



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년05월06일
(11) 등록번호 10-2107239
(24) 등록일자 2020년04월27일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C22C 1/04 (2006.01) B22F 3/105 (2006.01)
B22F 9/04 (2006.01) B33Y 70/00 (2020.01)
C21D 1/773 (2006.01) C22C 1/10 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C22C 1/04 (2013.01)
B22F 3/1055 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2019-0160458
- (22) 출원일자 2019년12월05일
심사청구일자 2019년12월05일
- (56) 선행기술조사문헌
JP2018502217 A*
Barton Mensah Arkhurst 외 3인, Direct Laser Deposition of 14Cr Oxide Dispersion Strengthened Steel Powders Using Y2O3 and HfO2 Dispersoids, 대한금속재료학회지 (Korean J. Met. Mater.), Vol. 55, No. 8 (2017), pp.550~558, 1부.*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
한밭대학교 산학협력단
대전광역시 유성구 동서대로 125 (덕명동)
- (72) 발명자
김정한
- (74) 대리인
특허법인오암

전체 청구항 수 : 총 6 항

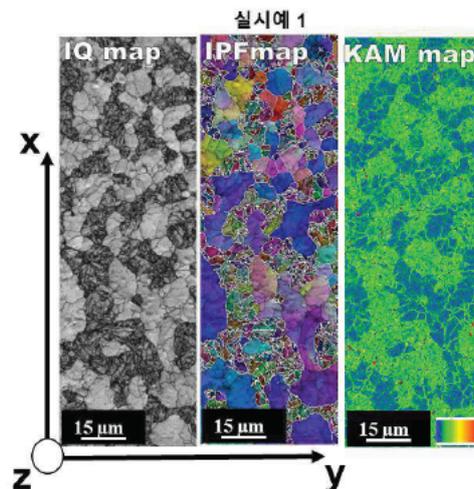
심사관 : 구본승

(54) 발명의 명칭 Fe계 산화물 분산 강화 합금의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 a) 스테인리스강 모합금 분말, 산화이트륨(Y_2O_3) 분말 및 텔루륨(Te) 분말을 포함하는 분말 혼합물을 준비하는 단계; b) 상기 분말 혼합물을 불밀링하여 기계적 합금화된 분말을 제조하는 단계; 및 c) 상기 기계적 합금화된 분말을 직접 레이저 증착(DLD) 방식을 통해 스테인리스강 기지 상에 적층 가공하여 Fe계 산화물 분산 강화 합금을 제조하는 단계;를 포함하는 Fe계 산화물 분산 강화 합금의 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

- B22F 9/04* (2013.01)
- B33Y 70/00* (2013.01)
- C21D 1/773* (2013.01)
- C22C 1/1078* (2013.01)
- B22F 2003/1057* (2013.01)
- B22F 2009/043* (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	201704230003
부처명	산업통상자원부
연구관리전문기관	국방과학연구소 민군기술협력진흥센터
연구사업명	민군겸용기술개발사업
연구과제명	고인성 산화물 분산강화 합금 개발 및 성형해석 연구
기여율	1/1
주관기관	한국원자력연구원
연구기간	2017.08.31 ~ 2020.08.30

명세서

청구범위

청구항 1

- a) 스테인리스강 모합금 분말, 산화이트륨(Y_2O_3) 분말 및 텔루륨(Te) 분말을 포함하는 분말 혼합물을 준비하는 단계;
- b) 상기 분말 혼합물을 불밀링하여 기계적 합금화된 분말을 제조하는 단계; 및
- c) 상기 기계적 합금화된 분말을 직접 레이저 증착(DLD) 방식을 통해 스테인리스강 기지 상에 적층 가공하여 Fe계 산화물 분산 강화 합금을 제조하는 단계;

를 포함하며,

상기 스테인리스강 모합금 분말은 중량%로 Fe-14Cr-2W-0.35Ti의 조성을 가지는 것이고,

상기 분말 혼합물은 산화이트륨(Y_2O_3) 분말 0.1 내지 1 중량%, 텔루륨(Te) 분말 0.05 내지 0.5 중량% 및 잔량의 스테인리스강 모합금 분말을 포함하는 것인, Fe계 산화물 분산 강화 합금의 제조방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 기계적 합금화된 분말의 평균 입도는 1 내지 200 μm 인, Fe계 산화물 분산 강화 합금의 제조방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 직접 레이저 증착(DLD) 방식은 레이저 빔과 분말 혼합물 공급 노즐이 동축(coaxial)인, Fe계 산화물 분산 강화 합금의 제조방법.

청구항 6

제 5항에 있어서,

상기 직접 레이저 증착(DLD) 방식은 레이저 출력 100 내지 250 W 및 300 내지 600 mm/분의 주사 속도로 수행되는 것인, Fe계 산화물 분산 강화 합금의 제조방법.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 제조방법은,

- d) 상기 적층 가공된 산화물 분산 강화 합금을 진공 분위기 하 900 내지 1300 $^{\circ}C$ 의 온도에서 열처리하는 단계;를 더 포함하는 것인, Fe계 산화물 분산 강화 합금의 제조방법.

청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 산화물 분산 강화 합금의 평균 결정립 크기는 1 내지 5 μm 인, Fe계 산화물 분산 강화 합금의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 Fe계 산화물 분산 강화 합금의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] Fe계 산화물 분산 강화(ODS, oxide dispersion strengthened) 합금은 800°C 이상의 온도에서 고온 강도, 중성자 내조사성 및 내식성/산화저항성이 우수하여, 고속증식로의 핵연료 피복관 소재로 선호되고 있다.

[0003] 고속증식로에는 400-800°C의 온도 범위에서 부피 팽창 속도(swelling rate)가 낮고 크리프(creep) 강도가 높은 소재가 요구된다.

[0004] Fe계 ODS 합금이 갖는 고유 특성은 평균 직경 10 nm 미만의 고밀도 Y-Ti-O 형 나노입자(NP)가 균일하게 분산되기 때문이다.

[0005] 대부분의 ODS 합금은 기계적 합금화(MA, mechanical alloying)법을 이용하여 합금화한 후 열간 등압 성형(HIP hot isostatic pressing) 또는 열간 압출(hot extrusion)을 통해 고화하는 방식으로 제조된다. 그러나, 이러한 분말 야금 생산 방식은 비싸고 공정 자체가 어렵다는 단점이 있다.

[0006] 이후, 적층 가공(AM, additive manufacturing) 기술이 발전하면서 소재를 한 층씩(layer upon layer) 적층함으로써 ODS 합금 형상을 조형할 수 있게 되었다.

[0007] 그러나, 적층 가공 시 열 이력과 공정변수는 미세조직의 특징을 결정하는데 중요한 역할을 함에 따라, 엄격한 열 이력 및 공정변수의 제어가 요구되기 때문에 목표하는 미세 조직을 가진 적층 가공 부품을 제조하는 것이 매우 어렵다는 단점이 있다.

