

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2017년 9월 28일 (28.09.2017)



(10) 국제공개번호
WO 2017/164601 A1

- (51) 국제특허분류:
C22C 19/00 (2006.01) C22C 1/02 (2006.01)
C22C 30/00 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2017/002988
- (22) 국제출원일: 2017년 3월 21일 (21.03.2017)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2016-0033418 2016년 3월 21일 (21.03.2016) KR
10-2017-0032629 2017년 3월 15일 (15.03.2017) KR
- (71) 출원인: 포항공과대학교 산학협력단 (POSTECH ACADEMY-INDUSTRY FOUNDATION) [KR/KR]; 37673 경상북도 포항시 남구 청암로 77, Gyeongsangbuk-do (KR).
- (72) 발명자: 이병주 (LEE, Byeong-joo); 37673 경상북도 포항시 남구 지곡로 155 8 동 1802, Gyeongsangbuk-do (KR). 이성학 (LEE, Sung-hak); 37673 경상북도 포항시 남구 지곡로 155 4 동 804, Gyeongsangbuk-do (KR). 김형섭 (KIM, Hyoung-seop); 37673 경상북도 포항시 남

구 지곡로 155 9 동 703 호, Gyeongsangbuk-do (KR). 나영상 (NA, Young-sang); 51471 경상남도 창원시 성산구 대암로 253, 103 동 1303 호, Gyeongsangnam-do (KR). 홍순익 (HONG, Sun-ig); 34130 대전시 유성구 대덕대로 541 번길 68 103 동 1006 호, Daejeon (KR). 최원미 (CHOI, Won-mi); 37673 경상북도 포항시 남구 청암로 77, Gyeongsangbuk-do (KR). 전창우 (JEON, Chang-woo); 16544 경기도 수원시 영통구 인계로 270 번길 11-3, Gyeonggi-do (KR). 정승문 (JUNG, Seung-mun); 50572 경상남도 양산시 북정서길 16, 101 동 1601 호, Gyeongsangnam-do (KR).

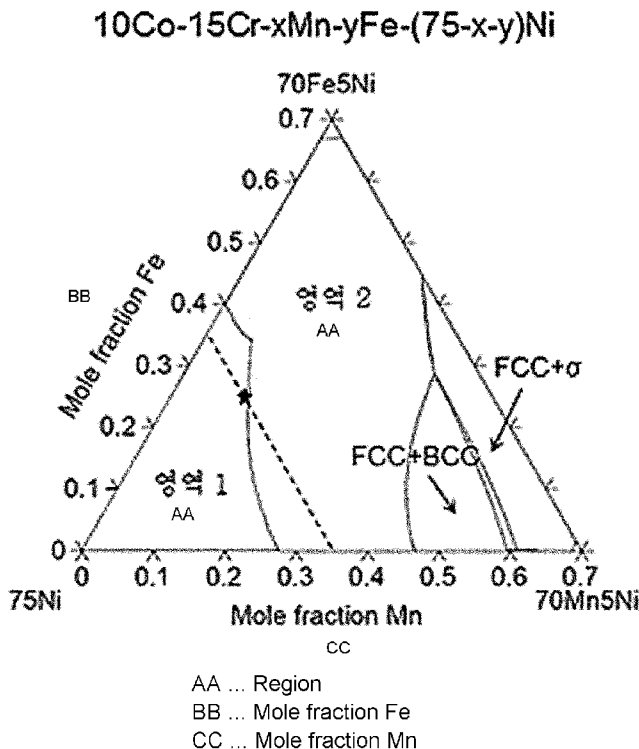
(74) 대리인: 특허법인아이엠 (IAM PATENT FIRM); 06135 서울시 강남구 봉은사로 224,403 호, Seoul (KR).

(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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: HIGH-ENTROPY ALLOY FOR ULTRA-LOW TEMPERATURE

(54) 발명의 명칭: 극저온용 고 엔트로피 합금



(57) Abstract: The present invention relates to a high-entropy alloy especially having excellent low-temperature tensile strength and elongation by means of having configured, through thermodynamic calculations, an alloy composition region having a FCC single-phase microstructure at 700°C or higher, and enabling the FCC single-phase microstructure at room temperature and at an ultra-low temperature. The high-entropy alloy, according to the present invention, comprises: Co: 3-12 at%; Cr: 3-18 at%; Fe: 3-50 at%; Mn: 3-20 at%; Ni: 17-45 at%; V: 3-12 at%; and inevitable impurities, wherein the ratio of the V content to the Ni content (V/Ni) is 0.5 or less, and the sum of the V content and the Co content is 22 at% or less.

(57) 요약서: 본 발명은 열역학 계산을 통해 700°C 이상에서 FCC 단상의 미세구조를 가지는 합금 조성 영역을 설정하고, 상온 및 극저온에서 FCC 단상의 미세조직을 가질 수 있도록 함으로써, 특히 저온 인장 강도 및 연신율이 우수한 고 엔트로피 합금에 관한 것이다. 본 발명에 따른 고 엔트로피 합금은 Co: 3~12 원자%, Cr: 3~18 원자%, Fe: 3~50 원자%, Mn: 3~20 원자%, Ni: 17~45 원자%, V: 3~12 원자%와, 불가피한 불순물을 포함하고, 상기 Ni 함량에 대한 V 함량의 비(V/Ni)는 0.5 이하이고, 상기 V 함량과 Co 함량의 합은 22 원자% 이하인 것을 특징으로 한다.



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, ST, 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, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

- 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

명세서

발명의 명칭: 극저온용 고 엔트로피 합금

기술분야

- [1] 본 발명은 전산모사 기법 중 열역학 계산을 이용하여 설계된 극저온용 고 엔트로피 합금에 관한 것으로, 열역학 계산을 통해 700°C 이상에서 면심입방격자(Face Centered Cubic: FCC)로 이루어진 단상의 미세조직을 가지는 합금 조성 영역을 설정하고, 700°C 이상에서 열처리 후 급랭할 때에 상온 및 극저온에서 FCC 단상의 미세조직을 가질 수 있도록 함으로써, 특히 극저온 인장강도 및 연신율이 우수한 고 엔트로피 합금에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 고 엔트로피 (High Entropy Alloy: HEA) 합금은 5원계 이상의 다원소 합금계로써, 고합금계임에도 불구하고 혼합엔트로피가 높아 금속간 화합물이 형성되지 않고 연성이 우수한 면심입방격자(Face Centered Cubic: FCC) 또는 체심입방격자(Body Centered Cubic: BCC) 단상(single phase)으로 구성된 새로운 개념의 신물질이다.
- [3] 주 원소 없이 5개 이상의 원소를 비슷한 비율로 합금화했을 때 중간상 없이 단상이 얻어진다는 것이 2004년 High Entropy Alloy(HEA)라는 이름으로 학계에 발표되었고, 최근 급격한 관심으로 관련연구가 폭발적으로 증가하는 추세이다.
- [4] 이 특별한 원자 배열구조가 나타나는 이유나 그 특성은 명확하지 않지만 이러한 구조에서 나타나는 우수한 화학적, 기계적 특성이 보고되고 있고, FCC 단상 CoCrFeMnNi 고 엔트로피 합금은 저온에서 나노 단위의 쌍정(twin)이 발현하여 높은 항복 및 인장강도를 가지며 지금까지 보고된 재료와 비교를 했을 때 가장 높은 인성을 가진 것으로 보고되었다.
- [5] 면심입방격자(FCC) 구조를 가지는 고 엔트로피 합금은 극저온에서 파괴인성이 뛰어날 뿐만 아니라 내식성이 우수하고 고강도, 고연성의 우수한 기계적 물성을 지니고 있어 극저온 재료로써 개발이 촉진되고 있다.
- [6] 한편, 대한민국 공개특허공보 제2016-0014130호에는 내열 재료로 사용될 수 있는 고 엔트로피 합금으로 $\text{Ti}_{16.6}\text{Zr}_{16.6}\text{Hf}_{16.6}\text{Ni}_{16.6}\text{Cu}_{16.6}\text{Co}_{17}$, $\text{Ti}_{16.6}\text{Zr}_{16.6}\text{Hf}_{16.6}\text{Ni}_{16.6}\text{Cu}_{16.6}\text{Nb}_{17}$ 과 같은 고 엔트로피 합금이 제시되고 있고, 일본 공개특허공보 제2002-173732호에는 Cu-Ti-V-Fe-Ni-Zr을 주원소로 하며 고경도와 내식성이 우수한 고 엔트로피 합금이 제시되어 있다.
- [7] 이와 같이 다양한 고 엔트로피 합금이 개발되고 있으며, 고 엔트로피 합금의 적용 영역을 확장하기 위해서는 제조비용을 낮추며 다양한 특성을 가지는 고 엔트로피 합금의 개발이 요구된다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [8] 본 발명은 상온 및 극저온에서 FCC 단상 조직을 가지며 저온 인장강도와 저온 연신특성을 구비하여 극저온용에 적합하게 사용될 수 있는 고 엔트로피 합금을 제공하는 것을 해결하고자 하는 과제로 한다.

과제 해결 수단

- [9] 상기 과제를 해결하기 위한 본 발명의 일 측면은, Co: 3~12원자%, Cr: 3~18원자%, Fe: 3~50원자%, Mn: 3~20원자%, Ni: 17~45원자%, V: 3~12원자%와, 불가피한 불순물을 포함하고, 상기 Ni 함량에 대한 V 함량의 비(V/Ni)는 0.5 이하이고, 상기 V 함량과 Co 함량의 합은 22원자% 이하인, 고엔트로피 합금을 제공하는 것이다.
- [10] 이와 같은 조성을 갖는 합금은, 시그마 상과 같은 중간상의 생성 없이 FCC의 단상으로 이루어지며, 상온(298K)에 비해 극저온(77K)에서 더 우수한 인장강도와 연신율을 나타낸다.

발명의 효과

- [11] 본 발명에 의해 제공되는 새로운 고 엔트로피 합금은 상온에서 보다 오히려 극저온에서 인장강도와 연신율이 향상되므로, 특히 극저온 환경과 같은 극한환경에 사용되는 구조용 재료로써 활용 가치가 높다.
- [12] 또한, 본 발명에 따른 고엔트로피 합금은, 최인접 원자간 거리가 다른 V를 첨가함으로써 기존 소재보다 강화 효과를 쉽게 얻을 수 있다.
- [13] 또한, 고가의 Co 함량을 줄이고 V를 Ni와 Co 함량에 맞추어 적절하게 첨가함으로써, 종래에 비해 저비용으로 제조할 수 있을 뿐 아니라, 시그마 상(sigma phase)의 생성을 억제하고 FCC 단상 조직을 구현하여, 엄격하게 제어된 열처리 공정을 수행하지 않아도 종래의 고 엔트로피 합금에 비해 동등 이상의 기계적 특성을 얻을 수 있게 된다.

