



- (51) 국제특허분류:
B22D 23/04 (2006.01) B22D 19/00 (2006.01)
B22D 21/04 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2013/007495
- (22) 국제출원일: 2013년 8월 21일 (21.08.2013)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2012-0099026 2012년 9월 6일 (06.09.2012) KR
- (71) 출원인: 한국기계연구원 (KOREA INSTITUTE OF MACHINERY & MATERIALS) [KR/KR]; 305-343 대전시 유성구 가정북로 156번지, Daejeon (KR).
- (72) 발명자: 이정무 (LEE, Jung Moo); 642-939 경상남도 창원시 성주동 153번지유니온빌리지 115동 502호, Gyeongsangnam-do (KR). 김수현 (KIM, Su Hyeon); 642-111 경상남도 창원시 가음동 창원자이아파트 103-1304, Gyeongsangnam-do (KR). 조영희 (CHO, Young Hee); 642-777 경상남도 창원시 성산구 상남동 대동아파트 111-705, Gyeongsangnam-do (KR). 이상관 (LEE, Sang Kwan); 641-784 경상남도 창원시 용호동 63번지롯데아파트 13동 506호, Gyeongsangnam-do (KR). 송인혁 (SONG, In Hyuck); 642-941 경상남도 창원시 성주동 한림푸르지오아파트 102-1402, Gyeongsang-

nam-do (KR). 김종진 (KIM, Jong Jin); 630-020 경상남도 창원시 마산회원구 회성동 442-28 삼성연립 102, Gyeongsangnam-do (KR). 장정정 (ZHANG, Jing Jing); 642-010 경상남도 창원시 성산구 상남동 66 재료연구소 기숙사, Gyeongsangnam-do (KR).

(74) 대리인: 이인행 (LEE, In Haeng) 등; 137-876 서울시 서초구 사임당로 28 나이스빌딩 2층 올민국제특허법률사무소, Seoul (KR).

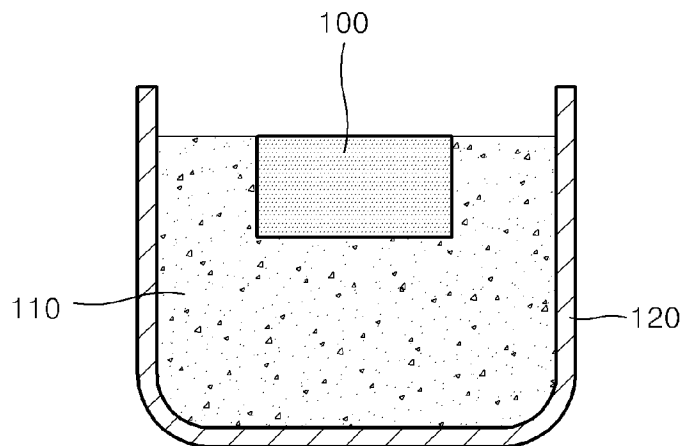
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: METHOD FOR PREPARING ALUMINUM MATRIX COMPOSITE USING NO PRESSURE INFILTRATION

(54) 발명의 명칭 : 무가압침투법을 이용한 알루미늄 기지 복합재료의 제조방법



(57) Abstract: The present invention provides a method for preparing an aluminum matrix composite by infiltrating aluminum into a preform within a short time even without pressurization by using a special apparatus compared with a conventional pressure infiltration method. According to one aspect of the present invention, provided is a method for preparing an aluminum matrix composite using no pressure infiltration, comprising the steps of: preparing a preform comprising a mixture of material powders capable of forming a ceramic through a combustion synthesis reaction; dipping the preform in molten aluminum such that a part of the preform is exposed to the outer environment without being dipped in the molten aluminum; and causing a combustion synthesis reaction inside the preform while infiltrating molten aluminum into the preform.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]



MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, **공개:**
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, — 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))
KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

본 발명은 기존의 가압함침법에 비해 특별한 장치를 이용하여 가압하는 구성없이도 빠른 시간 내에 예비성형체 내부로 알루미늄을 함침시켜 알루미늄 기지 복합재료를 제조하는 방법을 제공한다. 본 발명의 일관점에 의하면, 연소합성 반응을 통해 세라믹을 형성할 수 있는 원료분말의 혼합체로 이루어진 예비성형체를 준비하는 단계; 상기 예비성형체를 상기 알루미늄 용탕에 침지시키되, 상기 예비성형체의 일부분을 상기 알루미늄 용탕에 침지되지 않고 외부환경에 노출되도록 침지시키는 단계; 및 상기 예비성형체 내부에서 연소합성반응을 일으키면서 상기 예비성형체 내부로 용융 알루미늄을 함침시키는 단계;를 포함하는, 무가압함침법을 이용한 알루미늄 기지 복합재료의 제조방법이 제공된다.

명세서

발명의 명칭: 무가압함침법을 이용한 알루미늄 기지 복합재료의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 세라믹과 같은 비금속 재료를 알루미늄 기지 상에 강화상(또는 강화재)으로 분포시켜 기계적 특성을 향상시키는 알루미늄 기지 복합재료의 제조방법에 대한 것으로서, 더욱 상세하게는 무가압함침법을 이용한 알루미늄 기지 복합재료의 제조방법에 대한 것이다.

배경기술

- [2] 알루미늄 기지 복합재료는 순수 알루미늄 또는 알루미늄 합금으로 이루어진 기지 내에 세라믹과 같은 비금속 재료를 강화상으로 분포시킨 것으로서, 경량이면서 강도 및 강성이 높고 내마모성과 고온특성이 우수하기 때문에 수송기기용 구조재료, 기계산업소재, 전기전자재료 등으로의 사용이 기대되고 있다.
- [3] 금속기지 복합재료의 기계적 특성은 첨가되는 강화재의 종류, 크기, 형상, 부피분율, 기지/강화재의 계면 특성 등에 큰 영향을 받는다. 액상의 기지금속에 세라믹 강화재를 외부에서 주입하여 복합재료를 제조할 경우, 세라믹 강화재와 기지금속간의 낮은 젖음성으로 인하여 세라믹 강화재를 용탕 내에 주입하기가 용이하지 않았다.
- [4] 이러한 문제점을 해결하기 위하여 가압함침(pressure infiltration) 공정이 개발되었는데, 먼저 강화재 분말의 예비성형체를 제조하고 여기에 알루미늄(편의상 알루미늄으로만 기재하며 이하, 알루미늄은 알루미늄 및 알루미늄 합금을 지칭함) 용탕을 주입한 후 높은 압력(기계적 또는 가스압 등을 이용하여)으로 가압하여 예비성형체 내부로 알루미늄 용탕을 채워 넣는 방법이다. 이 방법은 단시간 내에 제조가 가능하다는 장점은 있으나, 가압을 하기 위하여 대형의 복잡한 장치가 필요한 문제가 있다.
- [5] 가압함침 공정을 개선하기 위하여 무가압함침(pressureless infiltration) 공정이 개발되었는데, 이중에 대표적인 것이 Lanxide사에서 개발한 DIMOX(direct melt oxidation) 공정이다. 이 공정은 용탕과 예비성형체 계면에서 산화반응을 유도하여 산화생성물이 자발적으로 생성되어 성장하도록하여 금속/세라믹의 복합재를 제조하는 방법이다(Urquhart, Mat. Sci. Eng. A144, 1991, 75-82) 하지만 이 공정은 용탕온도가 1200°C 정도로 높고, 제조 시간이 24시간 정도 길다고 하는 단점이 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [6] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 포함하여 여러 문제점들을 해결하기 위한

것으로서, 기존의 가압함침법에 비해 특별한 장치를 이용하여 가압하는 구성없이도 빠른 시간 내에 예비성형체 내부로 알루미늄을 함침시켜 알루미늄 기지 복합재료를 제조하는 방법을 제공한다. 그러나 이러한 과제는 예시적인 것으로, 이에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