[0008] 이에 대한 유사 선행문헌으로는 대한민국 등록특허공보 제10-1769745호가 제시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허공보 제10-1769745호 (2017.08.14)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 본 발명은 보다 용이한 방법으로 결정립의 미세화를 조절할 수 있는 Fe계 산화물 분산 강화 합금의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0011] 또한, 항복강도 및 인장강도를 향상시킬 수 있는 Fe계 산화물 분산 강화 합금의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0012] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 양태는 a) 스테인리스강 모합금 분말, 산화이트륨(Y_2O_3) 분말 및 텔루륨(Te) 분말을 포함하는 분말 혼합물을 준비하는 단계; b) 상기 분말 혼합물을 볼밀링하여 기계적 합금화된 분말을 제조하는 단계; c) 상기 기계적 합금화된 분말을 직접 레이저 증착(DLD) 방식을 통해 스테인리스강 기저상에 적층 가공하여 Fe계 산화물 분산 강화 합금을 제조하는 단계;를 포함하는 Fe계 산화물 분산 강화 합금의 제조방법에 관한 것이다.

[0013] 상기 일 양태에 있어, 상기 스테인리스강 모합금 분말은 중량%로 Fe-14Cr-3W-0.4Ti의 조성을 가지는 것일 수 있다.

- [0014] 상기 일 양태에 있어, 상기 분말 혼합물은 산화이트륨(Y_2O_3) 분말 0.1 내지 1 중량%, 텔루륨(Te) 분말 0.05 내지 0.5 중량% 및 잔량의 스테인리스강 모합금 분말을 포함하는 것일 수 있다.
- [0015] 상기 일 양태에 있어, 상기 기계적 합금화된 분말의 평균 입도는 1 내지 200 μm 일 수 있다.
- [0016] 상기 일 양태에 있어, 상기 직접 레이저 증착(DLD) 방식은 레이저 빔과 분말 혼합물 공급 노즐이 동축(coaxial)일 수 있다.
- [0017] 상기 일 양태에 있어, 상기 직접 레이저 증착(DLD) 방식은 레이저 출력 100 내지 250 W로 300 내지 600 mm/분의 주사 속도로 수행되는 것일 수 있다.
- [0018] 상기 일 양태에 있어, 상기 제조방법은, d) 상기 적층 가공된 산화물 분산 강화 합금을 진공 분위기 하 900 내지 1300 $^{\circ}C$ 의 온도에서 열처리하는 단계;를 더 포함하는 것일 수 있다.
- [0019] 상기 일 양태에 있어, 상기 산화물 분산 강화 합금의 평균 결정립 크기는 1 내지 5 μm 일 수 있다.

발명의 효과

- [0020] 본 발명에 따른 Fe계 산화물 분산 강화 합금의 제조방법은 스테인리스강 모합금 분말, 산화이트륨(Y_2O_3) 분말과 함께 텔루륨(Te) 분말을 혼합 사용함으로써 직접 레이저 증착(DLD)을 통한 산화물 분산 강화 합금 제조 시 Te-풍부 복합 나노입자가 석출될 수 있으며, 이로 인해 산화물 나노입자가 보다 미세한 크기 및 보다 높은 밀도를 가지도록 할 수 있다.
- [0021] 아울러, Te-풍부 복합 나노입자와 산화물 나노입자가 불균일 핵생성 사이트로 작용함으로써 단위정(cell)과 결정립의 성장을 방해하여 결정립이 보다 미세한 크기를 가지도록 할 수 있다.
- [0022] 이에 따라, 제조되는 산화물 분산 강화 합금은 향상된 기계적 강도를 가질 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0023] 도 1은 실시예 1의 EBSD 분석 결과이다.
- 도 2는 비교예 1의 EBSD 분석 결과이다.
- 도 3은 상기 도 1 및 도 2의 EBSD 분석 결과로부터 결정립 크기를 측정하여 그 분포를 나타낸 그래프이다.
- 도 4는 실시예 1 및 비교예 1의 HAADF STEM 이미지이다.
- 도 5는 비교예 1의 HAADF STEM 이미지 및 EDS 원소맵 분석 결과이다.
- 도 6은 비교예 1의 FFT 분석 이미지이다.
- 도 7은 실시예 1의 HAADF STEM 이미지 및 EDS 원소맵 분석 결과이다.
- 도 8은 실시예 1의 나노입자 ①의 HAADF STEM 이미지 및 EDS 원소맵 분석 결과이다.
- 도 9는 실시예 1의 나노입자 ②의 HAADF STEM 이미지 및 EDS 원소맵 분석 결과이다.
- 도 10은 나노입자 ②의 SADP 이미지이다.
- 도 11은 실시예 1 및 비교예 1의 온도에 따른 공칭 인장 응력-변형을 곡선이다.
- 도 12는 3차원으로 적층 가공된 실시예 1의 산화물 분산 강화 합금의 실사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0024] 이하 본 발명에 따른 Fe계 산화물 분산 강화 합금의 제조방법에 대하여 상세히 설명한다. 다음에 소개되는 도면들은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 예로서 제공되는 것이다. 따라서, 본 발명은 이하 제시되는 도면들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있으며, 이하 제시되는 도면들은 본 발명의 사상을 명확히 하기 위해 과장되어 도시될 수 있다. 이때, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.