도면의 간단한 설명

- [14] 도 1은 10원자%의 코발트(Co)와 15원자%의 크롬(Cr)을 포함하는 합금의 나머지 철(Fe), 망간(Mn), 니켈(Ni) 몰 분율에 따른, 700°C에서의 상평형 정보를 나타낸다.
- [15] 도 2는 도 1에서 별(★)로 표시된 조성을 가지는 합금에 대해, 온도에 따른 평형상의 변화를 나타낸다.
- [16] 도 3은 10원자%의 코발트(Co)와 15원자%의 크롬(Cr)과 10원자%의 바나듐(V)을 포함하는 합금의 나머지 철(Fe), 망간(Mn), 니켈(Ni) 몰 분율에 따른, 700°C에서의 상평형 정보를 나타낸다.
- [17] 도 4는 도 3의 별(★)로 표시된 조성을 가지는 합금의 온도에 따른 평형상의 변화를 나타낸다.
- [18] 도 5는 도 3의 빈 별(☆)로 표시된 조성을 가지는 합금의 온도에 따른 평형상의 변화를 나타낸다.
- [19] 도 6은 10원자%의 코발트(Co)와 10원자%의 크롬(Cr)과 10원자%의

바나듐(V)을 포함하는 합금의 나머지 철(Fe), 망간(Mn), 니켈(Ni) 몰 분율에 따른, 700°C에서의 상평형 정보를 나타낸다.

[20] 도 7은 도 6의 별(★)로 표시된 조성을 가지는 합금의 온도에 따른 평형상의 변화를 나타낸다.

[21] 도 8은 10원자%의 코발트(Co)와 15원자%의 크롬(Cr)과 5원자%의 바나듐(V)을 포함하는 합금의 나머지 철(Fe), 망간(Mn), 니켈(Ni) 몰 분율에 따른, 700°C에서의 상평형 정보를 나타낸다.

[22] 도 9는 도 8의 별(★)로 표시된 조성을 가지는 합금의 온도에 따른 평형상의 변화를 나타낸다.

[23] 도 10은 5원자%의 코발트(Co)와 15원자%의 크롬(Cr)과 10원자%의 바나듐(V)을 포함하는 합금의 나머지 철(Fe), 망간(Mn), 니켈(Ni) 몰 분율에 따른, 700°C에서의 상평형 정보를 나타낸다.

[24] 도 11은 도 10의 별(★)로 표시된 조성을 가지는 합금의 온도에 따른 평형상의 변화를 나타낸다.

[25] 도 12는 코발트(Co), 크롬(Cr), 철(Fe), 망간(Mn), 니켈(Ni), 바나듐(V) 6 개의 원소 중 두 개 원소로 구성된 2원 합금계 상태도를 나타낸다.

[26] 도 13은 본 발명에 따른 고 엔트로피 합금의 EBSD IPF(inverse pole figure) map 사진이다.

[27] 도 14는 본 발명에 따른 고 엔트로피 합금의 X-선 회절분석 결과이다.

[28] 도 15는 본 발명에 따른 고 엔트로피 합금의 EBSD phase map 사진이다.

[29] 도 16은 본 발명에 따른 고 엔트로피 합금의 상온(298K) 인장시험 결과를 나타낸다.

[30] 도 17은 본 발명에 따른 고 엔트로피 합금의 극저온(77K) 인장시험 결과를 나타낸다.

[31] 도 18은 본 발명에 따른 고 엔트로피 합금을 1000°C에서 24시간 동안 가열한 열처리를 수행한 후의 EBSD IPF(inverse pole figure) map 사진이다.

[32] 도 19는 본 발명에 따른 고 엔트로피 합금을 1000°C에서 24시간 동안 가열한 열처리를 수행한 후의 X-선 회절분석 결과이다.

[33] 도 20은 본 발명에 따른 고 엔트로피 합금을 1000°C에서 24시간 동안 가열한 열처리를 수행한 후의 EBSD phase map 사진이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[34] 이하 본 발명의 실시예에 대하여 첨부된 도면을 참고로 그 구성 및 작용을 설명하기로 한다. 하기에서 본 발명을 설명함에 있어, 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략할 것이다. 또한, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을

의미한다.

- [35] 도 1은 10원자%의 코발트(Co)와 15원자%의 크롬(Cr)을 포함하고, 합금의 나머지 성분인 철(Fe), 망간(Mn), 니켈(Ni)의 몰 분율에 따른 700°C에서의 상평형 정보를 나타낸다.
- [36] 영역 1과 2는 700°C 이하에서 FCC 단상을 유지하는 영역을 나타내고 나머지 영역에는 2상 또는 3상 평형을 유지하는 영역이 표시되어 있다. 도 1의 영역 2에 속하는 조성을 가지는 합금들은 용해 온도부터 700°C 이하, 500°C까지 FCC 단상을 유지한다. 이때 2상 평형 영역과 경계 부분에 위치한 조성은 계산상으로 700°C까지 FCC 단상을 유지한다.
- [37] 영역 1과 영역 2의 경계가 되는 선은 500°C에서 계산한, FCC 단상 영역과 2상 평형 영역의 경계를 나타내는 선으로, 도 1의 영역 1에 속하는 조성을 가지는 합금들은 용해 온도부터 500°C 이하까지 FCC 단상을 유지한다. 영역 1과 2의 경계선에 위치한 조성은 계산상으로 500°C까지 FCC 단상을 유지한다.
- [38] 도 2는 도 1에서 별(★)로 표시된 조성을 가지는 합금에 대해, 온도에 따른 평형상의 변화를 나타낸다. 별(★)로 표시된 조성을 가지는 합금은 도 1에서 영역 1과 2의 경계에 위치한 조성이기 때문에, 용해 온도부터 500°C까지 FCC 단상 영역을 이룬다.
- [39] 도 1이 의미하는 바는 10원자%의 코발트(Co)와 15원자%의 크롬(Cr) 그리고 0~65원자%의 철(Fe), 0~45원자%의 망간(Mn), 5~75원자%의 니켈(Ni)을 포함하는 5원계 이하의 합금들은 모두 용해 온도부터 700°C 이하까지 FCC 단상을 유지한다는 것이다.
- [40] 도 3은 10원자%의 코발트(Co)와 15원자%의 크롬(Cr)과 10원자%의 바나듐(V)을 포함하는 합금에 있어서 나머지 합금 성분인, 철(Fe), 망간(Mn), 니켈(Ni) 몰 분율에 따른, 700°C에서의 상평형 정보를 나타낸다.
- [41] 도 3이 의미하는 바는 10원자%의 코발트(Co)와 15원자%의 크롬(Cr)과 10원자%의 바나듐(V) 그리고 0~47원자%의 철(Fe), 0~27원자%의 망간(Mn), 18~65원자%의 니켈(Ni)을 포함하는 6원계 이하의 합금들은 모두 용해 온도부터 700°C 이하까지 FCC 단상을 유지한다는 것이다.
- [42] 도 4는 도 3의 별(★), 그리고 도 5는 도 3의 빈 별(☆)로 표시된 조성을 가지는 합금의 온도에 따른 평형상의 변화를 나타낸다.
- [43] 도 6은 10원자%의 코발트(Co)와 10원자%의 크롬(Cr)과 10원자%의 바나듐(V)을 포함하는 합금에 있어서, 나머지 합금성분인 철(Fe), 망간(Mn), 니켈(Ni) 몰 분율에 따른, 700°C에서의 상평형 정보를 나타낸다.
- [44] 도 6이 의미하는 바는 10원자%의 코발트(Co)와 10원자%의 크롬(Cr)과 10원자%의 바나듐(V) 그리고 0~52원자%의 철(Fe), 0~42원자%의 망간(Mn), 17~70원자%의 니켈(Ni)을 포함하는 6원계 이하의 합금들은 모두 용해 온도부터 700°C 이하까지 FCC 단상을 유지한다는 것이다.
- [45] 도 7은 도 6의 별(★)로 표시된 조성을 가지는 합금의 온도에 따른 평형상의

변화를 나타낸다.

- [46] 도 8은 10원자%의 코발트(Co)와 15원자%의 크롬(Cr)과 5원자%의 바나듐(V)을 포함하는 합금의 나머지 철(Fe), 망간(Mn), 니켈(Ni) 몰 분율에 따른, 700°C에서의 상평형 정보를 나타낸다.
- [47] 도 8이 의미하는 바는 10원자%의 코발트(Co)와 15원자%의 크롬(Cr)과 5원자%의 바나듐(V) 그리고 0~56원자%의 철(Fe), 0~42원자%의 망간(Mn), 9~70원자%의 니켈(Ni)을 포함하는 6원계 이하의 합금들은 모두 용해 온도부터 700°C 이하까지 FCC 단상을 유지한다는 것이다.
- [48] 도 9는 도 8의 별(★)로 표시된 조성을 가지는 합금의 온도에 따른 평형상의 변화를 나타낸다.
- [49] 도 10은 5원자%의 코발트(Co)와 15원자%의 크롬(Cr)과 10원자%의 바나듐(V)을 포함하는 합금의 나머지, 철(Fe), 망간(Mn), 니켈(Ni) 몰 분율에 따른, 700°C에서의 상평형 정보를 나타낸다.
- [50] 도 10이 의미하는 바는 5원자%의 코발트(Co)와 15원자%의 크롬(Cr)과 10원자%의 바나듐(V) 그리고 0~46원자%의 철(Fe), 0~32원자%의 망간(Mn), 24~70원자%의 니켈(Ni)을 포함하는 6원계 이하의 합금들은 모두 용해 온도부터 700°C 이하까지 FCC 단상을 유지한다는 것이다.
- [51] 도 11은 도 10의 별(★)로 표시된 조성을 가지는 합금의 온도에 따른 평형상의 변화를 나타낸다.
- [52] 도 12는 코발트(Co), 크롬(Cr), 철(Fe), 망간(Mn), 니켈(Ni), 바나듐(V) 6 개의 원소 중 두 개 원소로 구성된 2원 합금계 상태도를 나타낸다. 도 12에는 FCC 단상영역과 기계적 특성을 열화시키는 시그마 상(sigma phase) 영역이 나타나 있다.
- [53] 도 12에 나타난 바와 같이, 바나듐(V)을 포함하지 않는 10개의 2원 합금계에는 시그마 상(sigma phase) 영역이 적고 FCC 단상영역이 넓게 분포하고 있다. 반면, 바나듐(V)을 포함하는 5개의 2원 합금계에는 시그마 상(sigma phase)이 비교적 넓게 분포한다. 특히 코발트(Co)-바나듐(V), 니켈(Ni)-바나듐(V) 2원계의 경우는 액상이 안정한 고온까지 시그마 상(sigma phase)이 분포한다. 하지만 니켈(Ni)-바나듐(V) 합금계 상태도에서 시그마 상(sigma phase)은 니켈(Ni) 함량에 대한 바나듐(V) 함량의 비(V/Ni)가 높은 구간에서 주로 나타나고, 니켈(Ni) 함량에 대한 바나듐(V) 함량의 비(V/Ni)가 낮은 구간에는 넓은 FCC 단상 구간이 나타난다.
- [54] 이상과 같은 열역학적 정보를 통해, 본 발명자들은 Ni 함량에 대한 V 함량의 비(V/Ni)를 낮추고, 시그마 상(sigma phase)이 상태도 중앙에 나타나는 코발트(Co)와 바나듐(V)의 함량을 낮추는 방법을 통해, FCC 단상으로 이루어진 고 엔트로피 합금을 구현하고자 하였다.
- [55] 본 발명은 FCC 단상으로 이루어지며 극저온 특성이 우수한 고 엔트로피 합금으로, Co: 3~12원자%, Cr: 3~18원자%, Fe: 3~50원자%, Mn: 3~20원자%, Ni:

17~45원자%, V: 3~12원자%와, 불가피한 불순물을 포함하고, 상기 Ni 함량에 대한 V 함량의 비(V/Ni)는 0.5 이하이고, 상기 V 함량과 Co 함량의 합은 22원자% 이하인 조성을 갖는 것을 특징으로 한다.