과제 해결 수단

- [7] 본 발명의 일관점에 의하면, 연소합성반응을 통해 세라믹을 형성할 수 있는 원료분말의 혼합체로 이루어진 예비성형체를 준비하는 단계; 상기 예비성형체를 상기 알루미늄 용탕에 침지시키되, 상기 예비성형체의 일부분을 상기 알루미늄 용탕에 침지되지 않고 외부환경에 노출되도록 침지시키는 단계; 및 상기 예비성형체 내부에서 연소합성반응을 일으키면서 상기 예비성형체 내부로 용융 알루미늄을 함침시키는 단계;를 포함하는, 무가압함침법을 이용한 알루미늄 기지 복합재료의 제조방법이 제공된다.
- [8] 상기 용융 알루미늄을 함침시키는 단계는 상기 예비성형체가 발화되는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [9] 또한 상기 용융 알루미늄을 함침시키는 단계 이후에 상기 알루미늄 용탕으로 상기 예비성형체 전체를 침지시키는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [10] 상기 원료분말의 혼합체는 Ti와 B₄C 분말의 혼합체, Al와 B₂O₃와 C의 혼합체, Al과 B₂O₃와 TiO₂의 혼합체, Ti와 C의 혼합체, Al과 TiO₂와 C의 혼합체, Al과 Ti와 B₂O₃의 혼합체, Al과 TiO₂와 B₄C의 혼합체 중 어느 하나일 수 있다.
- [11] 상기 원료분말의 혼합체는, 상기 혼합체를 이루는 원료분말 간의 연소합성반응에 필요한 화학양론 이외에 알루미늄 분말을 과잉으로 더 포함할 수 있다. 이 경우, 상기 원료분말의 혼합체는 알루미늄과 발열반응을 일으킬 수 있는 반응촉진제를 더 포함할 수 있으며, 상기 반응촉진제는 구리산화물, 망간산화물, 철산화물, 니켈산화물 중 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [12] 상기 원료분말의 혼합체는, 부분 연소합성반응을 유도하기 위하여 상기 혼합체를 이루는 원료분말 중 비금속인 원료분말이 상기 연소합성반응에 필요한 화학양론 이상으로 과잉 첨가된 것일 수 있다.
- [13] 또는 상기 원료분말의 혼합체는 연소합성반응에 참여하지 않는 금속화합물분말을 더 포함할 수 있으며, 상기 금속화합물은 B₄C, SiC, TiC, Al₂O₃ 중 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [14] 한편, 상기 알루미늄 용탕의 온도는 750°C 내지 950°C 범위일 수 있다.

발명의 효과

- [15] 상기한 바와 같이 이루어진 본 발명에 따르면, 예비성형체의 연소합성반응을 이용함으로써 기존의 가압함침법에 비해 특별한 장치가 없이도 빠른 시간 내에 예비성형체 내부로 알루미늄을 함침시켜 알루미늄 기지 복합재료를 제조할 수 있다. 따라서 기존의 가압함침 공정에 비하여 장치적인 면과 비용적인 면에서 경제적이다. 또한, 대기 중 낮은 알루미늄 용탕온도에서 수분 이내의 단시간에

공정이 완료되기 때문에 장시간을 요하는 기존의 무가압함침 공정에 비하여 공정시간을 현저히 단축시키고 공정온도도 낮게 할 수 있는 장점이 있다. 이 공정으로 제조된 금속복합재료는 경량이며, 탄성계수, 경도 등의 기계적 특성이 우수하고 열적안정성이 우수하여 고경도-고강성-열적안정성이 필요한 부품에 활용하는 것이 가능하다. 본 발명의 효과는 이상에서 언급한 것으로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 효과들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

- [16] 도 1은 본 발명을 따르는 알루미늄 기지 복합재료의 제조방법의 모식도이다.
- [17] 도 2는 예비성형체에서의 함침과정을 나타내는 모식도이다.
- [18] 도 3은 알루미늄 용탕 내에서의 예비성형체의 온도변화를 나타낸 그래프이다.
- [19] 도 4는 함침거리-함침시간의 관계를 이론적으로 계산한 그래프이다.
- [20] 도 5 내지 도 8은 본 발명의 실험예에 따라 제조된 알루미늄 기지 복합재료의 미세조직을 관찰한 결과이다.
- [21] 도 9는 예비성형체를 고정시키기 위한 링 타입 홀더의 사시도이다.
- [22] 도 10은 링 타입 홀더를 이용하여 예비성형체를 알루미늄 용탕에 침지시키는 단계를 나타낸 것이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [23] 이하, 첨부된 도면들을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세히 설명하면 다음과 같다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있는 것으로, 이하의 실시예는 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이다. 또한 설명의 편의를 위하여 도면에서는 구성 요소들이 그 크기가 과장 또는 축소될 수 있다.
- [24] 도 1에는 본 발명을 따르는 알루미늄 기지 복합재료의 제조방법의 모식도가 나타나 있다. 도 1을 참조하면, 연소합성반응이 가능한 원료분말의 혼합체를 이용하여 제조한 예비성형체(100)가 제공된다. 연소합성반응(혹은 자전연소반응이라고도 함)은 혼합체를 이루는 원료분말 간의 자체 반응에 의해 생성된 반응열에 의해 자발적으로 반응이 전파되면서 지속되는 반응을 의미한다. 이와 같은 연소합성반응의 결과물로서 금속의 탄화물, 산화물, 붕화물과 같은 경질의 세라믹 물질이 형성될 수 있다. 연소합성반응을 이용하여 알루미늄 기지 상에 경질의 세라믹 물질을 강화상으로 생성시킬 경우에는 열역학적으로 안정하고, 강화상의 계면이 깨끗하기 때문에 기지/강화상의 계면 결합력이 우수하다. 이러한 이유로 연소합성반응을 이용하여 제조한 금속기지 복합재료의 기계적 특성은 외부에서 강화재를 주입하여 제조한 복합재료에 비하여 우수한 기계적 특성을 갖는다.
- [25] 예비성형체(100)는 연소합성반응을 통해 강화재로 이용되는 경질의 세라믹

형성이 가능한 원료분말의 혼합체를 이용하여 제조한다. 예를 들어, 예비성형체(100)는, 상기 혼합체를 구성하는 원료분말들을 볼-밀(ball-mill) 등과 같은 장치에서 혼합한 후 프레스로 가압성형하여 펠렛(pellet)형태로 제조한 것일 수 있다.

- [26] 이러한 예비성형체(100)를 알루미늄 또는 알루미늄 합금이 용해되어 있는 알루미늄 용탕(110)이 담겨진 도가니(120) 내에 투입하여 알루미늄 용탕(110) 내부로 침지시킨다. 본 명세서 및 특허청구범위에서 알루미늄 용탕(110)은 순수한 알루미늄이 용해된 것이거나, 통상적인 알루미늄 합금의 첨가원소(Mg, Si, Cu, Mn, Cr, Zn, Ni, Ti, Fe, Sn, Li 등)가 추가된 알루미늄 합금이 용해된 것을 모두 지칭한다.
- [27] 이때 예비성형체의 일부분이 알루미늄 용탕(110)에 침지되지 않고 외부환경, 예를 들어 대기 중에 노출되도록 침지시킨다. 대표적으로 도 1과 같이, 예비성형체(100)의 상부 표면은 용탕 표면 위로 노출되게 함으로써 예비성형체(100)의 상부 표면은 알루미늄 용탕(110)에 침지되지 않게 할 수 있다.
- [28] 알루미늄 용탕(110)에 주입된 예비성형체(100)는 알루미늄 용탕(100)으로부터 열을 받아 가열되면서 수 십초 길게는 수 분 이내에 연소합성반응이 일어나게 된다. 이러한 연소합성이 일어나면서 이와 동시에 예비성형체(100) 내부와 외부와의 압력차이로 인하여 예비성형체(100) 내부로 용융 알루미늄의 함침이 일어나게 된다. 예비성형체(100)의 함침이 완료되면 이를 알루미늄 용탕(110)에서 건져낸 후 응고시켜 알루미늄 기지 복합재료를 제조하게 된다.
- [29] 본 발명에 의할 시 내부에 기공을 가지는 예비성형체(100)는 연소합성반응에 의해 금속의 탄화물, 산화물, 붕화물과 같은 경질의 세라믹을 형성하게 되며, 상기 내부의 기공 사이로 용융 알루미늄이 함침됨에 따라 알루미늄 기지 상에 경질 세라믹이 분포되어 있는 알루미늄 기지 복합재료가 제조되게 된다.
- [30] 본 발명에서 예비성형체(100) 내부로 용탕의 함침을 유도하는 중요한 인자는 압력 차이이며, 이를 만들어 내는 기본 원리는 다음의 두 가지이다.
- [31] (1) 예비성형체(100) 내외부의 압력차이 발생
- [32] 원료분말로 만들어진 예비성형체는 보통 이론밀도의 50-80% 정도의 밀도를 갖는다. 즉, 나머지(20-50%)는 불가피하게 공기 등이 내부의 공간을 점유하고 있다. 또한, 원료분말 표면에는 수분이나 가스 등이 흡착되어 있다. 예비성형체를 용탕에 접촉시켜 예비성형체의 온도가 올라가거나, 연소합성반응으로 발생하는 반응열로 인해 예비성형체 내부의 온도가 올라가면, 예비성형체 내부에 존재하는 공기, 수분, 흡착 가스 등은 열적으로 활성화된다. 활성화된 공기, 수분, 흡착 가스 등이 예비성형체에서 용이하게 제거되는 환경에서는 예비성형체 내부가 일시적으로 진공에 가까운 낮은 압력 상태가 될 수 있다.
- [33] 또한, 예비성형체 내부의 분말의 반응에 의하여 연소합성반응이 진행되면 부피수축에 의한 진공상태의 내부공간이 만들어진다. 원료분말과 반응합성으로

생성되는 생성분말은 그 부피가 동일하지 않은데, 일반적으로 생성분말의 부피가 원료분말에 비하여 작은 부피를 갖는다. 이로 인해 예비성형체 내부에 추가적인 진공상태의 공간이 만들어진다. 따라서 상기의 두 인자에 의해 예비성형체 내부와 외부에 압력차이가 발생하게 되며, 이 공간으로 알루미늄 용탕의 함침이 자발적으로 일어난다.