- [0025] 본 발명의 일 양태는 a) 스테인리스강 모합금 분말, 산화이트륨(Y_2O_3) 분말 및 텔루륨(Te) 분말을 포함하는 분말 혼합물을 준비하는 단계; b) 상기 분말 혼합물을 볼밀링하여 기계적 합금화된 분말을 제조하는 단계; 및 c) 상기 기계적 합금화된 분말을 직접 레이저 증착(DLD) 방식을 통해 스테인리스강 기지 상에 적층 가공하여 Fe계 산화물 분산 강화 합금을 제조하는 단계;를 포함하는 Fe계 산화물 분산 강화 합금의 제조방법에 관한 것이다.
- [0026] 이처럼, 본 발명에 따른 Fe계 산화물 분산 강화 합금의 제조방법은 스테인리스강 모합금 분말, 산화이트륨(Y_2O_3) 분말과 함께 텔루륨(Te) 분말을 혼합 사용함으로써 직접 레이저 증착(DLD)을 통한 산화물 분산 강화 합금 제조 시 Te-풍부 복합 나노입자가 석출될 수 있으며, 이로 인해 산화물 나노입자가 보다 미세한 크기 및 보다 높은 밀도를 가지도록 할 수 있다.
- [0027] 아울러, Te-풍부 복합 나노입자와 산화물 나노입자가 불균일 핵생성 사이트로 작용함으로써 단위정(cell)과 결정립의 성장을 방해하여 결정립이 보다 미세한 크기를 가지도록 할 수 있다.
- [0028] 이에 따라, 제조되는 Fe계 산화물 분산 강화 합금은 향상된 기계적 강도를 가질 수 있다.
- [0029] 이하, 본 발명에 따른 Fe계 산화물 분산 강화 합금의 제조방법에 대하여 보다 상세히 설명한다.
- [0030] 먼저, a) 스테인리스강 모합금 분말, 산화이트륨(Y_2O_3) 분말 및 텔루륨(Te) 분말을 포함하는 분말 혼합물을 준비하는 단계를 수행할 수 있다.
- [0031] 본 발명의 일 예에 있어, 상기 스테인리스강 모합금 분말은 Fe계 산화물 분산 강화 합금화가 가능한 2원계 이상의 합금일 수 있으며, 바람직하게는 중량%로 Fe-14Cr-3W-0.4Ti의 조성을 가지는 것일 수 있다. 상기 조성의 스테인리스강 모합금 분말을 사용함으로써 텔루륨(Te) 분말 첨가 시 Te-풍부 복합 나노입자가 효과적으로 석출될 수 있으며, 이를 통해 산화물 나노입자 및 결정립의 크기를 효과적으로 미세화할 수 있다.
- [0032] 상기 스테인리스강 모합금 분말의 평균 입도는 특별히 한정하진 않으나, 예를 들면 1 내지 100 μm 일 수 있다. 상기 범위에서 제조 단가가 너무 증가하지 않으면서도, 산화이트륨(Y_2O_3) 분말 및 텔루륨(Te) 분말과 균일하게 잘 분산 혼합되어 효과적으로 기계적 합금화된 분말을 제조할 수 있어 좋다.
- [0033] 본 발명의 일 예에 있어, 상기 산화이트륨(Y_2O_3) 분말은 스테인리스강 기지 내부에 산화물 나노입자가 분산된 산화물 분산 강화 합금의 제조가 가능하도록 하는 성분으로, 이를 사용함으로써 Fe계 산화물 분산 강화 합금의 고온 강도, 중성자 내조사성, 내식성 및 산화저항성을 향상시킬 수 있다.
- [0034] 상기 산화이트륨(Y_2O_3) 분말의 평균 입도는 특별히 한정하진 않으나, 예를 들면 1 내지 200 μm 일 수 있다. 상기 범위에서 제조 단가가 너무 증가하지 않으면서도, 스테인리스강 모합금 분말 및 텔루륨(Te) 분말과 균일하게 잘 분산 혼합되어 효과적으로 기계적 합금화된 분말을 제조할 수 있어 좋다.
- [0035] 본 발명의 일 예에 있어, 상기 텔루륨(Te)분말은 직접 레이저 증착(DLD)을 통한 산화물 분산 강화 합금 제조 시 Te-풍부 복합 나노입자가 석출되도록 하기 위한 것으로, 이를 혼합 사용함으로써 보다 미세한 크기 및 보다 높은 밀도를 가진 산화물 나노입자가 형성되도록 할 수 있으며, 아울러 Te-풍부 복합 나노입자와 산화물 나노입자가 불균일 핵생성 사이트로 작용함으로써 단위정(cell)과 결정립의 성장을 방해하여 결정립이 보다 미세한 크기를 가지도록 할 수 있다. 이에 따라, 제조되는 산화물 분산 강화 합금은 보다 향상된 기계적 강도, 구체적으로 항복강도 및 인장강도를 가질 수 있다.
- [0036] 상기 텔루륨(Te) 분말의 평균 입도는 특별히 한정하진 않으나, 예를 들면 1 내지 200 μm 일 수 있다. 상기 범위에서 제조 단가가 너무 증가하지 않으면서도, 스테인리스강 모합금 분말 및 산화이트륨(Y_2O_3) 분말과 균일하게 잘 분산 혼합되어 효과적으로 기계적 합금화된 분말을 제조할 수 있어 좋다.
- [0037] 한편, 우수한 기계적 강도를 가진 Fe계 산화물 분산 강화 합금을 효과적으로 제조하기 위해서는 각 분말의 혼합 비율이 중요한데, 일 구체예로, 상기 분말 혼합물은 산화이트륨(Y_2O_3) 분말 0.1 내지 1 중량%, 텔루륨(Te) 분말 0.05 내지 0.5 중량% 및 잔량의 스테인리스강 모합금 분말을 포함하는 것일 수 있으며, 보다 좋게는 산화이트륨(Y_2O_3) 분말 0.2 내지 0.6 중량%, 텔루륨(Te) 분말 0.1 내지 0.3 중량% 및 잔량의 스테인리스강 모합금 분말을 포함하는 것일 수 있다. 이와 같은 범위에서 Te-풍부 복합 나노입자가 효과적으로 석출될 수 있으며, 산화물 나노입자 또한 효과적으로 형성될 수 있다.