[56] 상기 Co의 함량은, 3원자% 미만일 경우 상(phase)이 불안정해 지고, 12원자% 초과일 경우에는 제조비용 및 중간상 형성 가능성이 증가하므로, 3~12원자%가 바람직하며, 상(phase)의 안정성, 기계적 특성 및 제조비용의 관점에서 보다 바람직한 Co의 함량은 7~12원자%이다.

[57] 상기 Cr의 함량은, 3원자% 미만일 경우 내식성 등의 합금의 물성에 불리하게 작용하고, 18원자% 초과일 경우에는 중간상 형성 가능성이 높아지므로, 3~18원자%가 바람직하며, 상(phase)의 안정성과 기계적 특성의 관점에서 보다 바람직한 Cr의 함량은 7~18원자%이다.

[58] 상기 Fe의 함량은, 3원자% 미만일 경우 제조비용 측면에서 불리해 지고, 50원자% 초과일 경우에는 상(phase)이 불안정해지므로, 3~50원자%가 바람직하며, 상(phase)의 안정성과 기계적 특성의 관점에서 보다 바람직한 Fe의 함량은 18~35원자%이다.

[59] 상기 Mn의 함량은, 3원자% 미만일 경우 제조비용 측면에서 불리해 지고, 20원자% 초과일 경우에는 상(phase)이 불안정해질 뿐 아니라 제조과정에 산화물 형성될 수 있으므로, 3~20원자%가 바람직하며, 상(phase)의 안정성과 기계적 특성의 관점에서 보다 바람직한 Mn의 함량은 10~20원자%이다.

[60] 상기 Ni의 함량은, 17원자% 미만일 경우 상(phase)이 불안정해지고, 45원자% 초과일 경우에는 제조비용 측면에서 불리해지므로, 17~45원자%가 바람직하며, 상(phase)의 안정성과 기계적 특성의 관점에서 보다 바람직한 Ni의 함량은 25~45원자%이다.

[61] 상기 V의 함량은, 3원자% 미만일 경우 강화효과를 얻기 힘들고, 12원자% 초과일 경우에는 중간상 형성 가능성이 높아지므로, 3~12원자%가 바람직하며, 상(phase)의 안정성, 기계적 특성 및 제조비용의 관점에서 보다 바람직한 V의 함량은 5~12원자%이다.

[62] 또한, 상기 Ni 함량에 대한 V 함량의 비(V/Ni)는 0.5를 초과할 경우, 시그마 상(sigma phase)이 생성될 수 있어, FCC 단상 조직을 구현하지 못할 수 있으므로, 0.5 이하가 되도록 하는 것이 바람직하다.

[63] 또한, 본 발명에서는, 고가의 Co의 함량을 줄이면서도 FCC 단상 조직을 구현하기 위하여, Co의 함량을 최소화함으로써 Co-V 합금계의 영향을 감소시키고 있으며, 이를 위해 Co와 V의 함량의 합은 22 원자% 이하가 되도록 하는 것이 바람직하다.

[64] 상기 합금을 구성하는 각 조성을 벗어날 경우 FCC 단상을 갖는 고용체를 얻기 어려우므로, 상기 합금의 조성범위를 유지하는 것이 바람직하다.

[65] 또한, 상기 고 엔트로피 합금에 있어서, Co, Cr, V 함량은 각각 10원자% 이상일 때, 더 나은 특성을 나타내기 때문에, 상기 Fe, Mn 및 Ni의 합은 70원자% 미만인

것이 바람직하다.

- [66] 또한, 상기 고 엔트로피 합금에 있어서, Ni의 함량은 20 원자% 이상일 때 최적의 특성을 나타내기 때문에, 상기 Fe와 Mn의 합은 50원자% 미만인 것이 바람직하다.
- [67] 또한, 상기 고 엔트로피 합금은 극저온(77K)에서 인장강도가 1000MPa 이상이고, 연신율이 40% 이상일 수 있다.
- [68] 또한, 상기 고 엔트로피 합금은 극저온(77K)에서 인장강도가 1000MPa 이상이고, 연신율이 60% 이상일 수 있다.
- [69] 또한, 상기 고 엔트로피 합금은 상온(298K)에서 인장강도가 700MPa 이상이고, 연신율이 40% 이상일 수 있다.
- [70] 또한, 상기 고 엔트로피 합금은 상온(298K)에서 인장강도가 700MPa 이상이고, 연신율이 60% 이상일 수 있다.
- [71] 이하에서는 본 발명의 바람직한 실시예에 기초하여 본 발명을 보다 상세하게 설명하나, 본 발명이 본 발명의 바람직한 실시예에 제한되는 것으로 해석되어서는 안 된다.
- [72]
- [73] [실시예]
- [74] 고 엔트로피 합금 제조
- [75] 하기 표 1은 전술한 열역학적 검토를 통해 계산된 영역의 합금 제조를 위해 선택된 5가지 조성을 나타낸 것이다.
- [76] [표1]

	조성(원자%)					
	Co	Cr	Fe	Mn	Ni	V
실시예 1	10	15	30	10	25	10
실시예 2	10	15	25	10	30	10
실시예 3	10	10	25	12	33	10
실시예 4	10	15	20	20	30	5
실시예 5	5	15	20	10	40	10

- [77] 99.9% 이상의 고순도 Co, Cr, Fe, Mn, Ni, V을 상기 표 1의 조성이 되도록 준비한 후, 진공 유도 용해 장비를 이용하여 1500°C 이상에서 합금을 용해하여 공지의 방법으로 잉고트를 제조하였다.
- [78] 이와 같이 제조된 잉고트는 FCC 단상 영역에서, 1000°C에서 두 시간 동안 유지시킴으로써 조직을 균질화시킨 후, 균질화 처리된 잉고트를 산세하여 표면의 불순물과 산화층을 제거하였다.
- [79] 산세 처리된 잉고트를 압하율 75%로 냉간압연하여 냉간압연 판재를

제조하였다.

[80] 이와 같이 냉간압연된 판재를 FCC 단상 영역에서 열처리(800°C, 2시간)하여 잔류응력을 제거하고, 결정립을 완전하게 재결정시킨 후, 수냉하였다.

[81] 상기 표 1의 실시예 4 및 5에 대해서는 미세조직 및 기계적 특성을 평가하지 않았으나, 첨부된 도 9 및 11에서 확인되는 바와 같이, FCC 단상 영역(800°C 이상)에서 열처리 한 후 급랭(예를 들어 수냉)할 시에, 상온(298K) 및 극저온(77K)에서 FCC 단상을 형성할 수 있는 조성임을 알 수 있다.

[82]

[83] 미세조직

[84] 이상과 같이 제조된 고 엔트로피 합금의 미세조직을 주사전자현미경, X-선 회절분석기 및 EBSD를 사용하여 분석하였다.

[85] 도 13은 실시예 1~3에 따라 제조된 고 엔트로피 합금 3종의 EBSD IPF(inverse pole figure) 맵 사진이다. EBSD IPF 맵으로부터 결정립 크기를 측정할 수 있으며, 75% 압하율의 냉간압연과 재결정 열처리 과정을 거친 두 합금은 3.6~7.1 μ m의 결정립 크기를 가지고 있다. 결정상들은 다결정 형태를 띠고 있으며, 그 크기는 합금 조성에 관계없이 비교적 균일하다.

[86] 도 14는 실시예 1 ~ 3에 따라 제조된 고 엔트로피 합금 3종의 X-선 회절분석 결과이다. 세 합금 모두 동일한 피크를 나타내고 있으며, 이를 분석한 결과, 모두 FCC 구조에 해당하는 피크임이 확인되었다.

[87] 도 15는 실시예 1 ~ 3에 따라 제조된 고 엔트로피 합금 3종의 EBSD phase 맵 사진이다. EBSD phase 맵은 서로 다른 2개 이상의 상이 미세조직 내에 있을 때, 각각의 상을 서로 다른 색으로 표시한다. 세 합금 모두 동일한 하나의 색으로 표시되며, 이는 합금의 미세조직이 FCC 단상으로 이루어져 있음을 의미한다.

[88]

[89] 상온 및 극저온 기계적 특성 평가

[90] 실시예 1 ~ 3에 따라 제조된 고 엔트로피 합금을 인장시험기를 통하여 상온(298K)에서의 인장특성을 평가하였으며, 도 16과 표 2는 그 결과를 나타낸 것이다.

[91] [표2]

	상온(298K)		
	YS(MPa)	UTS(MPa)	El.(%)
실시예 1	486	801	60.0
실시예 2	479	801	44.1
실시예 3	489	775	40.7

[92] 표 2에서 확인되는 바와 같이, 본 발명의 실시예 1 ~ 3에 따른 고 엔트로피 합금의 상온(298K)에서의 항복 강도는 486 ~ 489MPa, 인장 강도가 775 ~

801MPa, 연신율이 40.7~60%로 우수한 인장 특성을 나타낸다.

[93] 도 17과 아래 표 3은 극저온 챔버와 인장시험기를 통하여 극저온(77K)에서의 인장특성을 평가한 결과를 나타낸 것이다.

[94] [표3]

	극저온(77K)		
	YS(MPa)	UTS(MPa)	El.(%)
실시예 1	661	1168	81.6
실시예 2	671	1138	61.6
실시예 3	641	1028	44.5

[95] 표 3에서 확인되는 바와 같이, 본 발명의 실시예 1 ~ 3에 따른 고 엔트로피 합금의 극저온(77K)에서의 인장 특성은 항복 강도가 641 ~ 671MPa, 인장 강도가 1028 ~ 1168MPa, 연신율이 44.5 ~ 81.6%로 상온에서보다 더욱 우수한 인장 특성을 나타내었다.