[34] 종래에는 진공발생장치를 이용하여 용탕의 반대편에서 강제로 진공상태를 만들어주어 압력 차이를 발생시켰다. 이에 비해 본 발명에서는 단지 예비성형체를 용탕과 접촉시켜 반응합성열로 자발적으로 예비성형체 내부를 진공상태에 가깝게 만들어 줄 수 있게 된다.

[35] (2) 모세관 압력 (capillary pressure) 작용

[36] 기공을 갖는 구조체가 액체와 맞닿아 있을 때 모세관 현상으로 액체가 구조체 내부로 빨려들게 되며, 따라서 상기 구조체는 액체에 함침될 수 있다. 이 때 작용하는 압력은 다음의 식(1)과 같이 표현될 수 있다.

[37] [식 1]

$$[38] \quad P_c = \frac{2\gamma_{lv} \cos \theta}{r_c}$$

[39] 여기서 P_c 는 모세관 압력, γ_{lv} 는 액체의 표면장력, θ 는 액체와 고체사이의 접촉각, r_c 는 모세관 반경이다. 도 2에 모세관 압력에 의해 용탕이 함침되는 모식도를 나타내었다. 식 1에서 보는 바와 같이 접촉각 θ 가 90° 보다 클 때, P_c 는 음의 값을 가지며, 모세관 압력으로는 액체가 구조체 내부로 스며들 수 없으며, 외부에서 압력을 가해서 액체를 주입해야한다는 것을 의미한다. 즉, 금속 용탕을 예비성형체 내부로 자발적으로 함침시킬 수 없으며, 이에 해당하는 것보다 큰 외부압력을 부가하여 함침을 시킬 수 있다. 반면, 접촉각 θ 가 90° 보다 작을 때에는, P_c 는 양의 값을 가지며, 모세관 압력으로 액체가 구조체 내부로 자발적으로 스며들게 된다. 즉, 금속 용탕을 예비성형체 내부로 자발적으로 함침시킬 수 있다.

[40] 일반적으로 알루미늄 용탕과 세라믹 입자의 접촉각은 90° 보다 큰 값을 가진다. 하지만 접촉각은 물리적으로 일정하게 정해진 값이 아니며 시간과 온도에 따라 달라지는 값이다. 가령, 용융 알루미늄과 B_4C 가 접촉하는 경우 $900^\circ C$ 에서 1초 유지한 경우 접촉각은 100° 이나, 그 온도에서 1시간을 유지하면 90° 로 감소하며, 온도를 증가시켜 $1200^\circ C$ 에서 1초 유지시 접촉각은 60° 이하로 감소한다 (Q. Lin, Scripta Mat., 60, 2009, 960-963). 즉, 액체(또는 용탕)의 온도를 증가시키면 접촉각을 90° 이하로 감소시키는 것이 가능하고, 이를 이용하여 용탕을 예비성형체 내부로 자발적으로 함침시키는 것이 가능하다.

[41] 본 발명은 연소합성반응을 이용하여 진공에 의한 압력과 모세관 압력을 용이하게 만들어 낼 수 있으며, 이를 이용하여 알루미늄 용탕을 자발적으로

예비성형체 내부로 함침시켜 알루미늄 기지 복합재료를 제조할 수 있다.

- [42] 상술한 바와 같이 도 1을 참조하면, 알루미늄 용탕(110) 내에서 예비성형체(100)의 일부분은 알루미늄 용탕(110)에 침지되지 않고 외부환경에 노출되며, 그 외의 부분은 알루미늄 용탕(110)에 잠겨 알루미늄 용탕(100)과 직접 접촉하여야 한다. 이는 예비성형체(100) 중 알루미늄 용탕에 침지되지 않고 노출된 부분으로 예비성형체(100) 내부의 공기, 흡착 가스 등이 용이하게 빠져 나가게 하는 것을 도우며, 알루미늄 용탕(110)과 접촉된 면으로 용융 알루미늄이 보다 용이하게 함침이 되기 때문이다. 이러한 함침단계는 외부환경이 대기인 경우는 물론, 대기보다 낮은 저압 또는 진공분위기에서 이루어져도 무방하다.
- [43] 용융 알루미늄을 예비성형체 내부로 함침시키는 단계에서는 연소합성반응이 급격하게 진행되면서 예비성형체의 발화가 일어날 수 있다. 이러한 발화가 발생하는 경우에는 급격한 연소합성반응에 기인하여 용융 알루미늄의 함침이 급속하게 진행되게 된다.
- [44] 예비성형체를 제조할 수 있는 원료분말의 혼합체는 그 자체가 연소합성반응이 가능하면서 연소합성반응 후에 알루미늄 합금 기지에 생성되는 생성물이 금속의 탄화물, 산화물, 붕화물과 같은 경질 세라믹 중 적어도 하나 이상의 조합으로 이루어진 생성물을 포함하는 것이면 제한을 두지 않는다. 식 (2) 내지 식 (8)에는 본 발명에서 이용 가능한 연소합성반응의 예가 나타나 있다.
- [45] $3\text{Ti} + \text{B}_4\text{C} \rightarrow 2\text{TiB}_2 + \text{TiC}$ (식 2)
- [46] $4\text{Al} + 2\text{B}_2\text{O}_3 + \text{C} \rightarrow \text{B}_4\text{C} + 2\text{Al}_2\text{O}_3$ (식 3)
- [47] $10\text{Al} + 3\text{TiO}_2 + 3\text{B}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{TiB}_2 + 5\text{Al}_2\text{O}_3$ (식 4)
- [48] $\text{Ti} + \text{C} \rightarrow \text{TiC}$ (식 5)
- [49] $4\text{Al} + 3\text{TiO}_2 + 3\text{C} \rightarrow 3\text{TiC} + 2\text{Al}_2\text{O}_3$ (식 6)
- [50] $2\text{Al} + \text{Ti} + \text{B}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{TiB}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ (식 7)
- [51] $4\text{Al} + 3\text{TiO}_2 + \text{B}_4\text{C} \rightarrow 2\text{TiB}_2 + \text{TiC} + 2\text{Al}_2\text{O}_3$ (식 8)
- [52] 상기 (식 2) 내지 (식 8)의 반응식에서 왼쪽은 예비성형체를 구성하는 원료들이며, 반응식의 오른쪽이 연소합성반응으로 생성되는 생성물로 복합재료의 강화상에 해당된다. 표 1은 상기 반응으로 인하여 발생하는 부피 수축을 계산한 결과이다.
- [53] 표 1

[Table 1]

반응식	부피수축율 (%)
식2	19.7
식3	26.7
식4	33.0
식5	23.5
식6	21.7
식7	28.9
식8	20.0

[54] 반응에 따라 다소 차이는 있지만 연소반응합성으로 인하여 19-33% 정도의 부피 수축이 발생하는 것을 알 수 있고, 연소합성반응 후에 이들 공간으로 알루미늄 용탕이 자발적으로 함침될 수 있다.

[55] 표 2는 상기 반응에 의해 발생하는 반응열에 의한 단열 온도를 보여주는 것으로, 높은 반응열의 발생으로 인하여 단열 온도가 상승하는 것을 알 수 있다.

[56] 표 2

[Table 2]

반응식	단열온도(K)
식2	3304
식3	2323
식4	2682
식5	3441
식6	2368
식7	3054
식8	2522

[57] 본 발명에 있어 상기 원료분말의 혼합체는, 상기 혼합체를 이루는 원료분말 간의 연소합성반응에 필요한 화학양론 이외에 알루미늄 분말을 과잉으로 더 포함할 수 있다. 이는 상기 식 (2) 내지 식 (8)의 반응이 알루미늄을 중간매개체로 하는 반응이기 때문인데, 일례로 식 (5)의 반응은 식 (9)와 같이 중간반응을 거친 후 최종 반응이 완료되며, 중간매개체로 들어간 Al은 처음과 동일한 양으로 환원된다.

[58] $(13/3)Al + Ti + C \rightarrow Al_3Ti + (1/3)Al_4C_3 \rightarrow TiC + (13/3)Al$ (식 9)

[59] 따라서 (식 2) 내지 (식 8)의 좌변(즉, 원료분말)에 알루미늄 분말을 과잉으로 첨가함으로써 보다 활발한 연소합성반응을 유도할 수 있다. 과잉으로 첨가될 수

있는 알루미늄 분말은 반응의 종류에 따라 0.5mol 내지 15mol의 범위를 가질 수 있다.