- [0038] 다음으로, b) 상기 분말 혼합물을 볼밀링하여 기계적 합금화된 분말을 제조하는 단계를 수행할 수 있다.
- [0039] 구체적으로, 상기 볼밀링은 기계적 합금화를 위한 통상적인 볼밀링 방식에 의해 수행될 수 있으며, 예를 들어 고속 기계적 밀링 장치를 이용하여 수행될 수 있고, 보다 구체적인 일 예시로 고 에너지 수평 어트리터 밀링 (horizontal attritor mill)을 통해 수행될 수 있다.
- [0040] 이때 볼밀링은 아르곤(Ar) 가스 분위기에서 수행될 수 있으며, 3 내지 10 mm 직경의 강화 강철 볼(hardened steel ball)을 사용하여 10 내지 100 시간, 바람직하게는 20 내지 60 시간 동안 수행될 수 있다. 이와 같은 범위에서 금속 분말 간 완전한 고용 및 기계적 합금화가 효과적으로 이루어질 수 있으며, 기계적 합금화된 분말이 적절한 평균 입도를 가질 수 있다.
- [0041] 구체적인 일 예시로, 상기 기계적 합금화된 분말의 평균 입도는 1 내지 200 μm 일 수 있으며, 보다 좋게는 10 내지 100 μm 일 수 있다. 이와 같은 범위에서 직접 레이저 증착(DLD) 공정 시 산화물 분산 강화 합금이 효과적으로 제조될 수 있다.
- [0042] 다음으로, c) 상기 기계적 합금화된 분말을 직접 레이저 증착(DLD) 방식을 통해 스테인리스강 기지 상에 적층 가공하여 Fe계 산화물 분산 강화 합금을 제조하는 단계를 수행할 수 있다.
- [0043] 이때, 상기 적층 가공(AM, additive manufacturing)은 고밀도 열원을 이용해 형상을 3차원적으로 쌓아 올리는 제조 기법을 말하는 것으로, 본 발명에서는 직접 레이저 증착(DLD) 방식을 이용하여 산화물 분산 강화 합금을 제조할 수 있으며, 목표하는 바에 따라 3차원 형상을 가지는 산화물 분산 강화 합금 성형체를 제조할 수 있다.
- [0044] 본 발명의 일 예에 있어, 상기 직접 레이저 증착(DLD) 방식은 공지된 방법을 통해 수행될 수 있으나, 분말 혼합물의 조성에 따라 구체적인 조건이 달라질 수 있다.
- [0045] 일 구체예로, 상기 직접 레이저 증착(DLD) 방식은 레이저 빔과 분말 혼합물 공급 노즐이 동축(coaxial)일 수 있다. 즉 레이저 빔 조사 방향과 분말 혼합물 공급 방향이 동일할 수 있으며, 이에 따라 분말 혼합물이 스테인리스강 기지의 표면으로 이송됨과 동시에 레이저에 의해 용융되어 용융풀을 형성하게 되며, 상기 용융풀이 공기 중에서 급속냉각에 의해 응고되어 스테인리스강 기지 상에 적층될 수 있다.
- [0046] 이때, 상기 직접 레이저 증착(DLD) 방식은 레이저 출력 100 내지 250 W 및 300 내지 600 mm/분의 주사 속도로 수행될 수 있으며, 보다 좋게는 레이저 출력 150 내지 200 W 및 400 내지 550 mm/분의 주사 속도로 수행될 수 있다. 상기 범위의 출력을 가진 레이저 빔에 의해 분말 혼합물이 효과적으로 용융될 수 있으며, 상기 범위의 주사 속도를 만족함으로써 적층 가공이 잘 수행될 수 있다.
- [0047] 아울러, 직접 레이저 증착(DLD) 동안 분말 혼합물의 산화 방지를 위해 레이저 집중 영역으로 비활성 가스가 공급될 수 있으며, 비활성 가스는 아르곤(Ar), 질소(N_2) 또는 헬륨(He) 등일 수 있고, 공급 유량은 1 내지 50 L/분, 좋게는 5 내지 20 50 L/분일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0048] 진술한 바와 같이, 스테인리스강 모합금 분말, 산화이트륨(Y_2O_3) 분말과 함께 텔루륨(Te) 분말을 혼합 사용함으로써 직접 레이저 증착(DLD)을 통한 산화물 분산 강화 합금 제조 시, Te-풍부 복합 나노입자가 석출될 수 있다.
- [0049] 보다 구체적으로, 상기 Te-풍부 복합 나노입자는 TeS-YTiO를 포함하는 제1복합 나노입자 및 MnTe-TiO₂를 포함하는 제2복합 나노입자일 수 있으며, 상세하게 제1복합 나노입자는 도 8에 도시된 바와 같이 YTiO 코어-TeS 셸을 포함하는 것일 수 있고, 제2복합 나노입자는 도 9에 도시된 바와 같이 MnTe 코어-TiO₂ 셸을 포함하는 것일 수 있다. 이러한 제1복합 나노입자 및 제2복합 나노입자의 입도는 50 내지 200 nm일 수 있다.
- [0050] 상기 Te-풍부 복합 나노입자로 인해, 산화물 분산 강화 합금 중 산화물 나노입자가 보다 미세한 크기 및 보다 높은 밀도를 가질 수 있다. 이때, 산화물 나노입자는 Cr 산화물, Y-Cr 산화물 또는 이들의 혼합물일 수 있으며, 이들의 입도는 5 내지 20 nm, 보다 구체적으로 8 내지 15 nm일 수 있다.
- [0051] 아울러, Te-풍부 복합 나노입자와 산화물 나노입자가 불균일 핵생성 사이트로 작용함으로써 단위정(cell)과 결정립의 성장을 방해하여 결정립이 보다 미세한 크기를 가지도록 할 수 있다. 구체적인 일 예로, 본 발명의 일 예에 따라 제조된 산화물 분산 강화 합금의 평균 결정립 크기는 1 내지 5 μm 일 수 있으며, 보다 구체적으로 2 내지 4.5 μm , 더욱 구체적으로는 3 내지 4.0 μm 일 수 있다.
- [0052] 이처럼 미세한 산화물 나노입자 및 결정립을 가짐으로써 본 발명에 따른 산화물 분산 강화 합금은 향상된 기계

적 강도를 가질 수 있다.

[0053] 한편, 본 발명의 일 예에 따른 산화물 분산 강화 합금의 제조방법은 필요에 따라 추가적인 공정이 더 수행될 수 있으며, 구체적인 일 예시로, 상기 제조방법은, d) 상기 적층 가공된 산화물 분산 강화 합금을 진공 분위기 하 900 내지 1300℃의 온도에서 열처리하는 단계;를 더 포함할 수 있다.

[0054] 이때 진공도는 1×10^{-8} 내지 1×10^{-3} torr일 수 있으며, 열처리 시간은 30분 내지 24 시간, 총계는 1 내지 3 시간일 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

[0055] 이하, 실시예를 통해 본 발명에 따른 Fe계 산화물 분산 강화 합금의 제조방법에 대하여 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 실시예는 본 발명을 상세히 설명하기 위한 하나의 참조일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 여러 형태로 구현될 수 있다.

[0056] 또한 달리 정의되지 않은 한, 모든 기술적 용어 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 당업자 중 하나에 의해 일 반적으로 이해되는 의미와 동일한 의미를 갖는다. 본원에서 설명에 사용되는 용어는 단지 특정 실시예를 효과적 으로 기술하기 위함이고 본 발명을 제한하는 것으로 의도되지 않는다. 또한 명세서에서 특별히 기재하지 않은 첨가물의 단위는 중량%일 수 있다.

[0057] **[분석 방법]**

[0058] 1) 구면 수차 보정 투과전자현미경(Cs-STEM) 분석:

[0059] 200 kV에서 작동되는 구면 수차 보정 투과전자현미경(Cs-STEM, Spherical Aberration-Corrected Transmission Electron Microscope)(JEM-ARM200F)을 사용하여 모상 합금 기지(페라이트 매트릭스) 및 나노입자의 상세한 미세 조적을 분석하였다.

[0060] 2) 에너지 분산형 X선 분광(EDS) 분석:

[0061] 입자의 이트륨(Y) 및 티타늄(Ti) 농도 비율을 분석하기 위해 STEM 모드에서 에너지 분산형 X선 분광(EDS, Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy) 분석을 수행하였다.

[0062] 3) 집속 이온빔(FIB) 분석:

[0063] 집속 이온빔(FIB, Focused Ion Beam) (Helios Nano-Lab 600)을 이용하여 증착층을 분리하여 TEM 샘플을 제작하 였고, 증착층의 중간에서 샘플링을 수행하였다.