[96]

[97] 열처리 조건에 따른 상 안정성 평가

[98] 비특허문헌(Effect of V content on microstructure and mechanical properties of the CoCrFeMnNiV_x high entropy alloys, Journal of Alloys and Compounds 628 (2015) 170-185)에 개시된 바와 같이, CoCrFeMnNiV_x($x=0.25, 0.5, 0.75, 1$) 합금의 경우, 1000°C에서 24시간 열처리하는 것과 같이, 열처리 조건에 따라 고 엔트로피 합금의 기계적 특성을 저하시키는 시그마 상(sigma phase)가 생성된다고 알려져있다.

[99] 본 발명에 따른 고 엔트로피 합금이 1000°C에서 24시간 동안 가열하는 열처리를 수행하였을 때, 시그마 상의 생성 여부를 확인하였으며, 그 결과를 도 18~20에 나타내었다.

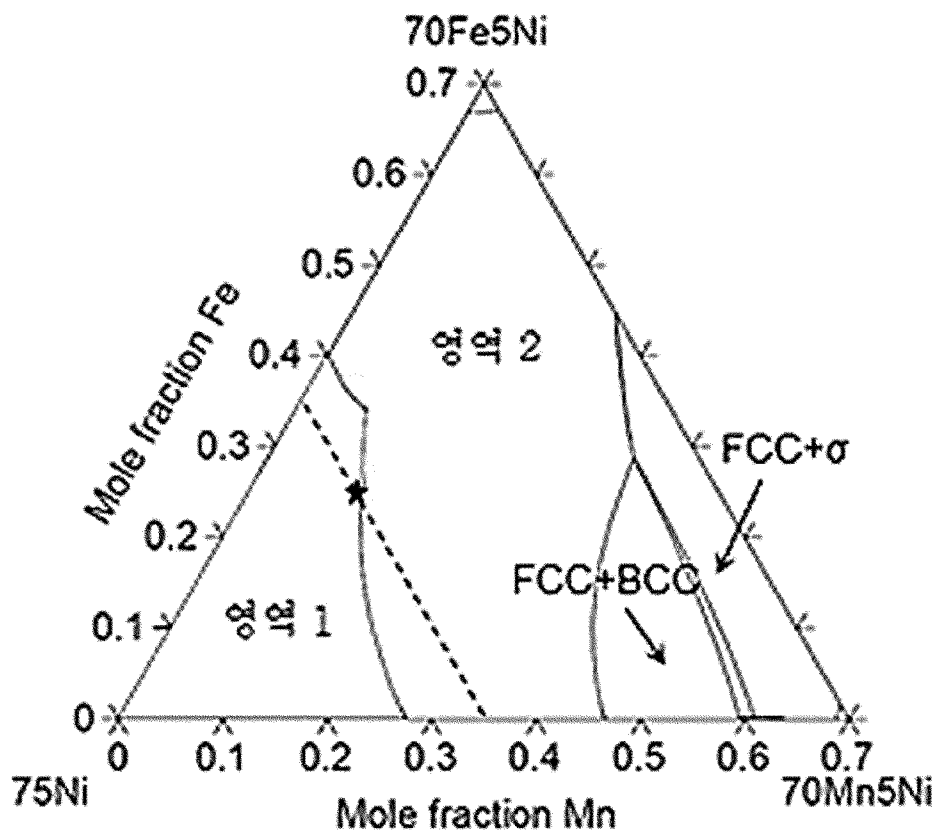
[100] 도 18은 본 발명에 따른 고 엔트로피 합금을 1000°C에서 24시간 동안 가열한 열처리를 수행한 후의 EBSD IPF(inverse pole figure) map 사진이고, 도 19는 본 발명에 따른 고 엔트로피 합금을 1000°C에서 24시간 동안 가열한 열처리를 수행한 후의 X-선 회절분석 결과이고, 도 20은 본 발명에 따른 고 엔트로피 합금을 1000°C에서 24시간 동안 가열한 열처리를 수행한 후의 EBSD phase map 사진이다.

[101] 도 18 및 도 20에 나타난 바와 같이, 열처리에 의해 결정립의 크기는 매우 커진 상태이나, 도 19에 나타난 바와 같이, 시그마 상(sigma phase)와 같은 제2상의 생성이 관찰되지 않는다. 즉, 본 발명의 실시예에 따라 제조된 고 엔트로피 합금이 종래 알려진 고 엔트로피 합금에 비해 열처리 조건에 따른 안정성도 우수하다고 할 수 있다.

청구범위

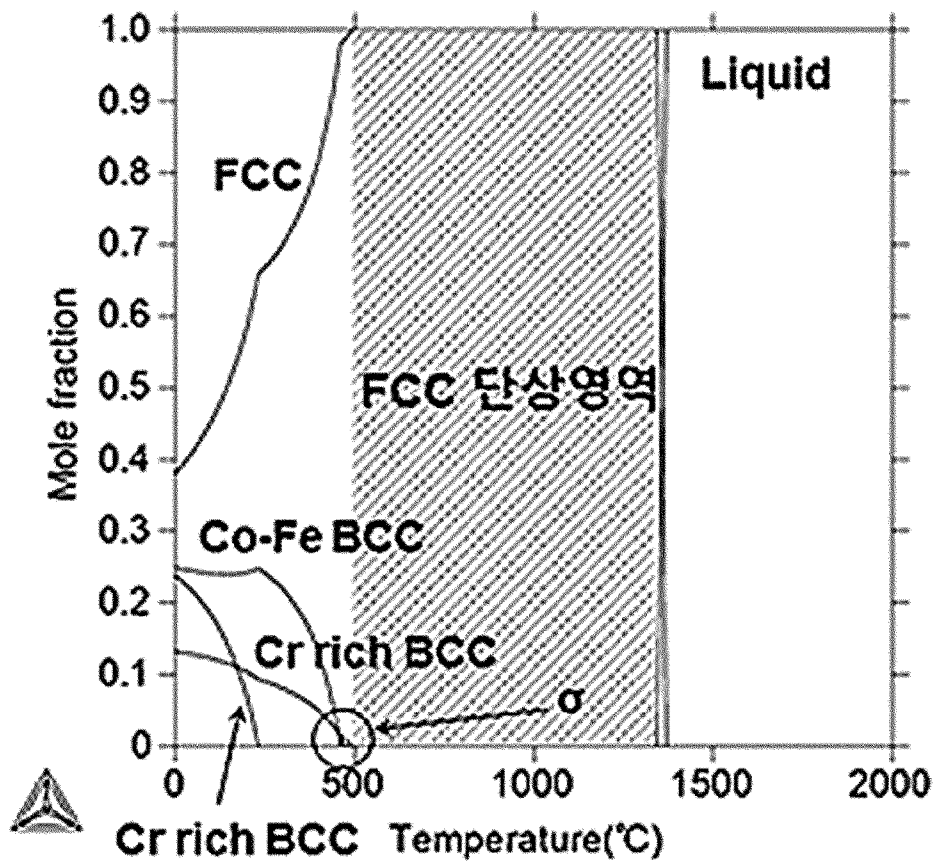
- [청구항 1] Co: 3~12원자%, Cr: 3~18원자%, Fe: 3~50원자%, Mn: 3~20원자%, Ni: 17~45원자%, V: 3~12원자%와, 불가피한 불순물을 포함하고, 상기 Ni 함량에 대한 V 함량의 비(V/Ni)는 0.5 이하이고, 상기 V 함량과 Co 함량의 합은 22원자% 이하인, 고엔트로피 합금.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 고엔트로피 합금은 면심입방구조(Face Centered Cubic)의 단상(single phase)으로 이루어진, 고 엔트로피 합금.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 Fe와 Mn의 함량의 합이 50원자% 미만인, 고 엔트로피 합금.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 Fe, Mn 및 Ni의 함량의 합이 70원자% 미만인, 고 엔트로피 합금.
- [청구항 5] 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 고 엔트로피 합금은 극저온(77K)에서 인장강도가 1000MPa 이상이고, 연신율이 40% 이상인, 고 엔트로피 합금.
- [청구항 6] 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 고 엔트로피 합금은 극저온(77K)에서 인장강도가 1000MPa 이상이고, 연신율이 60% 이상인, 고 엔트로피 합금.
- [청구항 7] 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 고 엔트로피 합금은 상온(298K)에서 인장강도가 700MPa 이상이고, 연신율이 40% 이상인, 고 엔트로피 합금.
- [청구항 8] 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 고 엔트로피 합금은 상온(298K)에서 인장강도가 700MPa 이상이고, 연신율이 60% 이상인, 고 엔트로피 합금.
- [청구항 9] 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 고 엔트로피 합금은 1000°C에서 24시간 동안 열처리하는 조건에서, 시그마 상이 생성되지 않는, 고 엔트로피 합금.

[도1]

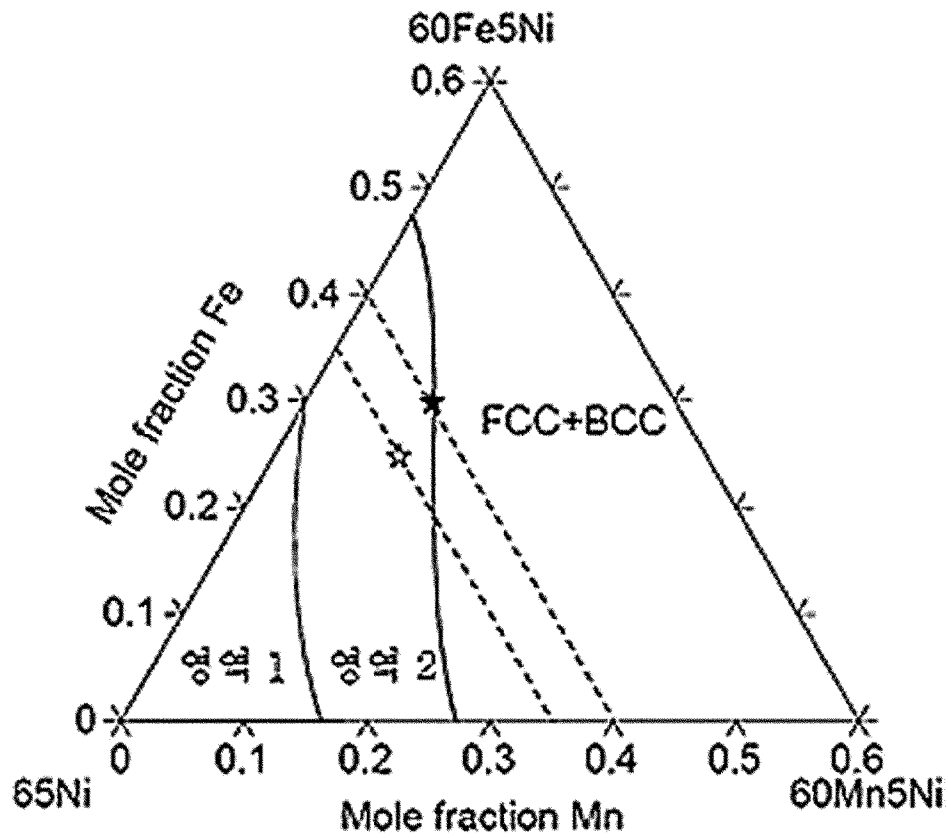
 $10\text{Co}-15\text{Cr}-x\text{Mn}-y\text{Fe}-(75-x-y)\text{Ni}$ 

