyuk Kim, and Eun Soo Park, *Korean J. Met. Mater.* **55**, 1 (2017).
20. C. Varvenne, A. Luque, and W.A. Curtin, *Acta Materialia*, **118**, 164 (2016).
21. E. O. HALL, *Proceedings of the Physical Society. Section B*, **64**, 747 (1951).
22. N. J. Petch, *The Journal of the Iron and Steel Institute*, **173**, 25 (1953).
23. J.D. Eshelby, F.C. Frank and F.R.N. Nabarro, *Philosophical Magazine and Journal of Science*, **7**, 351 (1951).
24. Seok Su Sohn, Alisson Kwiatkowski da Silva, Yuji Ikeda, Fritz Körmann, Wenjun Lu, Won Seok Choi, Baptiste Gault, Dirk Ponge, Jörg Neugebauer, and Dierk Raabe, *Advanced Materials*, **31**, 1807142 (2019).
25. Evan Ma, *Scripta Materialia*, **181**, 127 (2020).
26. Properties of Some Metals and Alloys, The International Nickel Company, Inc. (1982).
27. S. Gorsse, M.H. Nguyen, O.N. Senkov, and D.B. Miracle, *Data in Brief*, **21** (2018).