- [60] 본 발명에 있어, 상기 원료분말의 혼합체에 과잉의 알루미늄 분말이 포함되어 있는 경우에는, 알루미늄과 반응이 빠르고, 반응시에 큰 발열량을 발생시킬 수 있는 반응촉진제를 더 포함할 수 있다. 예를 들어, 알루미늄과 반응성이 높은 반응촉진제를 (식 2) 내지 (식 8)의 반응에 부가적으로 첨가하여 알루미늄 용탕에서 (식 2) 내지 (식 8)의 반응을 더욱 촉진시킬 수 있다. 이러한 반응촉진제는 금속산화물일 수 있으며, 예를 들어 Cu 산화물(CuO), Mn 산화물(MnO), Fe 산화물(FeO), Ni 산화물(NiO) 중 어느 하나 이상을 포함할 수 있다. 표 3에는 상기 산화물과 알루미늄과의 반응에 의한 단열온도의 변화가 나타나 있다.

- [61] 표 3

[Table 3]

반응식	단열온도(K)
Cu 산화물	3044
Ni 산화물	3183
Mn 산화물	2474
Fe 산화물	3133

- [62] 일례로 Cu 산화물인 CuO는 알루미늄과 반응할 때 큰 발열반응을 나타내는 산화물로서, 다음의 반응이 발생한다.
- [63] $2Al + 3CuO \rightarrow Al_2O_3 + 3Cu$ (식 10)
- [64] (식 10)의 반응에 의한 단열온도를 계산하면 3044K에 이르는 것을 알 수 있으며(표 3 참조), CuO의 첨가로 (식2) 내지 (식8)의 반응이 촉진될 수 있다.
- [65] 첨가되는 반응촉진제의 함량은 몰(mole)함량 기준으로 0.01 내지 3몰의 함량을 추가하는 것이 바람직하다. 반응촉진제의 첨가함량이 증가하면 증가할수록 반응은 촉진되지만, 지나치게 첨가하는 경우에는 반응촉진제의 분해로 의해 생성된 금속성분, 예를 들어 CuO의 경우에는 Cu가 알루미늄 용탕에 잔존하게 되며, 불필요하게 Al_2O_3 의 함량을 증가시킬 수 있다.
- [66] 본 발명에서는 알루미늄 용탕의 온도를 750°C내지 950°C범위에서 유지할 수 있다. 750°C 미만에서는 용융 알루미늄에 의한 합침이 잘 일어나지 않을 수 있다. 특히 원료분말의 혼합체가 알루미늄 분말을 과잉으로 포함하는 경우에는 상기 알루미늄 분말에 의해 연소합성반응의 회석화됨에 따라 반응열 흡수가 발생되어 단열온도를 감소시킬 수 있다. 이 경우 연소합성반응의 시간이 길어지거나 반응이 일어나지 않는 경우가 발생할 수도 있다. 따라서 이러한 점까지 고려할 때 알루미늄 용탕의 온도는 750°C 이상으로 유지하는 것이 바람직하다. 한편, 알루미늄 용탕의 온도가 증가하면 알루미늄 용탕 내부의

수소가스 함량이 필연적으로 증가됨에 따라 공정이 완료된 후 함침된 예비성형체 내부에는 기공의 발생 빈도가 증가하게 된다. 또한 온도를 상승시키기 위한 추가적인 장치의 필요성으로 인해 생산비용이 증가되고 공정이 복잡해지게 된다. 따라서 본 실시예에서는 알루미늄 용탕의 온도를 950°C이하, 엄격하게는 920°C이하에서 공정을 실시하는 것이 바람직하다.

[67] 한편, 본 실시예는 예비성형체(100)의 일부를 외부환경에 노출시킨 상태에서 내부로 용융 알루미늄을 함침시키는 단계가 완료된 후, 최종적으로 알루미늄 용탕(110)에서 건져 응고하기 전에 예비성형체(100) 전체를 알루미늄 용탕(110)에 완전히 집어넣고 일정 시간 동안 알루미늄 용탕(110)에서 유지하여 안정화시키는 단계를 더 포함할 수 있다. 이는 용융 알루미늄이 예비성형체(100) 내부로 더욱 확실하게 함침되게 하기 위한 마무리 단계일 수 있다.

[68] 이러한 본 발명에 따른 일련의 과정을 보다 용이하게 수행하기 위하여 예비성형체(100)를 안정적으로 잡아주기 위한 홀더(holder)를 이용할 수 있다. 일례로서, 도 9 및 도 10에 나타난 바와 같이 작업을 용이하게 하기 위하여 예비성형체의 외곽만 지탱해주는 링 타입 홀더(ring type holder)를 제작하여 사용할 수 있다. 이 홀더의 경우 용탕과의 접촉면이 넓어 용탕의 함침이 용이하고, 부정형(不定形)의 예비성형체 형상에도 쉽게 적용이 되며, 홀더 상부에 용탕을 채울 수 있어, 예비성형체 내부에서 응고가 되지 않은 용탕이 응고 시에 예비성형체 외부로 빠져나오는 것을 방지할 수 있다. 다른 예로서 예비성형체가 장착되는 공간의 상부 및 하부만 개방되어 있는 튜브 타입 홀더(tube type holder)를 사용할 수도 있다. 이 홀더를 사용할 경우 예비성형체의 형상을 보다 완전하게 유지할 수 있는 장점이 있다.

[69] 또한 본 발명에서 상기 원료분말의 혼합체는, 부분 연소합성반응을 유도하기 위하여 상기 혼합체를 이루는 원료분말 중 비금속인 원료분말이 상기 연소합성반응에 필요한 화학양론 이상으로 과잉 첨가된 것일 수 있다. 하지만 경우에 따라 부분반응을 유도하여 반응물을 잔존시키는 것도 가능하다.

[70] 예를 들어, 식 2 및 식 8과 같이 반응물로 B₄C 분말을 사용하는 경우, B₄C를 과잉으로 첨가하여 첨가된 B₄C를 부분적으로만 반응시키고(아래 식 11 및 식 12 참조), 과잉으로 첨가된 B₄C는 예비성형체 내부에 잔존시키는 것도 가능하다.

[71] $3\text{Ti} + (1+x)\text{B}_4\text{C} \rightarrow 2\text{TiB}_2 + \text{TiC} + x\text{B}_4\text{C}$ (식 11)

[72] $4\text{Al} + 3\text{TiO}_2 + (1+x)\text{B}_4\text{C} \rightarrow 2\text{TiB}_2 + \text{TiC} + 2\text{Al}_2\text{O}_3 + x\text{B}_4\text{C}$ (식 12)

[73] 다른 예로서 상기 원료분말의 혼합체는 연소합성반응에 참여하지 않는 안정한 금속화합물분말을 더 포함할 수 있다. 예를 들어, (식 3)에서 B₄C나 SiC, TiC, Al₂O₃ 등을 과잉으로 첨가하는 것이다. 아래 식 13 및 식 14에는 (식3)에 B₄C 및 SiC를 첨가한 경우를 예시하고 있다.

[74] $4\text{Al} + 2\text{B}_2\text{O}_3 + \text{C} + x\text{B}_4\text{C} \rightarrow (1+x)\text{B}_4\text{C} + 2\text{Al}_2\text{O}_3$ (식13)

[75] $4\text{Al} + 2\text{B}_2\text{O}_3 + \text{C} + \text{SiC} \rightarrow \text{SiC} + \text{B}_4\text{C} + 2\text{Al}_2\text{O}_3$ (식14)

[76] 상기와 같이 부분반응을 유도하기 위하여 과잉으로 첨가되는 안정한 화합물은

반응에 직접 관여하지 않으며, 도 2에서 보는 바와 같이 예비성형체 내부에서 예비성형체의 형태를 보다 안정적으로 유지해줄 수 있기 때문에 예비성형체 내부의 공기, 수분, 흡착 가스등이 보다 용이하게 제거되는 역할을 할 수 있으며, 그 자체가 우수한 특성을 갖는 강화상이기 때문에 제조되는 금속복합재의 특성을 향상시킬 수 있는 역할을 한다.

[77] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위해서 실험예를 제공한다. 다만, 하기의 실험예들은 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 본 발명이 아래의 실험예들에 의해서 한정되는 것은 아니다.

[78] 표 4에는 본 발명의 실험예 1 및 2를 따르는 원료분말의 조성이 나타나 있다.

[79] 표 4

[Table 4]

No.	기본첨가 성분 및 함량 (mole)		과잉첨가 성분 및 함량 (mole)			결과	
	Ti	B ₄ C	Al	CuO	B ₄ C	함침 여부	생성상
실험예 1	3	1	6	0.4	3	성공	TiB ₂ , B ₄ C
실험예 2	3	1	1	0.1	0	성공	TiB ₂ , B ₄ C, TiC

[80] 실험예 1에 나타난 조성의 원료분말을 180°C의 온도에서 1시간동안 유지하여 건조시킨 후 불-밀을 이용하여 혼합하였다. 혼합된 분말을 프레스 장치로 압축하여 예비성형체를 제조하였는데, 제조시 가압력을 조절하여 예비성형체의 밀도가 이론밀도의 60%가 되게 하였다. 제조된 예비성형체의 크기는 직경 35mm, 두께 28mm이었다. 상기와 같은 방법으로 동일한 조성을 갖는 예비성형체를 복수개로 준비하였다.