[도2]

10Co-15Cr-25Fe-10Mn-40Ni

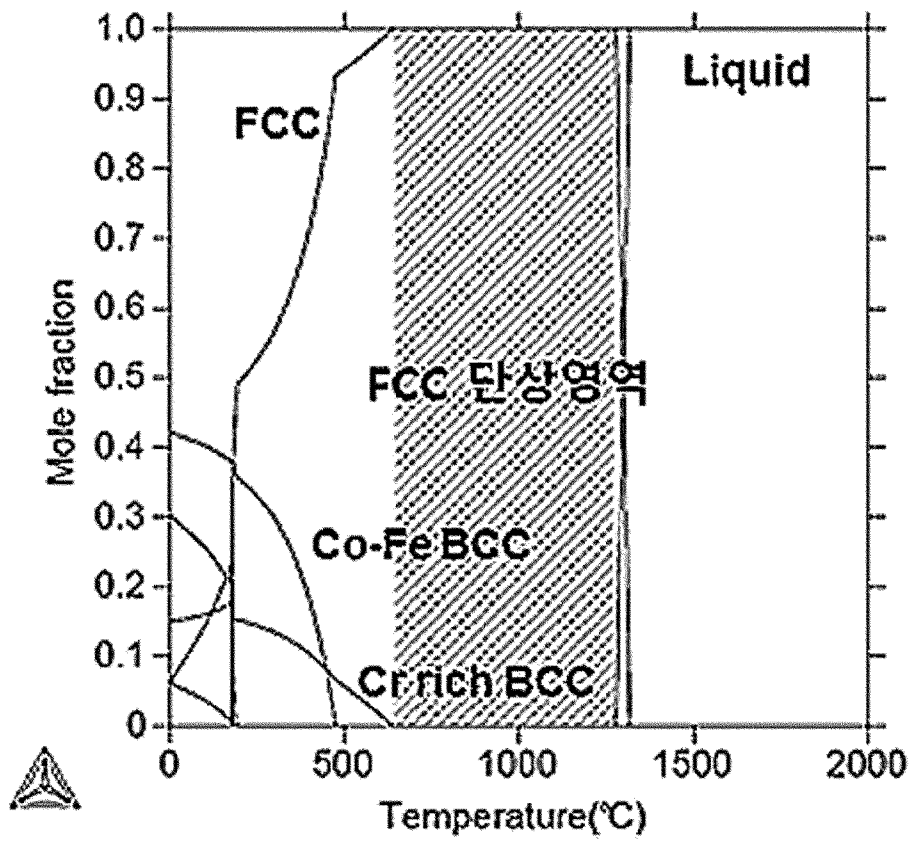


[도3]

 $10\text{Co}-15\text{Cr}-x\text{Mn}-y\text{Fe}-(65-x-y)\text{Ni}-10\text{V}$


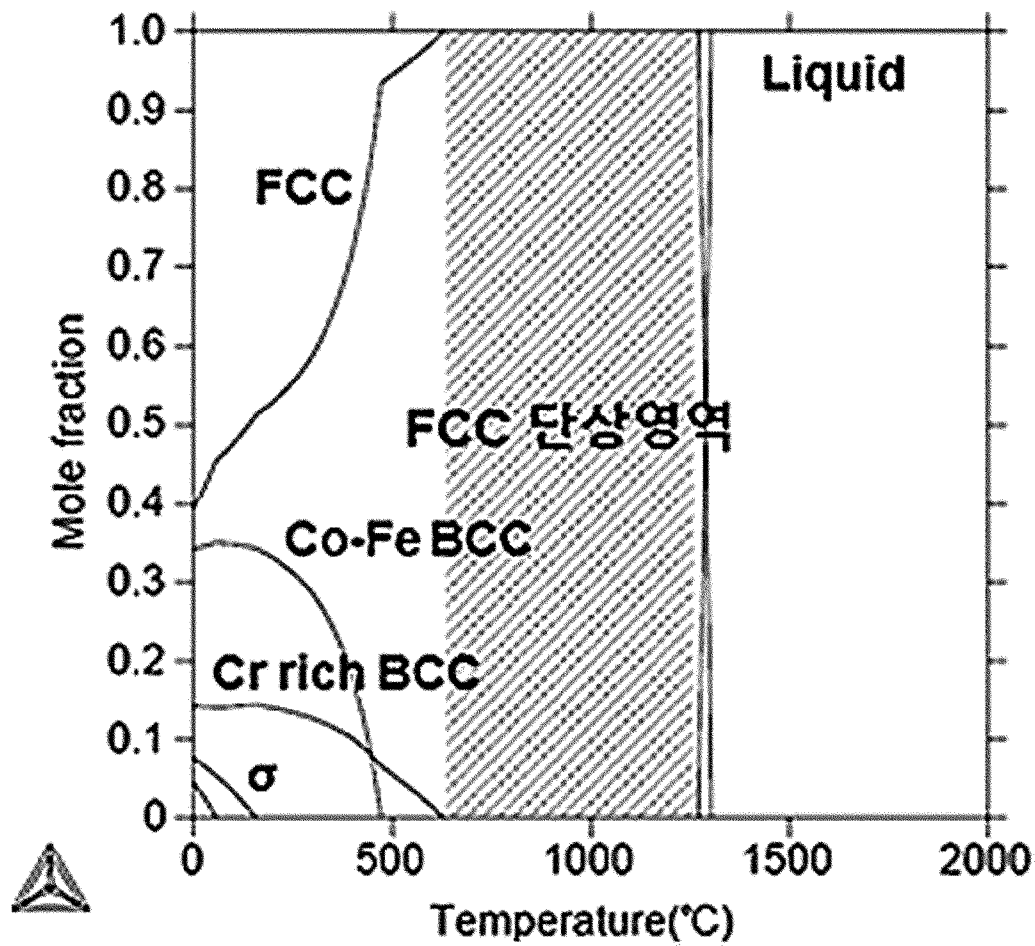
[도4]

10Co-15Cr-30Fe-10Mn-25Ni-10V

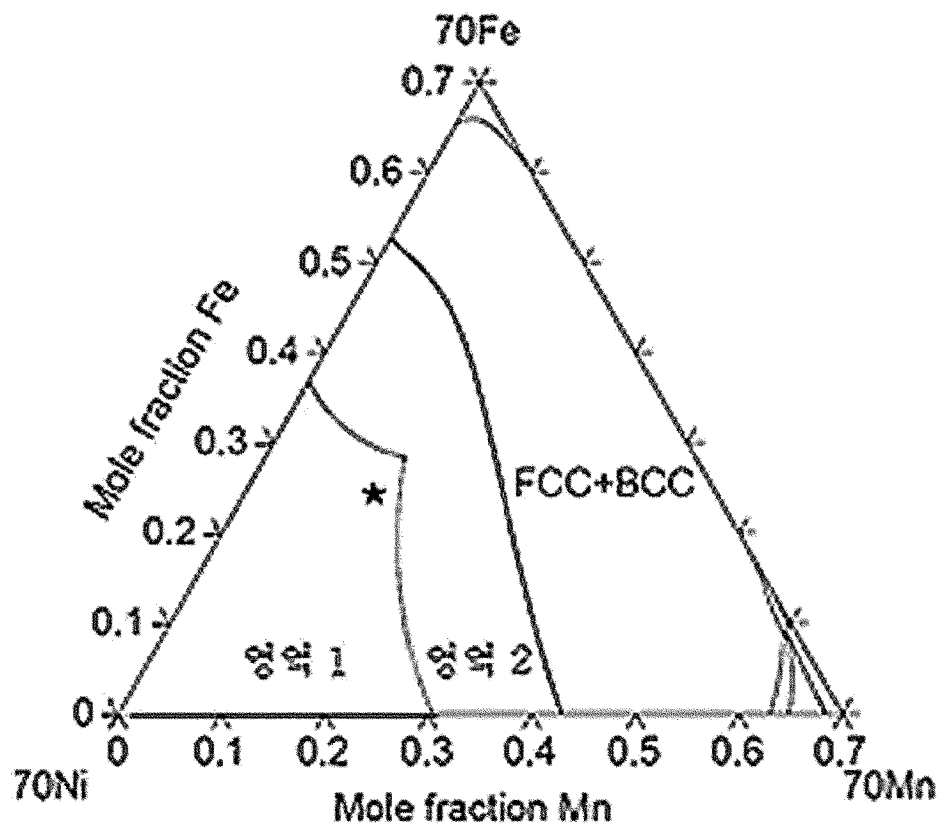


[도5]

10Co-15Cr-25Fe-10Mn-30Ni-10V

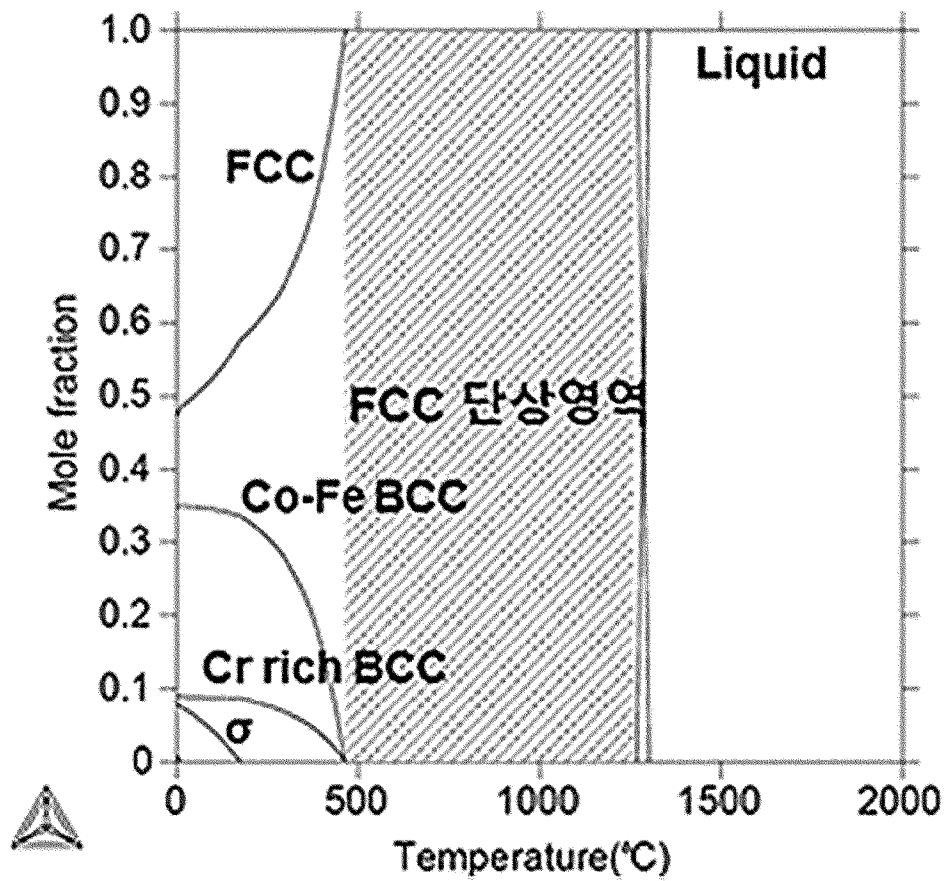


[도6]