[0064] 4) 전자후방산란회절(EBSD) 분석:

[0065] 전자후방산란회절(EBSD, Electron Back Scatter Diffraction) 분석은 전계 방출 주사전자현미경(FE-SEM, 모델; Hikari XP)을 사용하여 수행되었다.

[0066] 5) 항복강도와 최대 인장강도 측정:

[0067] ASTM-E8 규격에 따라 인장 특성(TS, tensile strength)을 평가하였으며, 이때 변형률 속도는 0.001/초였다. 항 복강도(YS, yield strength)는 0.2% 오프셋(offset)에 의해 측정되었다.

[0068] **[실시예 1]**

[0069] 0.4 중량%의 산화이트륨(Y_2O_3) 분말, 0.2 중량%의 텔루륨(Te) 분말 및 잔량의 14Cr 스테인리스강(Fe-14Cr-2W-0.35Ti(중량%)) 분말을 혼합하여 분말 혼합물을 준비하였다.

[0070] 상기 분말 혼합물을 수냉 장치가 구비된 밀링 챔버에 장입하고 볼밀링하여 기계적 합금화된 분말을 제조하였다. 이때 볼밀링은 아르곤(Ar) 가스 분위기에서 스테인리스강 용기 및 6.35 mm 직경의 강화 강철 볼(hardened steel ball)을 사용하여 40시간 동안 고 에너지 수평 어트리터 밀링(horizontal attritor mill)으로 실시하였다.

[0071] 다음으로, 상기 기계적 합금화된 분말을 직접 레이저 증착(DLD) 방식을 통해 스테인리스강(Fe-14Cr-3W(중량%)) 기지 상에 적층 가공하였으며, 레이저 장치와 분말 공급 장치가 동축(coaxial)으로 구비된 증착 장비를 이용하 였다.

[0072] 상세하게, 레이저는 연속파 섬유 레이저(continuous wave fiber laser)를 사용하였으며, 레이저의 출력은 180 W, 레이저 빔의 직경은 250 μ m, 헤치 거리는 100 μ m, 주사 속도는 480 mm/분이었다. 또한, 기계적 합금화된 분 말은 개구가 100 μ m인 메시를 이용하여 분급된 후 초음파 진동 시스템을 통해 분말 공급 노즐을 통해 투입되었

으며, 본 공정 동안 산화 방지를 위해 7.5 L/분의 유량으로 아르곤(Ar) 가스가 레이저 집중 영역으로 직접 공급되었다.

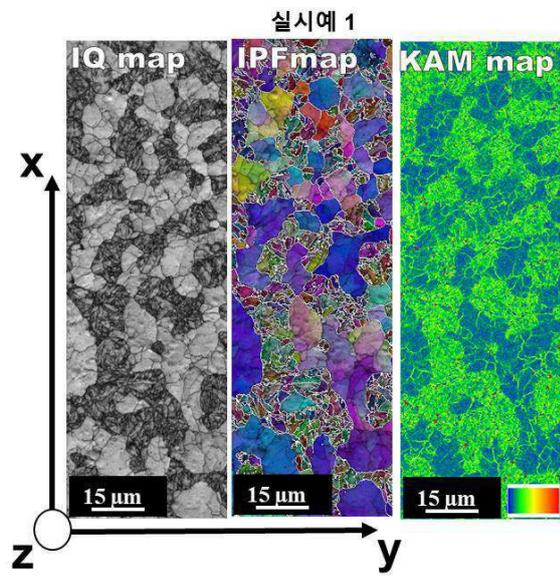
- [0073] 이후, 적층 가공된 샘플을 1×10^{-6} torr의 진공 조건 하에 1100°C에서 1시간 동안 어닐링하였다.
- [0074] **[비교예 1]**
- [0075] 0.4 중량%의 산화이트륨(Y_2O_3) 분말 및 잔량의 14Cr 스테인리스강(Fe-14Cr-2W-0.35Ti(중량%)) 분말을 혼합하여 분말 혼합물을 준비한 것 외 모든 공정을 실시예 1과 동일하게 수행하였다.
- [0076] **[결과 분석]**
- [0077] 도 1 및 도 2는 적층 방향(z-방향)에서의 IQ(image quality), IPF(inverse pole figure) 및 KAM(kernel average misorientation) 맵을 나타낸다.
- [0078] 도 1은 실시예 1의 ODS 증착층의 EBSD 분석 결과로, 실시예 1은 비교예 1 대비 보다 넓은 면적에 걸쳐 훨씬 더 조직이 미세하고 거의 랜덤한 집합조직(random texture)을 보였다. 또한, 비교예 1에서 관찰된 미세한 유사 위드만스테텐 판(Widmanstätten-like platelets)은 실시예 1의 조직 전체에 걸쳐 더 광범위하게 관찰되었다.
- [0079] 도 2는 비교예 1의 ODS 증착층의 EBSD 분석 결과로, 비교예 1의 ODS 증착층은 넓은 면적에 걸쳐 비교적 조대 결정립으로 구성되어 있음을 알 수 있었다. 화살표로 표시된 바와 같이, 미세한 위드만스테텐 판(Widmanstätten platelets)의 클러스터로 구성되는 결정립이 인접한 조대 결정립의 결정립계에 형성되어 있었다. 이 결정립들은 도 2의 KAM 맵에서 볼 수 있듯이 매우 높은 KAM 값을 보여주었다.
- [0080] 또한, EBSD 분석 결과로부터 실시예 1과 비교예 1에서 각각 제조된 ODS 증착층의 결정립 크기를 측정하여 그 분포를 도 3에 나타내었다. 도 3에 도시된 바와 같이, 비교예 1의 ODS 증착층은 <001> 방향을 따라 집합조직(texture)이 발달하였으며, 평균 결정립 크기는 약 6.6 μm 였다. 실시예 1의 ODS 증착층은 <111> 방향을 따라 집합조직(texture)이 발달하였으며, 실시예 1의 증착층의 평균 결정립 크기는 약 3.8 μm 였다.
- [0081] 상기에서 주목할 점은 두 증착층이 동일한 공정 변수 하에서 생성되었음에도 불구하고, 유사 위드만스테텐 조직의 판 너비가 비교예 1보다 실시예 1에서 더 미세했다는 것이다. 즉, 이와 같은 미세 조직에서의 결정립 크기 차이는 텔루륨(Te)이 첨가된 것이 원인이라고 판단된다.
- [0082] 도 4는 HAADF STEM(high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscope) 이미지이다. 비교예 1의 경우 EBSD 결과와 일치하여 더 조대한 결정립을 나타냈다. 실시예 1의 경우, 비교예 1의 조직과 대조적으로 결정립 크기가 비교적 미세하고 등축이었다. 이러한 결과는 EBSD 결과와 일치한다.
- [0083] 도 5는 비교예 1의 HAADF STEM 이미지 및 EDS 원소맵으로, 도 5에 도시된 바와 같이 증착층의 미세조직에는 평균 결정립 지름이 약 250 nm인 나노입자가 분산되어 있다.
- [0084] 도 6은 비교예 1의 고속 푸리에 변환(FFT, Fast Fourier Transform) 분석 이미지로, 비교예 1의 나노입자는 코어-셸 구조를 가지며, 코어는 격자 상수가 0.5224 nm인 fcc MnS이었고, 셸은 격자 상수가 1.009 nm인 fcc $Y_2Ti_2O_7$ 이었다.
- [0085] FFT 분석에 따르면 MnS 상과 $Y_2Ti_2O_7$ 상은 격자 상수가 다르지만 [011] 정대축(zone axis) 상에서 동일한 결정학적 방위(crystallographic orientation)를 갖는 것으로 나타났다. 따라서 MnS와 $Y_2Ti_2O_7$ 두 상은 반정합계면(semi-coherent interface)을 이루는 것으로 판단된다.
- [0086] ODS 합금에 관한 대부분의 코어-셸 나노 입자는 300 nm 미만의 입자 크기를 가졌는데, 이는 MnS 입자의 응집으로 $Y_2Ti_2O_7$ 입자가 조대화된 것으로 판단된다.
- [0087] 반면, 도 7은 실시예 1의 HAADF STEM 이미지 및 EDS 원소맵으로, 도 7에 도시된 바와 같이 증착층의 미세조직 내에 분산된 나노입자는 비교예 1의 증착층의 나노입자 대비 더 미세한 크기를 가진 것을 확인할 수 있었다.
- [0088] 상세하게, 실시예 1의 나노입자의 평균 입자 직경은 약 10 nm였고, 대부분 Cr 산화물(Cr-O)이었는데, Fe 기지 상으로부터의 강한 간섭 신호 때문에 EDS 기술을 사용하여 미세 나노입자 안의 이트륨(Y)을 검출하기가 매우 어려움에 따라 상기 Cr-O는 Y-Cr 산화물(Y-Cr-O)일 수도 있다.
- [0089] 실시예 1의 미세조직에는 또 다른 독특한 유형의 나노입자가 포함되어 있는데, 도 7에 표시된 나노입자 ①과 나