[81] 제조된 예비성형체들을 대기 중에서 900°C로 유지되고 있는 알루미늄의 용탕에 투입하였으며, 투입 시 예비성형체의 표면이 도 1과 같이 용탕 표면에 노출되도록 하였다. 예비성형체가 알루미늄 용탕 내에서 발화된 후 예비성형체를 알루미늄 용탕 내부로 완전히 침지시켜 3분간 안정화 처리 후 알루미늄 용탕에서 꺼내 대기 중에서 응고시켰다.

[82] 일부의 예비성형체는 예비성형체 상부에 구멍을 뚫은 후 열전대(thermocouple)를 장착하여 알루미늄 용탕과 예비성형체의 온도 변화를 직접 측정하였다. 도 3은 그 결과를 보여주는 것으로, 예비성형체를 용탕에 투입하면 예비성형체의 온도가 서서히 증가하다가(가열단계) 약 74초가 경과하면 예비성형체 내부의 반응으로 예비성형에 불이 붙어 발화되면서 예비성형체의 온도가 급격히 상승(약 1156°C)하는 것을 알 수 있다(발화 및 함침단계). 다음 안정화 단계에서는 예비성형체가 알루미늄 용탕의 온도에 근접하게 됨을 알 수 있다.

- [83] 알루미늄 용탕에 첨가된 예비성형체 중 일부는 발화 직전(도 3의 A) 및 직후(도 3의 B)에 알루미늄 용탕에서 건져 내어 물속에 바로 급냉시킨 후 함침여부를 관찰하였다. 관찰결과, 예비성형체에 발화 직전에 건져낸 예비성형체에는 알루미늄이 함침이 되지 않았지만, 예비성형체에 발화 직후에는 예비성형체 내부로 알루미늄이 완전히 함침된 것을 확인할 수 있다. 즉, 예비성형체가 발화되면 아주 빠른 시간에 예비성형체 내부로 알루미늄의 함침이 일어나는 것을 확인할 수 있으며, 예비성형체의 가열단계, 발화 및 함침단계, 안정화단계를 모두 포함하여도 전체적인 공정이 5분 이내에 대기 중에서 용이하게 완료될 수 있음을 확인할 수 있다. 이상의 시험 결과가 이론적으로 가능한가를 검증하기 위하여 실험에 1의 예비성형체의 구성에 대하여 함침거리(infiltration length)-함침시간(infiltration time)의 관계를 초기 B_4C 분말의 크기 및 최종 B_4C 분말의 크기를 기초로 이론적으로 계산하였다. 도 4는 그 결과를 보여주는 그림으로, 이론적으로 계산 시에 2-3초 이내에 함침이 완료되는 것으로 계산되었다.
- [84] 도 5a 및 도 5b는 각각 함침이 완료된 실험에 1의 예비성형체를 반으로 절단하여 미세조직을 저배율과 고배율로 관찰한 것이다. 알루미늄 용탕이 성공적으로 함침되어 내부에 기공이 거의 없는 건전한 조직을 갖는 것을 알 수 있다. 이 실험에는 부분반응을 이용하였기 때문에 미세조직에 다량의 B_4C 가 잔류하는 것을 관찰할 수 있으며, B_4C 주위로 반응에 의하여 미세한 갈색의 TiB_2 상이 생성된 것을 알 수 있었다. 이 시험편에 대하여 특성을 측정하였는데, 그 결과를 표 5에 나타내었다. 이 시험편은 Al- TiB_2 - B_4C 로 구성된 복합재료로 밀도가 2.94g/cc로 경량이며, 탄성계수가 158GPa, 경도가 166kg/mm²(1.63GPa)로 우수한 기계적 특성을 보이고 있으며, 열팽창계수가 9.4ppm/K로 낮은 값을 나타내어 고경도-고강성-열적안정성이 필요한 부품에 활용하는 것이 가능할 것으로 기대된다.

[85] 표 5

[Table 5]

항목	측정치
밀도	2.94g/cc
탄성계수	158GPa
경도	166kg/mm ² (1.63GPa)
열팽창계수	9.4ppm/K

- [86] 실험에 2를 따르는 구성에 대해서도 실험에 1과 동일한 방법으로 예비성형체를 제조한 후 알루미늄 용탕에서 함침시켰다. 도 6a 및 6b는 각각 실험에 2의 예비성형체를 반으로 절단하여 미세조직을 저배율과 고배율로 관찰한 것이다. 알루미늄 용탕이 성공적으로 함침되어 내부에 기공이 거의 없는 건전한 조직을

갖는 것을 알 수 있다. 이 실험에는 완전반응을 이용하였기 때문에 미세조직에 B_4C 가 잔류하지 않고 모두 반응하여 반응생성물을 만들게 되는데, $1\mu m$ 정도로 미세한 갈색의 TiB_2 상과 $1\mu m$ 정도로 미세한 회색의 TiC 상이 성공적으로 생성된 것을 알 수 있었다.

- [87] 표 6에는 실험예 5 및 실험예 6을 따르는 원료분말의 조성이 나타나 있다. 표 6에 나타낸 조성의 원료분말을 사용하여 실험예 2와 동일한 시험을 실시하였다. 도 7a 및 7b는 각각 실험예5의 예비성형체를 반으로 절단하여 미세조직을 저배율과 고배율로 관찰한 것이다. 알루미늄 용탕이 성공적으로 함침되어 내부에 기공이 거의 없는 건전한 조직을 갖는 것을 알 수 있었으며, 반응에 의하여 미세조직에 진한 회색의 Al_2O_3 상이 network 형태로 존재하고 이 주위를 따라 각형을 갖는 연한 회색의 B_4C 상이 생성된 것을 알 수 있었다.

- [88] 표 6

[Table 6]

No.	기본첨가 성분 및 함량 (mole)			과잉첨가 성분 및 함량 (mole)			결과	
	Al	B_2O_3	C	Al	CuO	B_4C	함침 여부	생성상
실험예5	4	2	1	3	1.5	0	성공	Al_2O_3 , B_4C
실험예6	4	2	1	5	1	1	성공	Al_2O_3 , B_4C

- [89] 표 7에는 실험예 8 및 실험예 9을 따르는 원료분말의 조성이 나타나 있다. 표 7에 나타낸 조성의 원료분말을 사용하여 실험예 2와 동일한 시험을 실시하였다. 도 8a 및 8b는 각각 실험예 8의 예비성형체를 반으로 절단하여 저배율과 고배율로 미세조직을 관찰한 것이다. 알루미늄 용탕이 성공적으로 함침되어 내부에 기공이 거의 없는 건전한 조직을 갖는 것을 알 수 있었으며, 반응에 의하여 미세조직에 진한 회색의 조대한 Al_2O_3 상과 $1\mu m$ 정도로 미세한 갈색의 TiB_2 상이 생성된 것을 알 수 있었다.

- [90] 표 7

[Table 7]

No.	기본첨가 성분 및 함량 (mole)			과잉첨가 성분 및 함량 (mole)			결과	
	Al	TiO_2	B_2O_3	Al	CuO	B_4C	함침 여부	생성상
실험예8	10	3	3	8	1.5	0	성공	Al_2O_3 , TiB_2 ,
실험예9	10	3	3	8	1.5	1	성공	Al_2O_3 , TiB_2 , B_4C

- [91] 본 발명은 도면에 도시된 실시예를 참고로 설명되었으나 이는 예시적인 것에 불과하며, 당해 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형

및 균등한 다른 실시예가 가능하다는 점을 이해할 것이다. 따라서 본 발명의 진정한 기술적 보호 범위는 첨부된 특허청구범위의 기술적 사상에 의하여 정해져야 할 것이다.

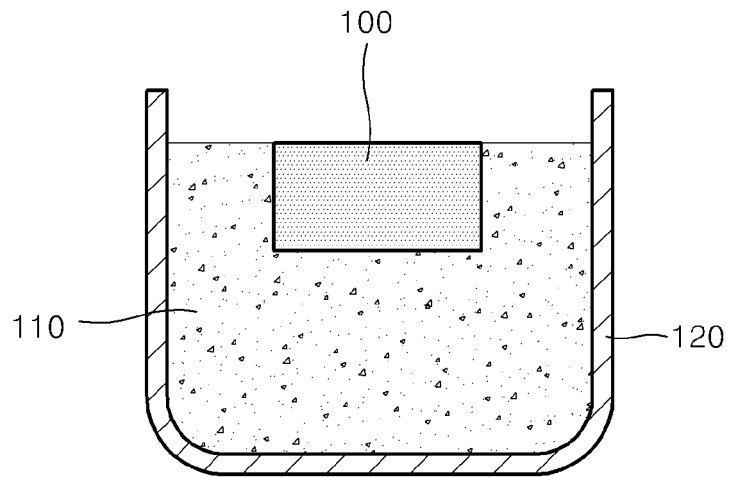
- [92] (부호의 설명)
- [93] 100: 예비성형체 110: 알루미늄 용탕
- [94] 120: 도가니