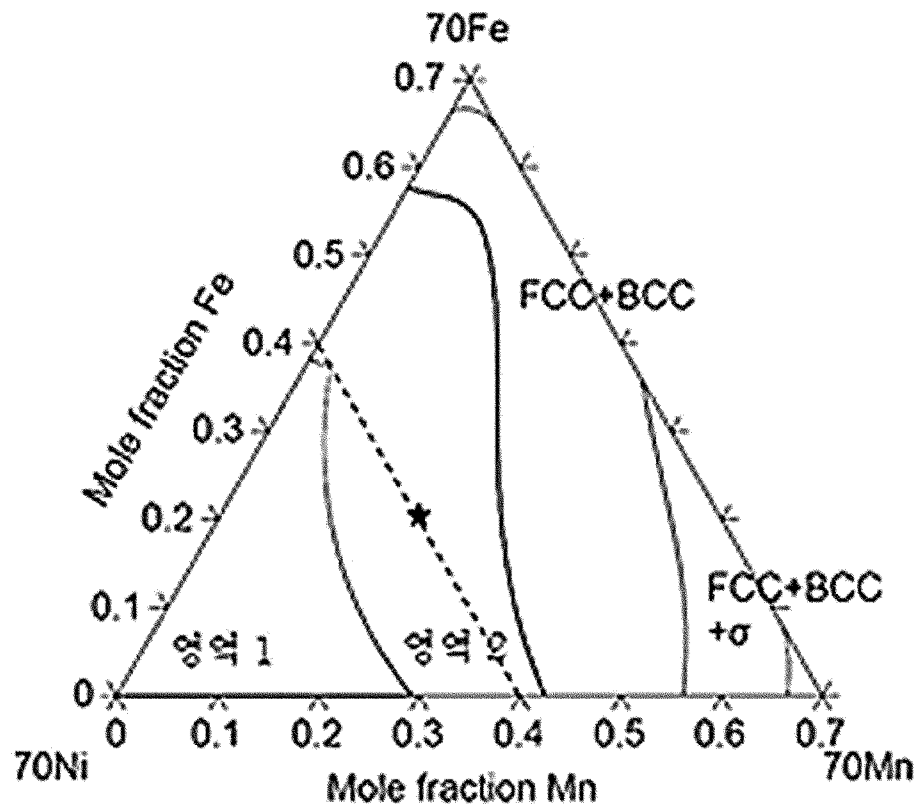
 $10\text{Co}-10\text{Cr}-x\text{Mn}-y\text{Fe}-(70-x-y)\text{Ni}-10\text{V}$ 

[도7]

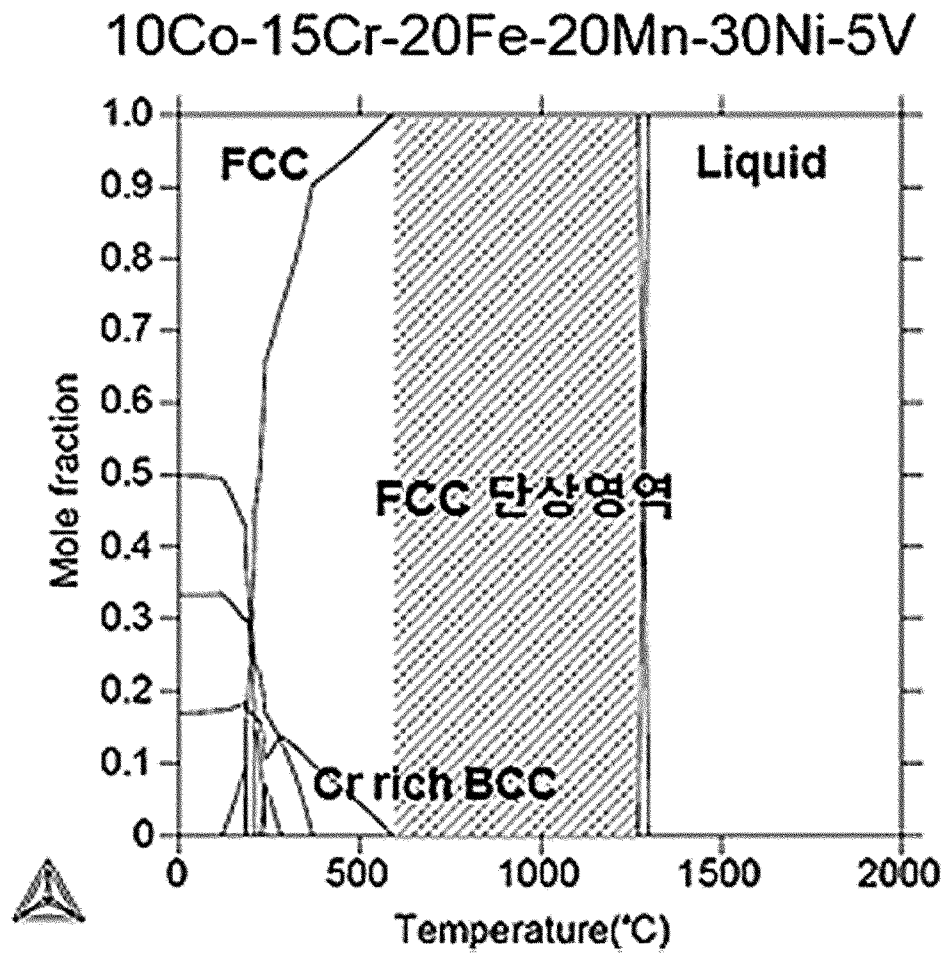
10Co-10Cr-25Fe-12Mn-33Ni-10V



[도8]

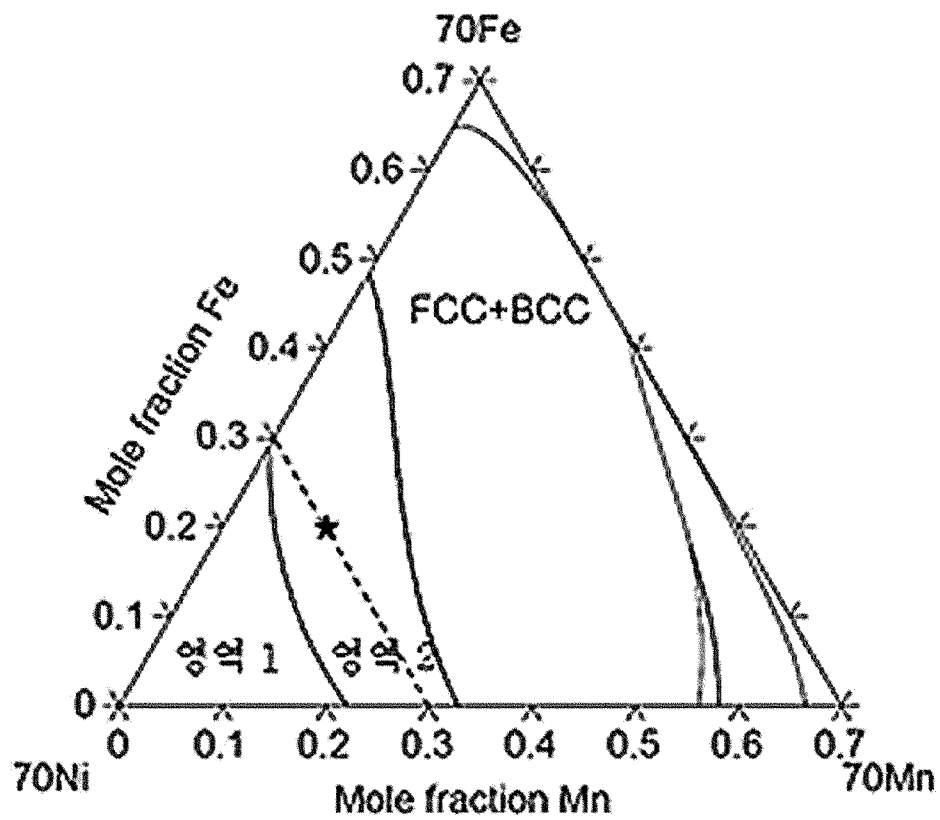
 $10\text{Co}-15\text{Cr}-x\text{Mn}-y\text{Fe}-(70-x-y)\text{Ni}-5\text{V}$ 

[도9]

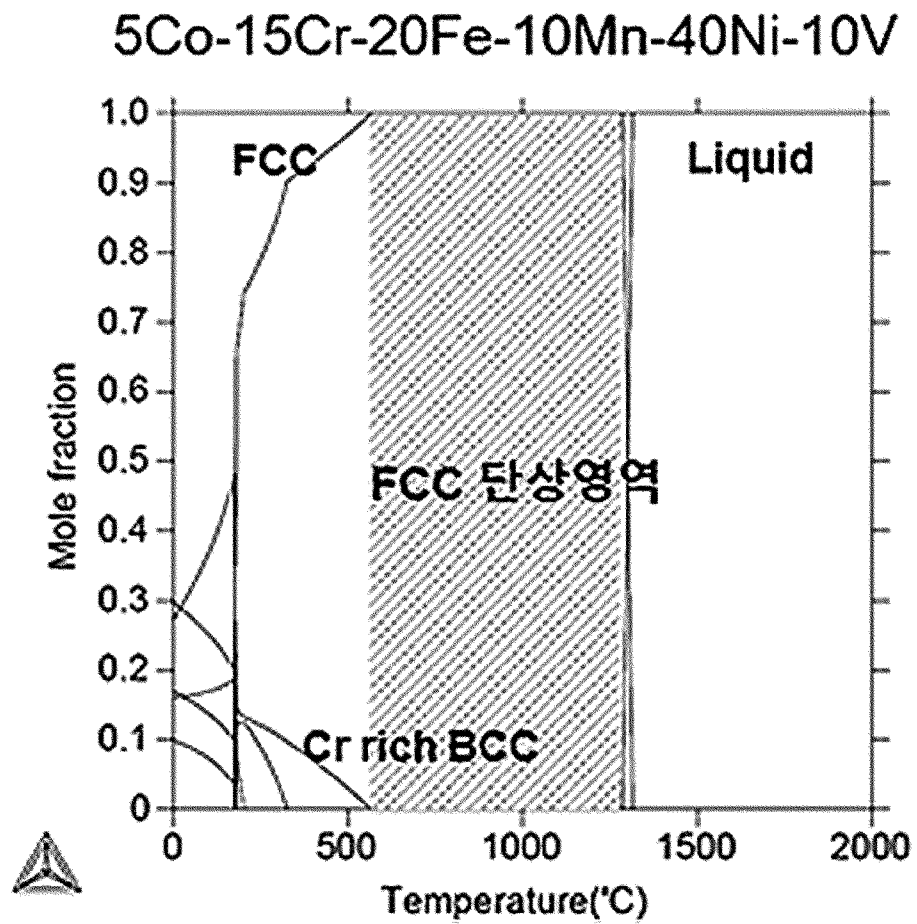


[도10]