노입자 ②를 확대하여 각각 도 8 및 9에 나타내었다.

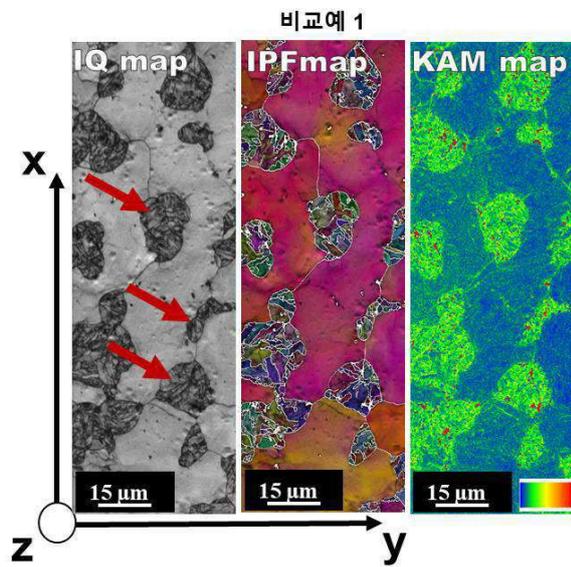
- [0090] 먼저, 도 8은 나노입자 ①의 HAADF STEM 확대 이미지와 함께 해당 나노입자의 EDS 원소맵을 나타낸다. EDS 원소맵에 따르면 나노입자 ①은 TeS로 둘러싸인 Y-Ti-O로 구성된 복합 나노입자인 것으로 판단되며, 비교예 1과는 대조적으로 MnS 입자는 관찰되지 않았다. 이들 TeS-YTiO 복합 나노입자는 크기가 약 102 nm이며 도 7에서 점선으로 표시된 바와 같이 미세조직 내에 랜덤하게 분포되어 있다.
- [0091] 아울러, 도 9는 MnTe와 TiO₂로 구성되는 또 다른 복합 나노입자인 나노입자 ②의 HAADF STEM 확대 이미지와 함께 해당 나노입자의 EDS 원소맵을 나타낸다. 이때, 원료 합금 분말에서 Mn의 함량은 0.02 중량% 미만으로 매우 낮음에도 불구하고 MnTe를 포함하는 나노입자가 형성된 것은 고 에너지 볼밀링 시 0.5 중량%의 Mn을 함유하는 분쇄 매체로부터 유래됨에 따른 것일 수 있다.
- [0092] 한편, 도 10은 나노입자 ②의 SADP(selected area diffraction pattern) 이미지로, MnS 구조는 나노입자 내부에서 관찰되지 않았다. 이러한 결과는 Te가 빠른 입자 조대화를 유도하는 MnS의 형성을 방지함을 의미하는 것 수 있으며, Te 첨가가 보다 미세한 나노입자를 유지하는데 중요한 역할을 한다는 것을 의미한다.
- [0093] 도 7 내지 9를 통해 알 수 있는 바와 같이, 분말 혼합물에 Te가 첨가됨에 따라 TeS-YTiO 및 MnTe-TiO₂ 복합 나노입자가 석출됨에 따라, 더 미세하고 더 높은 밀도를 가진 Cr-O 또는 Y-Cr-O 나노입자가 생성된 것을 확인할 수 있었다. 이로 인해 용융풀의 유동성을 직접적으로 방해하여 용융풀 내의 대류가 감소될 수 있으며, 나노입자의 존재로 인해 국부적 열 축적을 초래하고 용융물이 용융풀로부터 인접한 응고 영역으로 이동하는 것을 감소시킬 수 있다.
- [0094] 또한, Te-풍부 복합 나노입자 및 산화물 나노입자는 불균일 핵생성 사이트로 작용함으로써 결정립 구조를 개선하는데 효과적이며, 이로 인해 단위정(cell)과 결정립의 성장을 방해하여 결정립의 크기가 보다 미세해진 것을 확인할 수 있었다. 이는 DLD 공정 시 특정 공정 변수와 열 이력으로 인해 조대한 미세조직이 생성되는 결정립이 Te에 의해 미세화될 수 있으며, Te가 결정립 미세화제로서 사용될 수 있음을 의미한다.
- [0095] 한편, 도 11은 27°C(실온), 600°C 및 800°C에서의 실시예 1 및 비교예 1의 공칭 인장 응력-변형을 곡선(engineering tensile stress-strain curves)을 보여준다. 세 온도에서 모두 실시예 1은 비교예 1보다 항복강도(YS)와 최대 인장강도(UTS)가 증가하였다. 실시예 1의 최대 인장강도(UTS)는 27°C에서 915 MPa로 가장 높았는데, 이러한 높은 UTS 값은 비교예 1에 비해 결정립 및 나노입자가 더 미세하기 때문이다. 고온 UTS의 경우, 일반적인 벌크 ODS 강보다는 낮았지만 Te의 첨가로 인해 실시예 1이 비교예 1보다 높은 UTS 값을 나타냈다.
- [0096] 이상과 같이 특정된 사항들과 한정된 실시예를 통해 본 발명이 설명되었으나, 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.
- [0097] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