청구범위

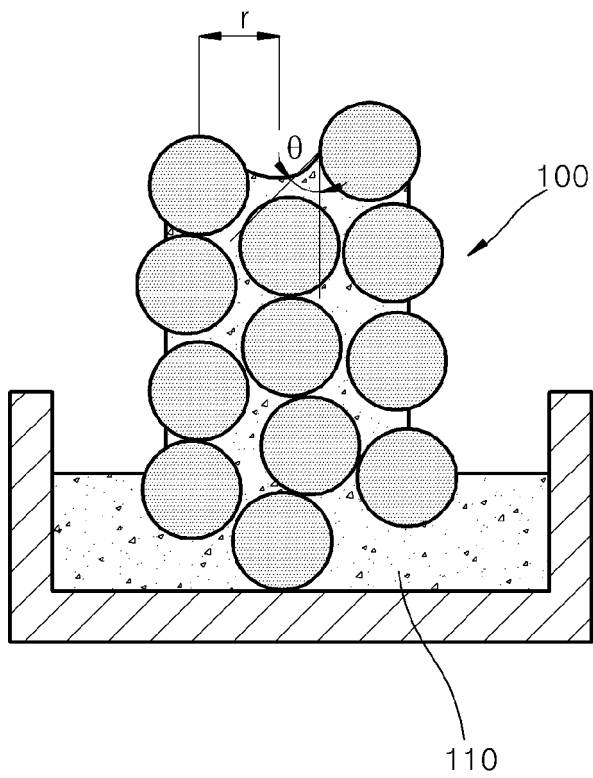
- [청구항 1] 연소합성반응을 통해 세라믹을 형성할 수 있는 원료분말의 혼합체로 이루어진 예비성형체를 준비하는 단계;
상기 예비성형체를 상기 알루미늄 용탕에 침지시키되, 상기 예비성형체의 일부분을 상기 알루미늄 용탕에 침지되지 않고 외부환경에 노출되도록 침지시키는 단계; 및
상기 예비성형체 내부에서 연소합성반응을 일으키면서 상기 예비성형체 내부로 용융 알루미늄을 함침시키는 단계;
를 포함하는, 무가압함침법을 이용한 알루미늄 기지 복합재료의 제조방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 용융 알루미늄을 함침시키는 단계는 상기 예비성형체가 발화되는 단계를 더 포함하는, 무가압함침법을 이용한 알루미늄 기지 복합재료의 제조방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 용융 알루미늄을 함침시키는 단계 이후에 상기 알루미늄 용탕으로 상기 예비성형체 전체를 침지시키는 단계를 더 포함하는, 무가압함침법을 이용한 알루미늄 기지 복합재료의 제조방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 원료분말의 혼합체는 Ti와 B₄C 분말의 혼합체, Al와 B₂O₃와 C의 혼합체, Al과 B₂O₃와 TiO₂의 혼합체, Ti와 C의 혼합체, Al과 TiO₂와 C의 혼합체, Al과 Ti와 B₂O₃의 혼합체, Al과 TiO₂와 B₄C의 혼합체 중 어느 하나인, 무가압함침법을 이용한 알루미늄 기지 복합재료의 제조방법.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 원료분말의 혼합체는, 상기 혼합체를 이루는 원료분말 간의 연소합성반응에 필요한 화학양론 이외에 알루미늄 분말을 과잉으로 더 포함하는, 무가압함침법을 이용한 알루미늄 기지 복합재료의 제조방법.
- [청구항 6] 제5항에 있어서,
상기 원료분말의 혼합체는 알루미늄과 발열반응을 일으킬 수 있는 반응촉진제를 더 포함하는, 무가압함침법을 이용한 알루미늄 기지 복합재료의 제조방법.
- [청구항 7] 제6항에 있어서, 상기 반응촉진제는 구리산화물, 망간산화물, 철산화물, 니켈산화물 중 어느 하나 이상을 포함하는, 무가압함침법을 이용한 알루미늄 기지 복합재료의 제조방법.

- [청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 원료분말의 혼합체는, 부분 연소합성반응을 유도하기 위하여
상기 혼합체를 이루는 원료분말 중 비금속인 원료분말이 상기
연소합성반응에 필요한 화학양론 이상으로 과잉 첨가된 것인,
무가압함침법을 이용한 알루미늄 기지 복합재료의 제조방법.
- [청구항 9] 제1항에 있어서,
상기 원료분말의 혼합체는 연소합성반응에 참여하지 않는 안정한
금속화합물분말을 더 포함하는, 무가압함침법을 이용한 알루미늄
기지 복합재료의 제조방법.
- [청구항 10] 제9항에 있어서,
상기 안정한 금속화합물은 B_4C , SiC , TiC , Al_2O_3 중 어느 하나
이상을 포함하는, 무가압함침법을 이용한 알루미늄 기지
복합재료의 제조방법.
- [청구항 11] 제1항에 있어서,
상기 알루미늄 용탕의 온도는 $750^{\circ}C$ 내지 $950^{\circ}C$ 범위인,
무가압함침법을 이용한 알루미늄 기지 복합재료의 제조방법.

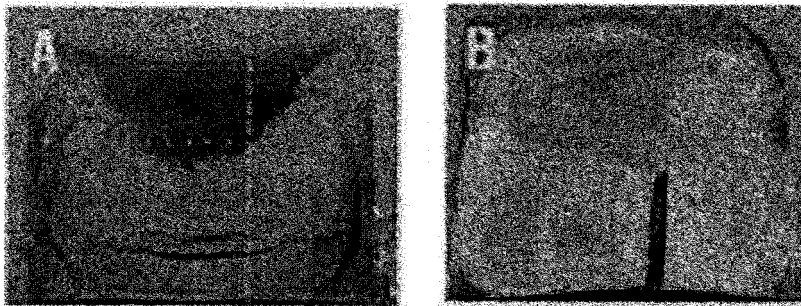
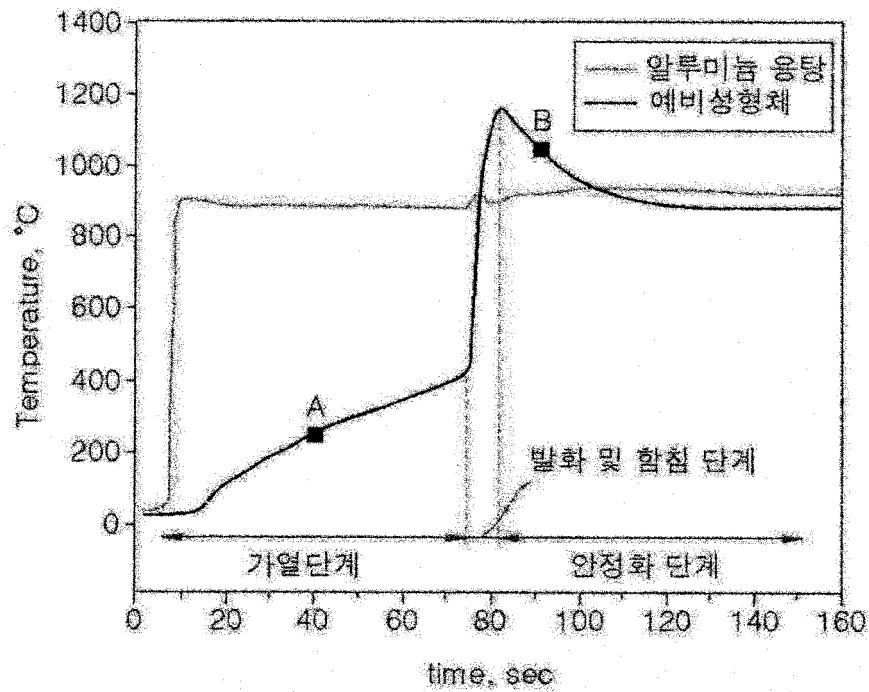
[Fig. 1]



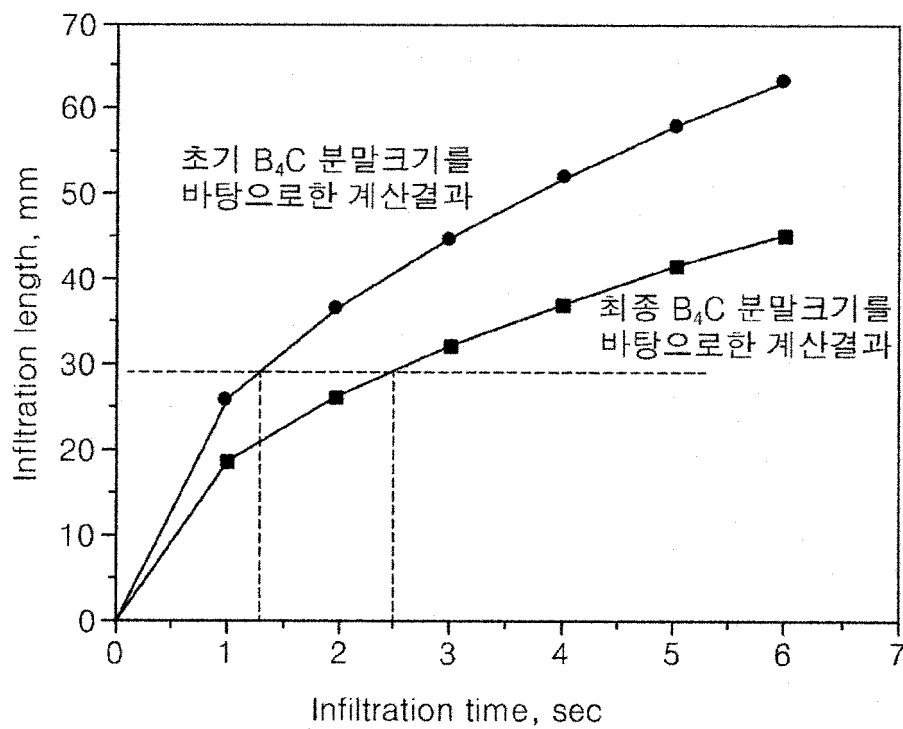
[Fig. 2]