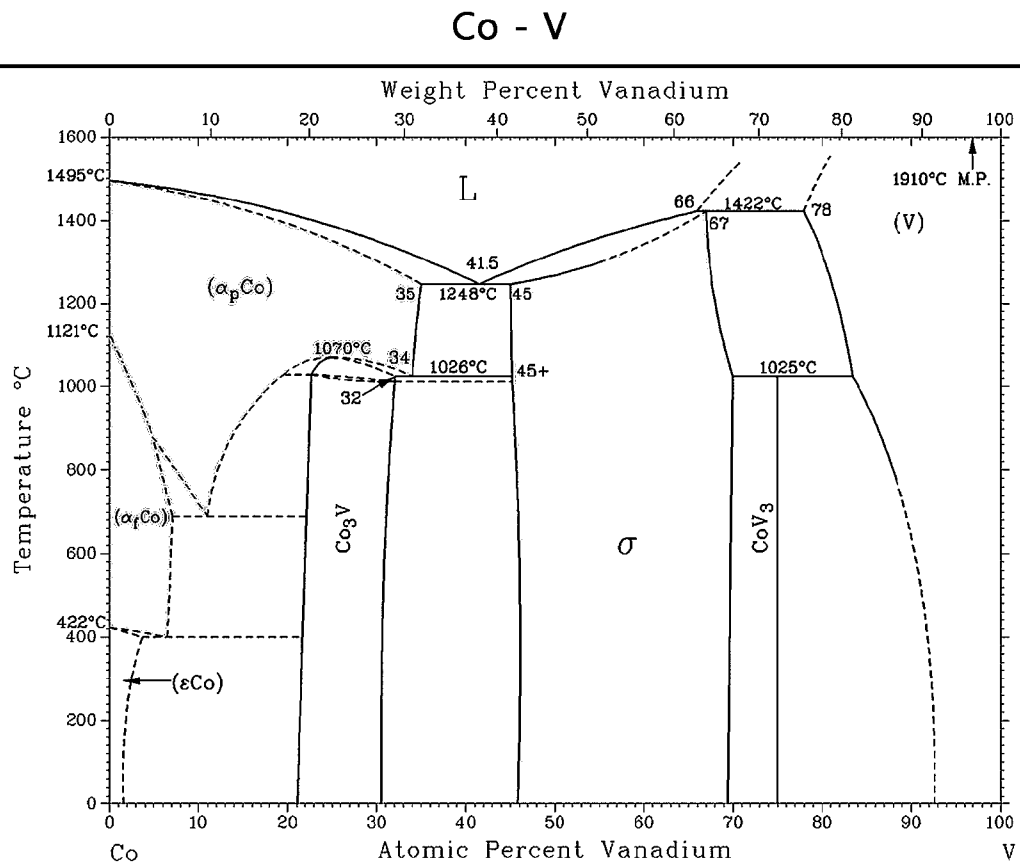
5Co-15Cr-xMn-yFe-(70-x-y)Ni-10V



[도11]

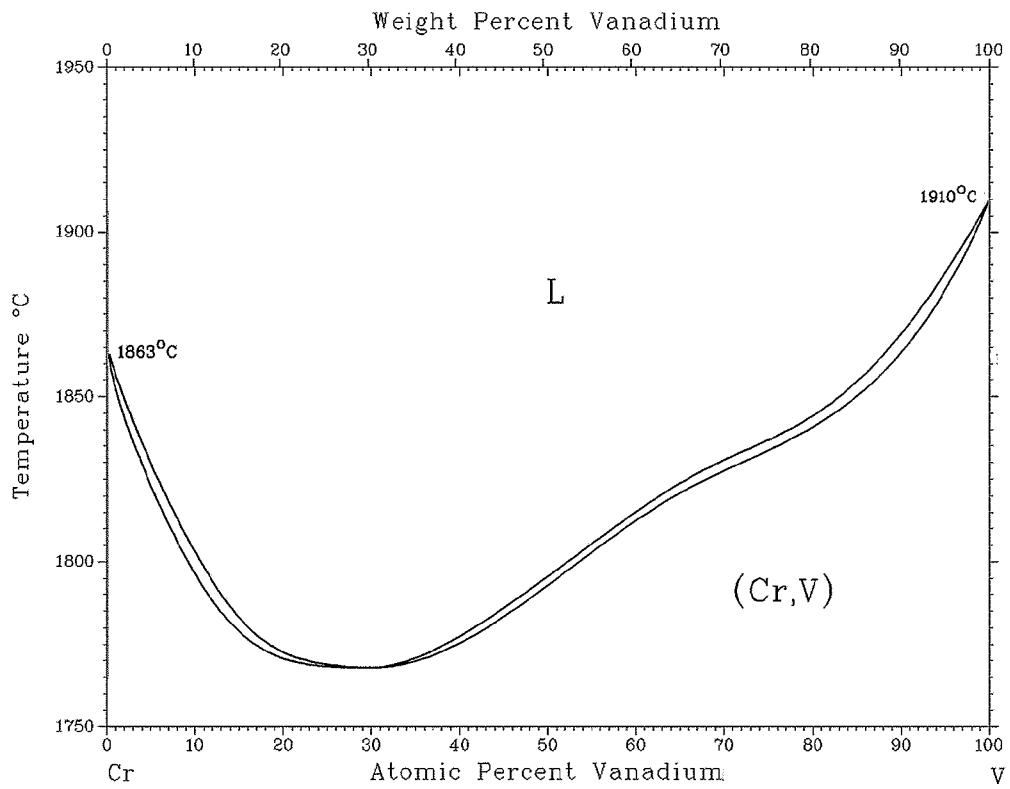


[도 12a]

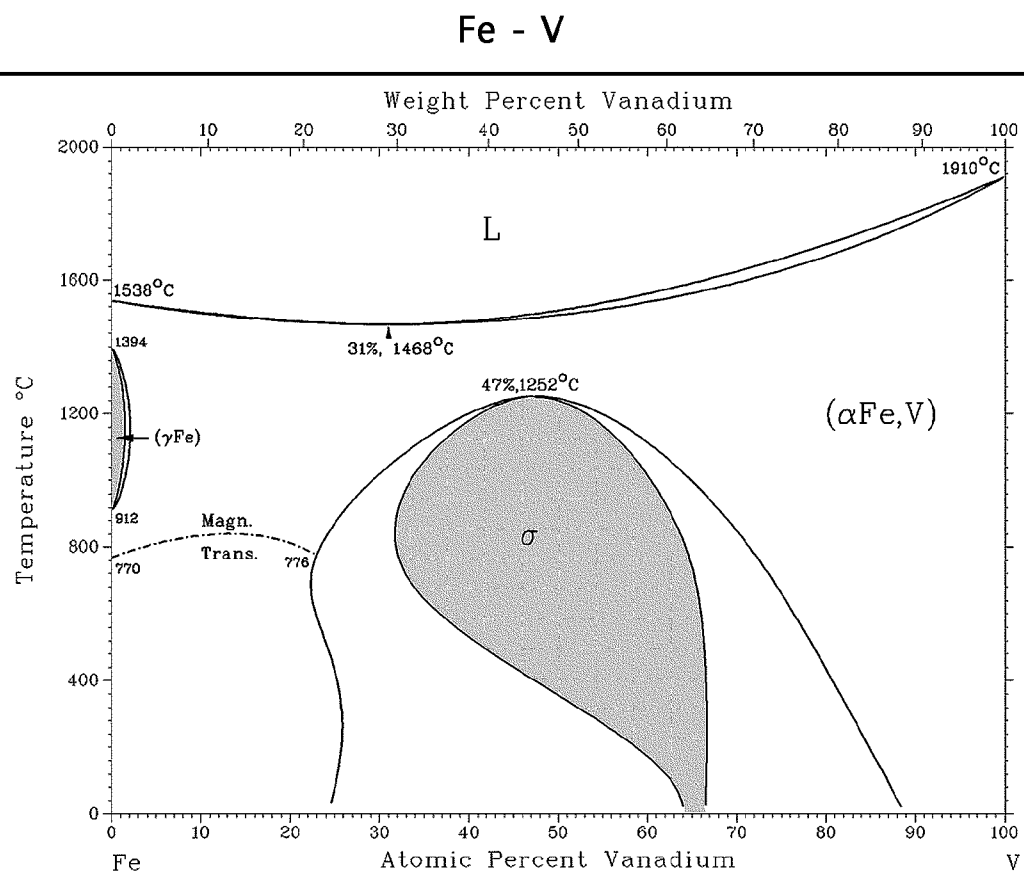


[도12b]

Cr - V

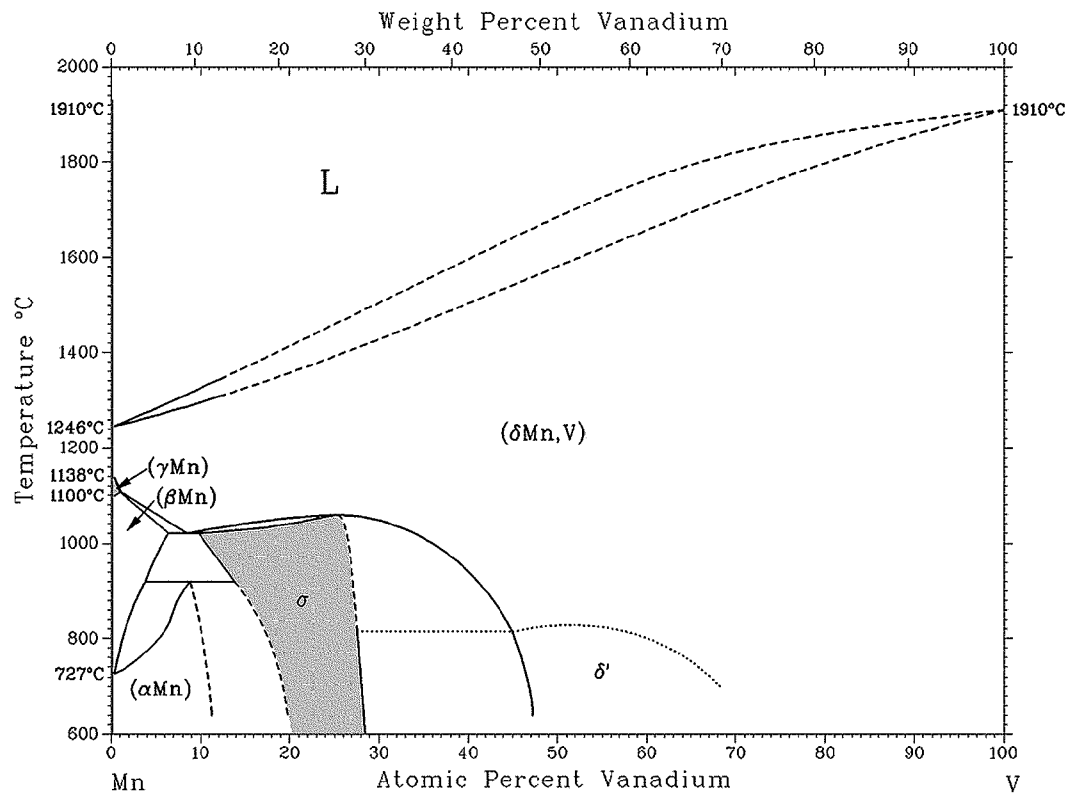


[도12c]