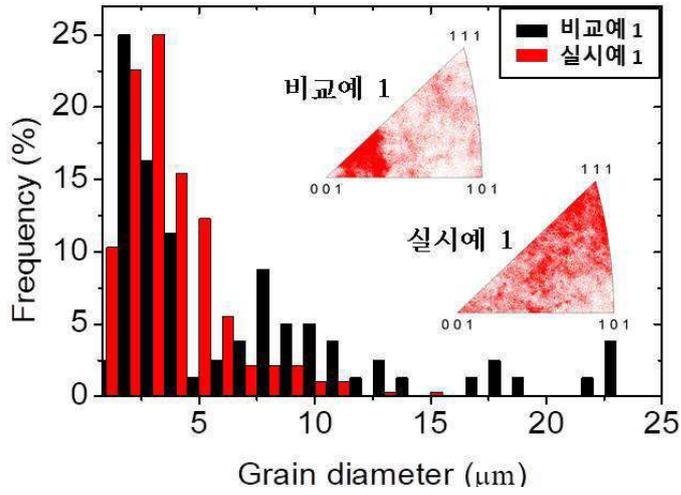
도면1



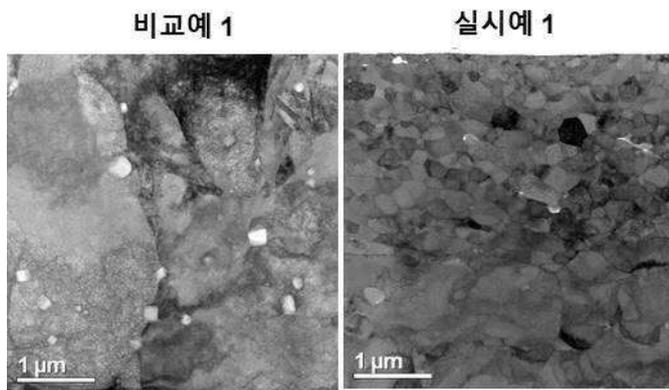
도면2



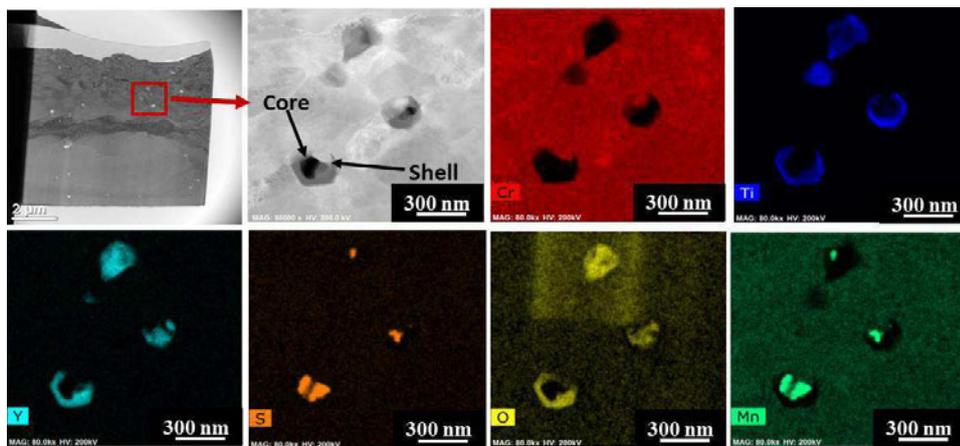
도면3



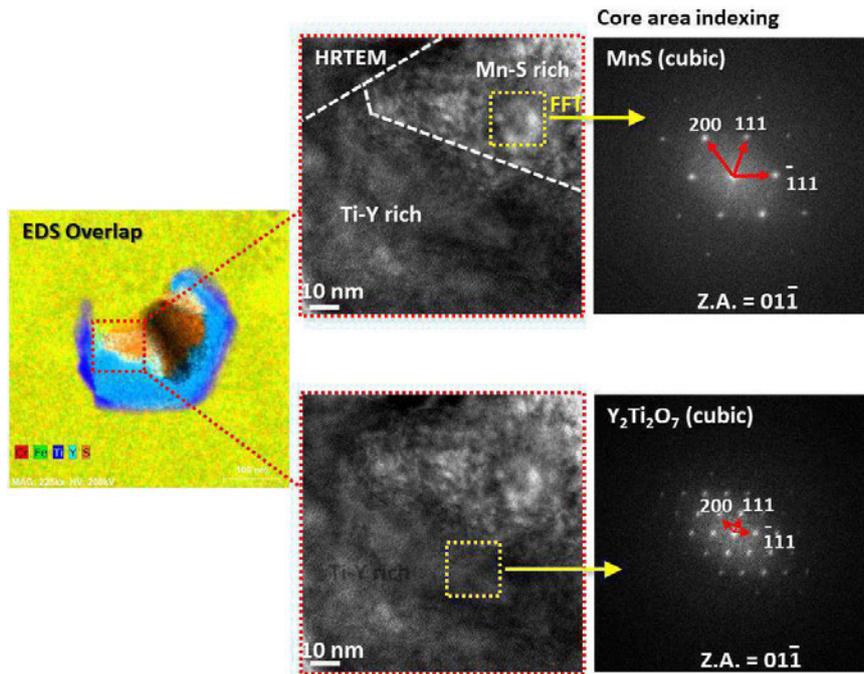
도면4



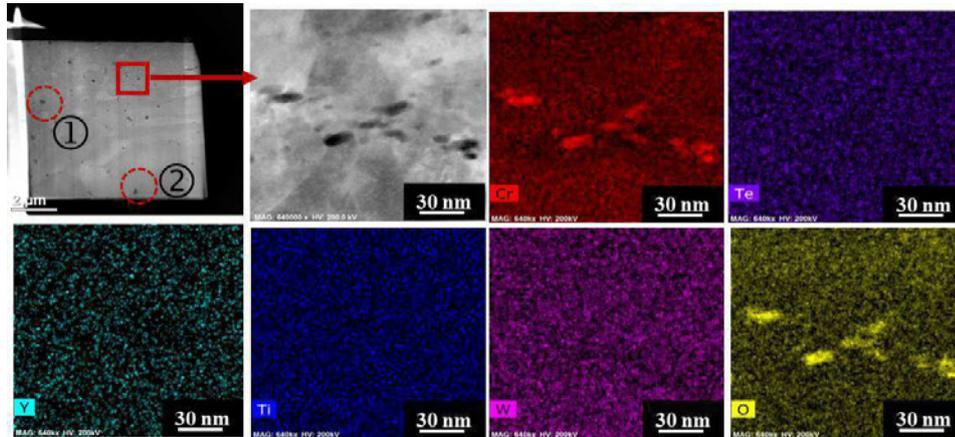