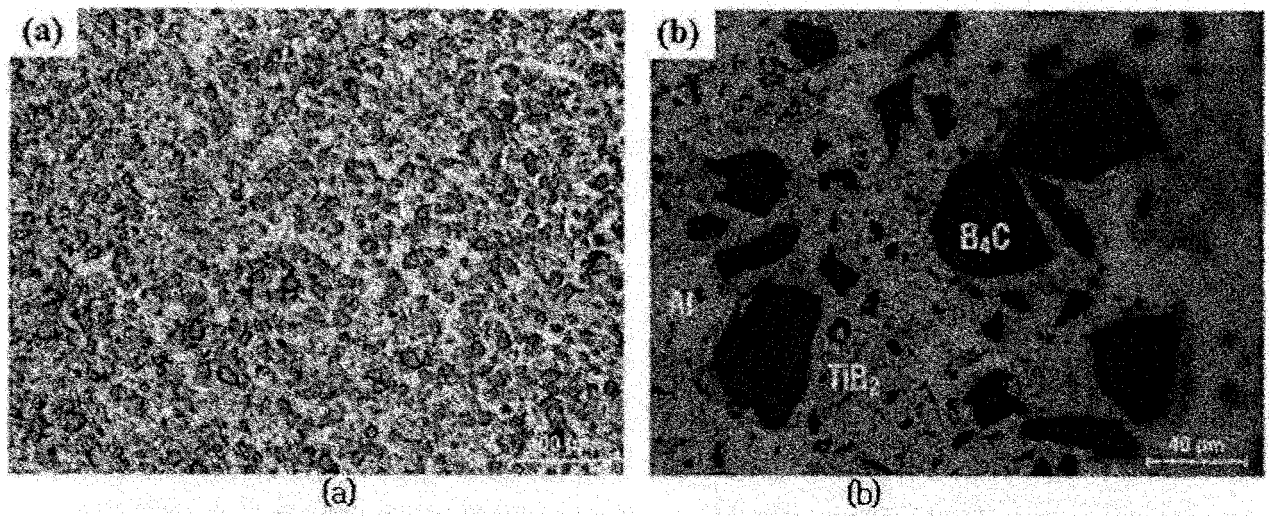
[Fig. 3]



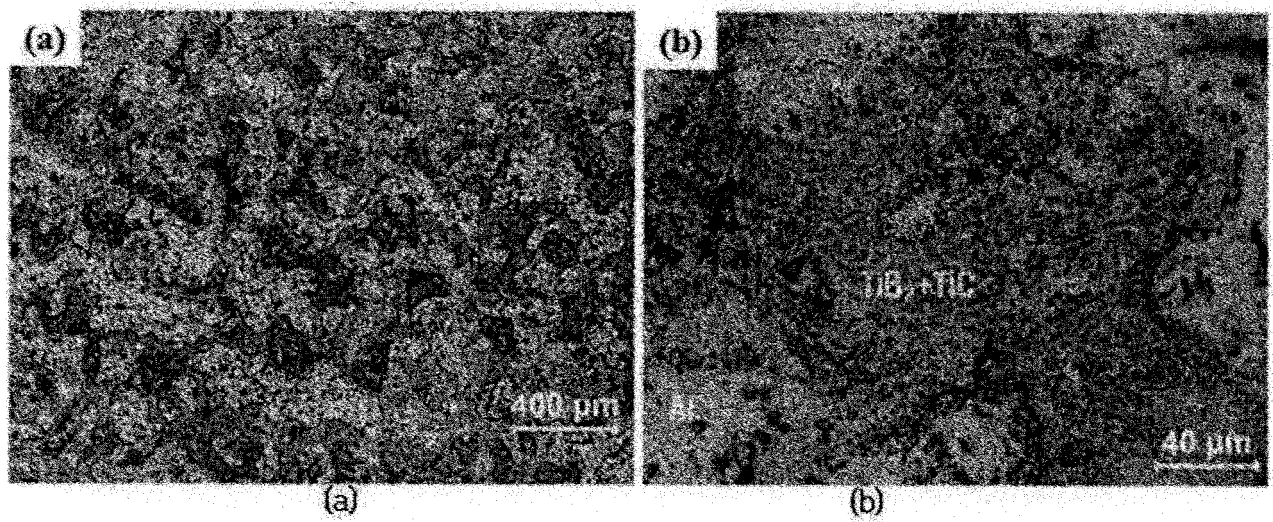
[Fig. 4]



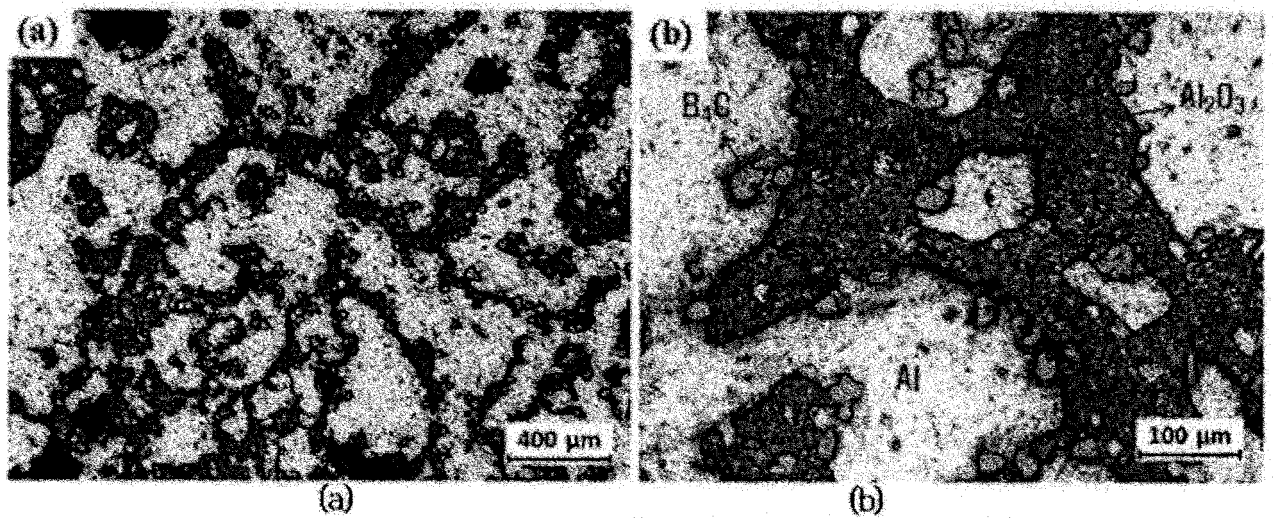
[Fig. 5]



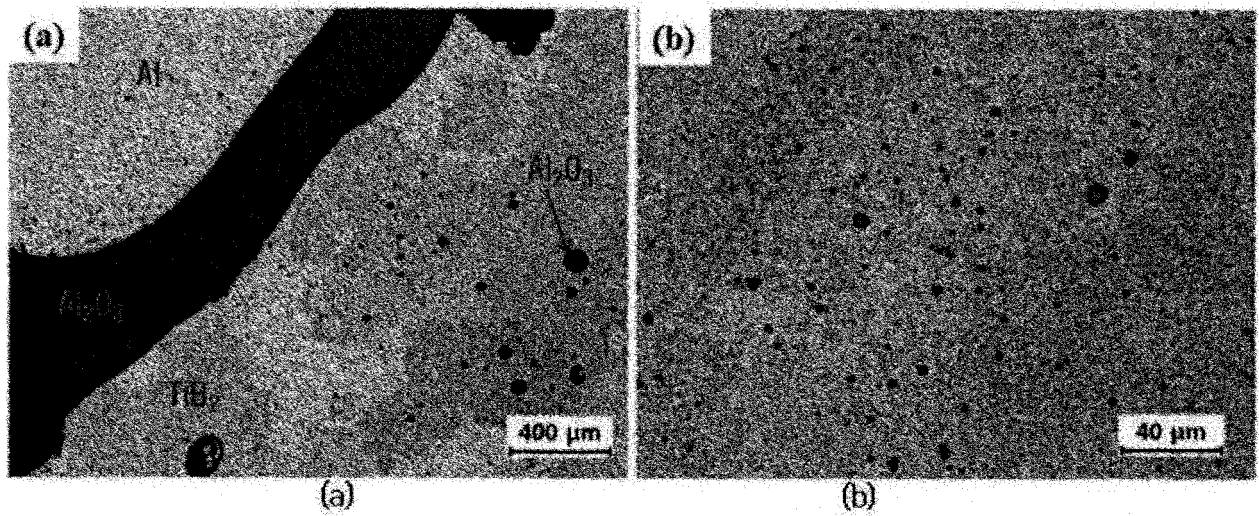
[Fig. 6]



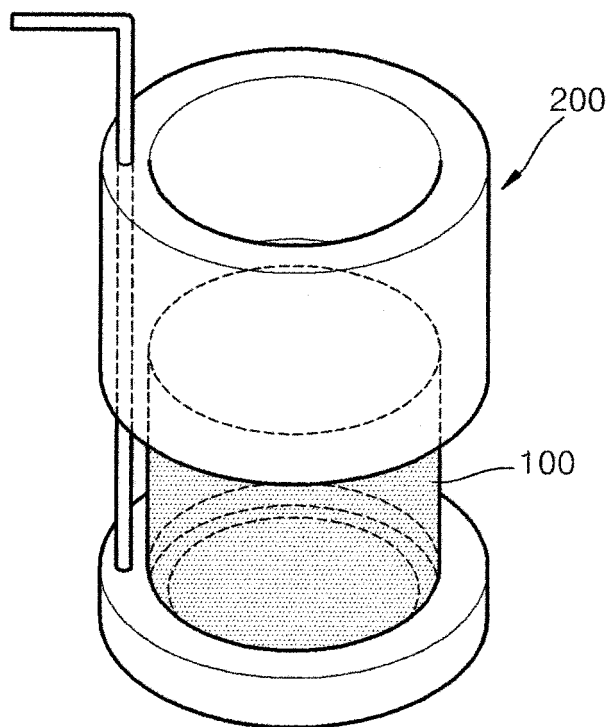
[Fig. 7]



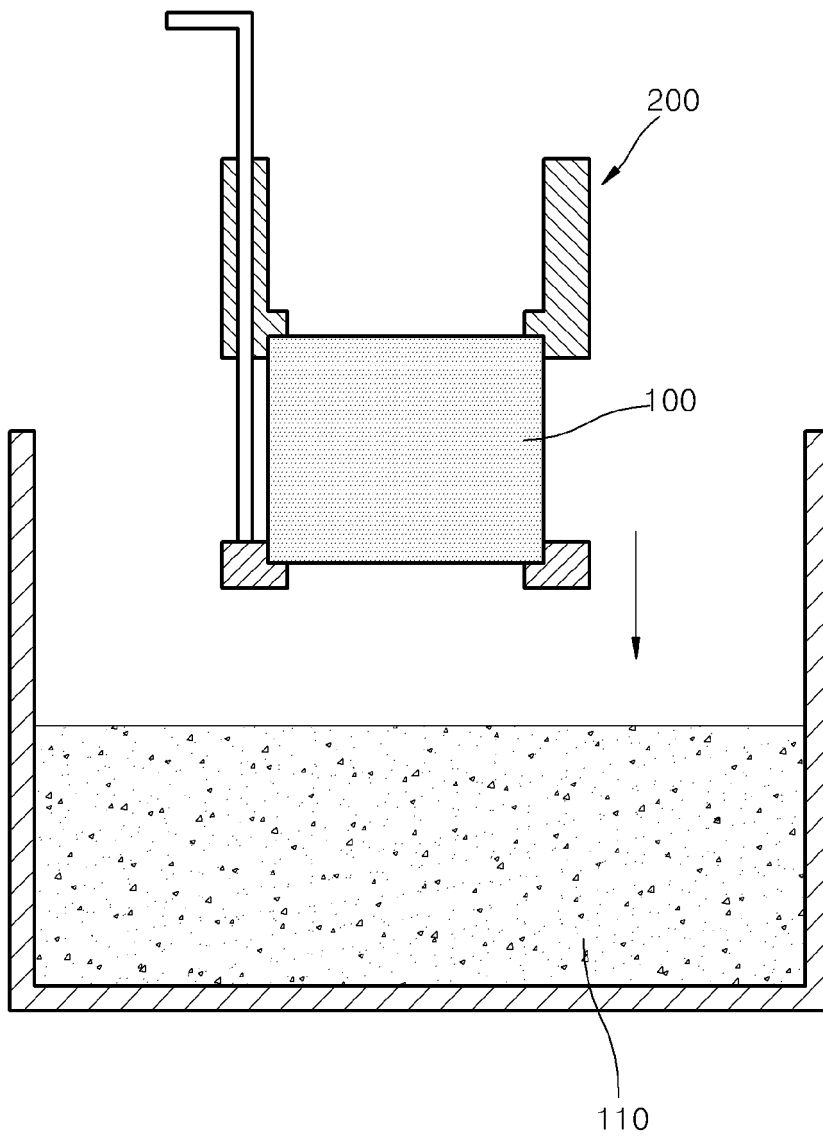
[Fig. 8]



[Fig. 9]



[Fig. 10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2013/007495**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****B22D 23/04(2006.01)i, B22D 21/04(2006.01)i, B22D 19/00(2006.01)i**

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B22D 23/04; C22C 1/10; B22D 19/00; B22D 19/14; C04B 41/88; C22C 47/06; B22D 21/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: , ,

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 10-102163A (HIROSHIMA PREF GOV) 21 April 1998 See the detailed description, claims 3 to 5 the invention.	1-4,9-11
A	See the detailed description.	5-8
Y	JP 2000-271728 A (TOYOTA MOTOR CORP) 03 October 2000 See the detailed description, claim 1 the invention, the drawings.	1-4,9-11
A	See the detailed description.	5-8
A	US 05000246 A (DWIVEDI, Ratnesh K. et al.) 19 March 1991 See claims 1-12 the invention, the drawings, abstract.	1-11
A	JP 2001-316785 A (UNIV HIROSHIMA) 16 November 2001 See claims 11 to 13 the invention, the detailed description.	1-11



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

06 NOVEMBER 2013 (06.11.2013)

Date of mailing of the international search report

12 NOVEMBER 2013 (12.11.2013)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2013/007495

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 10-102163A	21/04/1998	JP 3084512 B2	04/09/2000
JP 2000-271728 A	03/10/2000	NONE	
US 05000246 A	19/03/1991	CA 2000776 C	15/01/2002
		CN1042495 A0	30/05/1990
		EP 0373093 A1	13/06/1990
		EP 0373093 B1	31/08/1994
		JP 02-243729A	27/09/1990
		JP 02-905517B2	14/06/1999
		KR 10-1997-0005372 B1	15/04/1997
		US 05000246 A	19/03/1991
		US 05529109 A	25/06/1996
JP 2001-316785 A	16/11/2001	JP 03-721393B2	30/11/2005
		US 6521061 B1	18/02/2003

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

B22D 23/04(2006.01)i, B22D 21/04(2006.01)i, B22D 19/00(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

B22D 23/04; C22C 1/10; B22D 19/00; B22D 19/14; C04B 41/88; C22C 47/06; B22D 21/04

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: , ,

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	JP 10-102163A (HIROSHIMA PREF GOV) 1998.04.21	1-4, 9-11
A	상세한 설명, 청구항 3 내지 5 발명 참조.	5-8
Y	JP 2000-271728 A (TOYOTA MOTOR CORP) 2000.10.03	1-4, 9-11
A	상세한 설명, 청구항 1 발명, 도면 참조.	5-8
A	US 05000246 A (DWIVEDI; RATNESH K. 외 2명) 1991.03.19	1-11
	청구항 1-12 발명, 도면, 요약 참조	
A	JP 2001-316785 A (UNIV HIROSHIMA) 2001.11.16	1-11
	청구항 11 내지 13 발명, 상세한 설명 참조.	

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2013년 11월 06일 (06.11.2013)

국제조사보고서 발송일

2013년 11월 12일 (12.11.2013)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

 대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

최교숙

전화번호 +82-42-481-5908



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 10-102163A	1998/04/21	JP 3084512 B2	2000/09/04
JP 2000-271728 A	2000/10/03	없음	
US 05000246 A	1991/03/19	CA 2000776 C CN1042495 A0 EP 0373093 A1 EP 0373093 B1 JP 02-243729A JP 02-905517B2 KR 10-1997-0005372 B1 US 05000246 A US 05529109 A	2002/01/15 1990/05/30 1990/06/13 1994/08/31 1990/09/27 1999/06/14 1997/04/15 1991/03/19 1996/06/25
JP 2001-316785 A	2001/11/16	JP 03-721393B2 US 6521061 B1	2005/11/30 2003/02/18