도면5



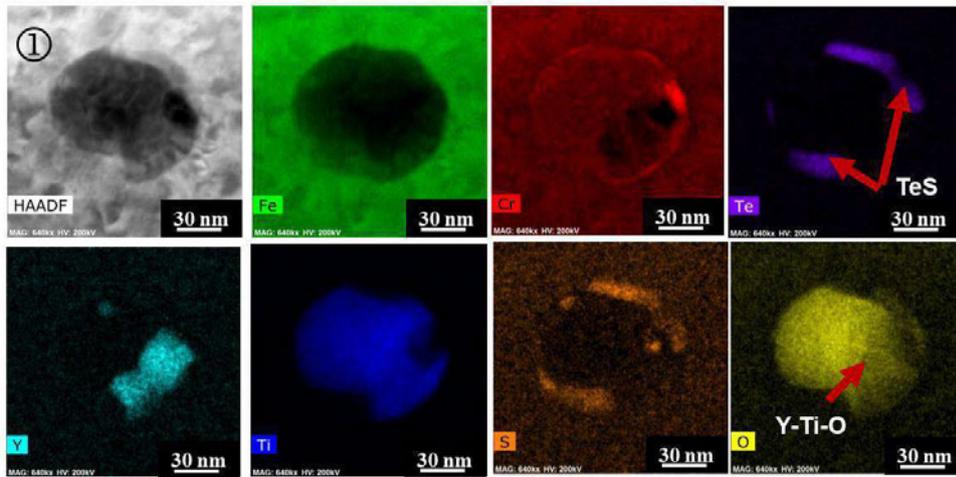
도면6



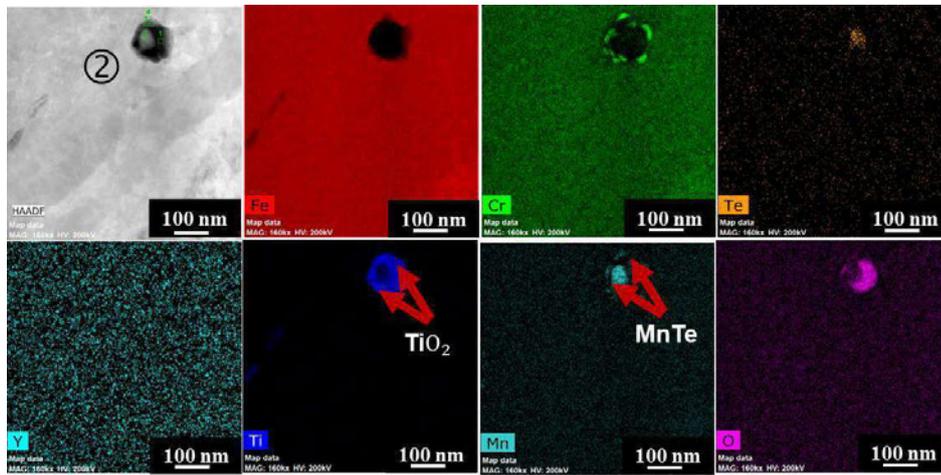
도면7



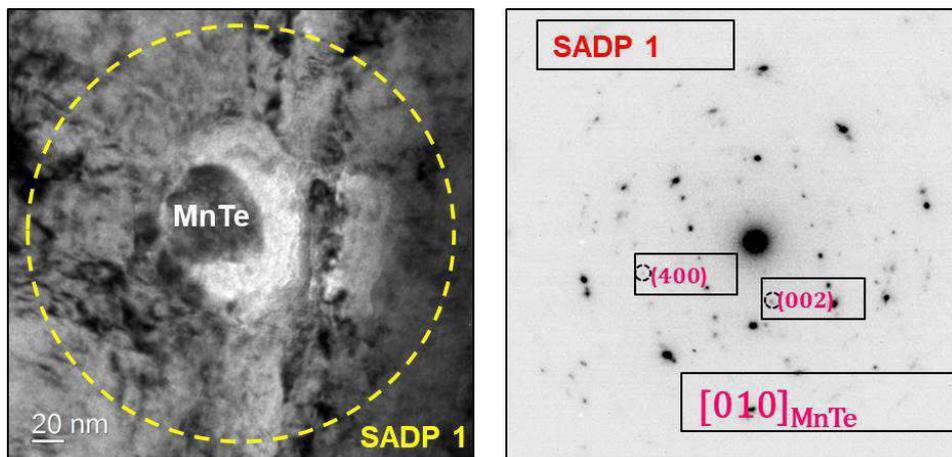
도면8



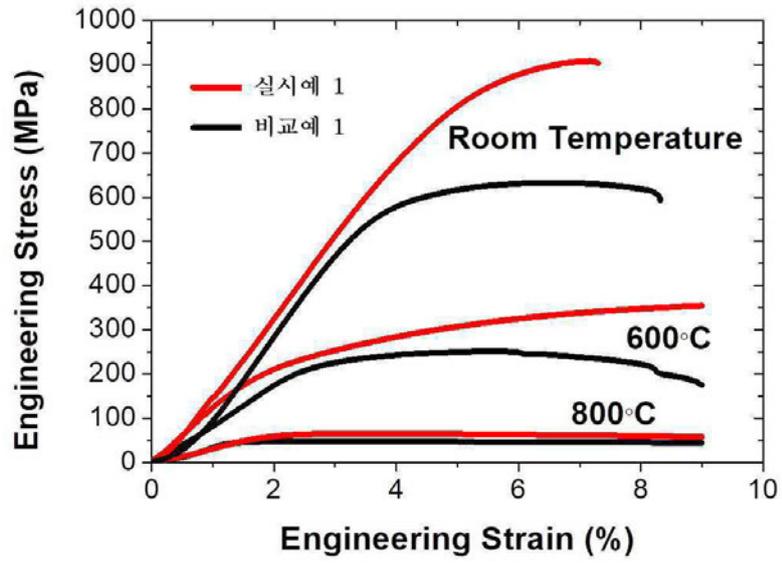
도면9



도면10



도면11



도면12