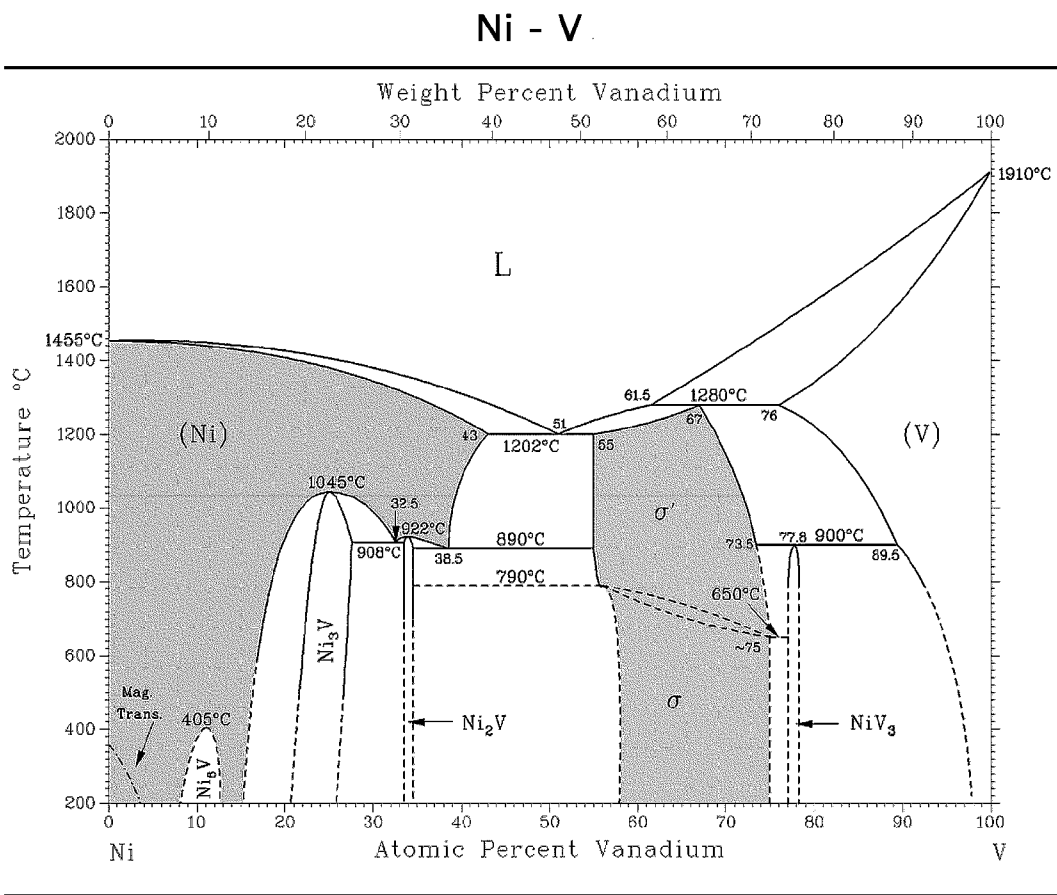


[도12d]

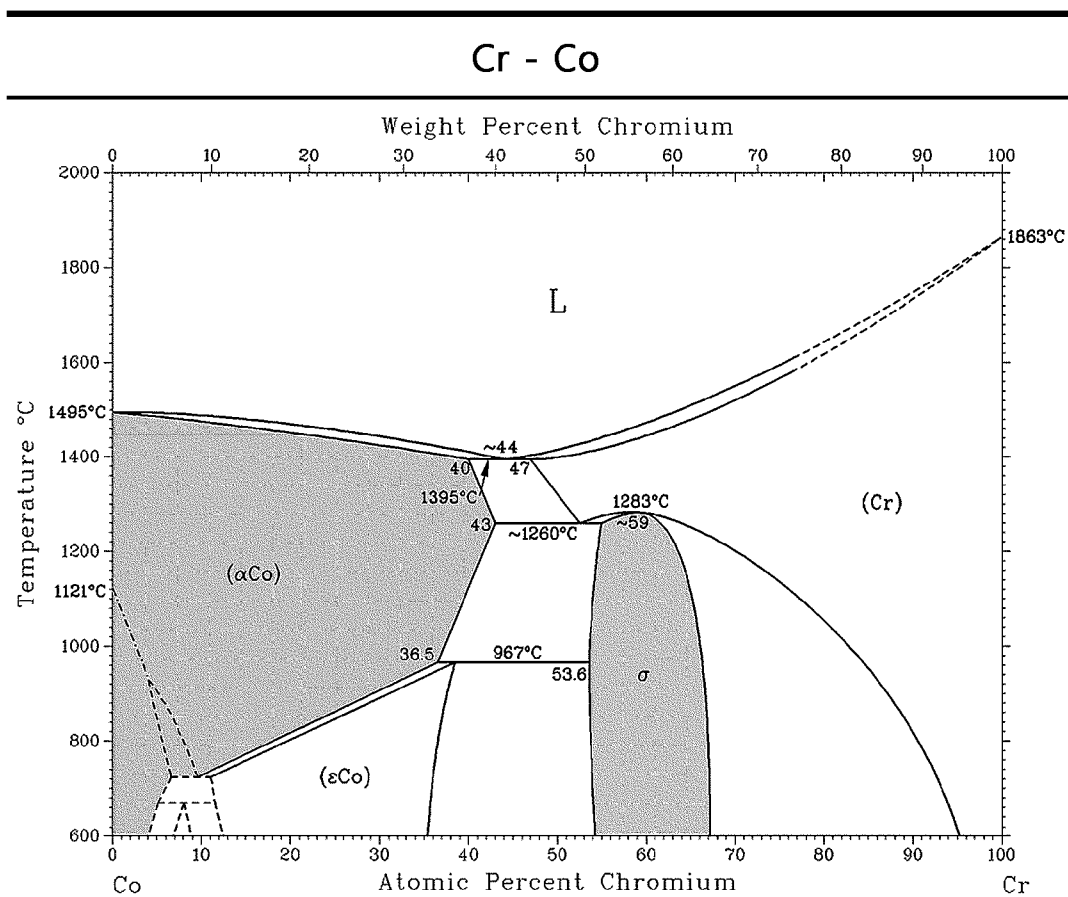
Mn - V



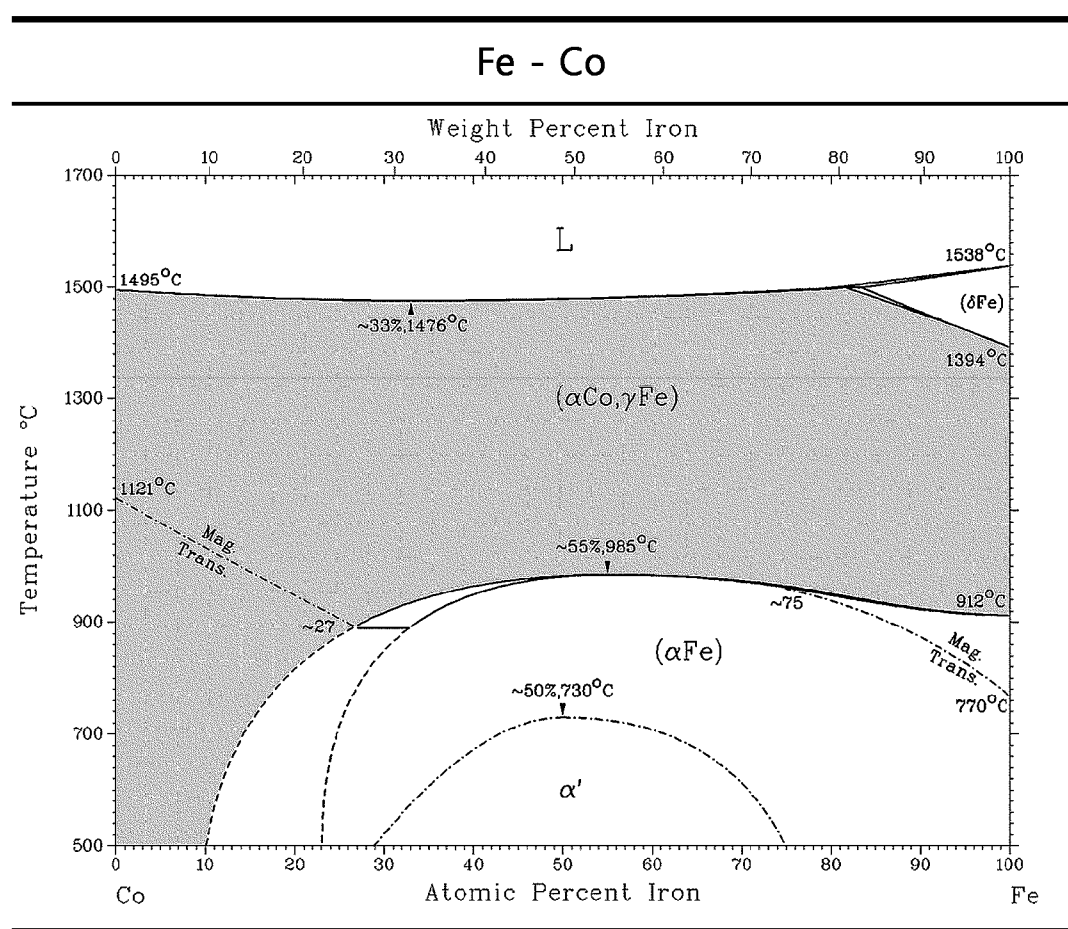
[도12e]



[도12f]

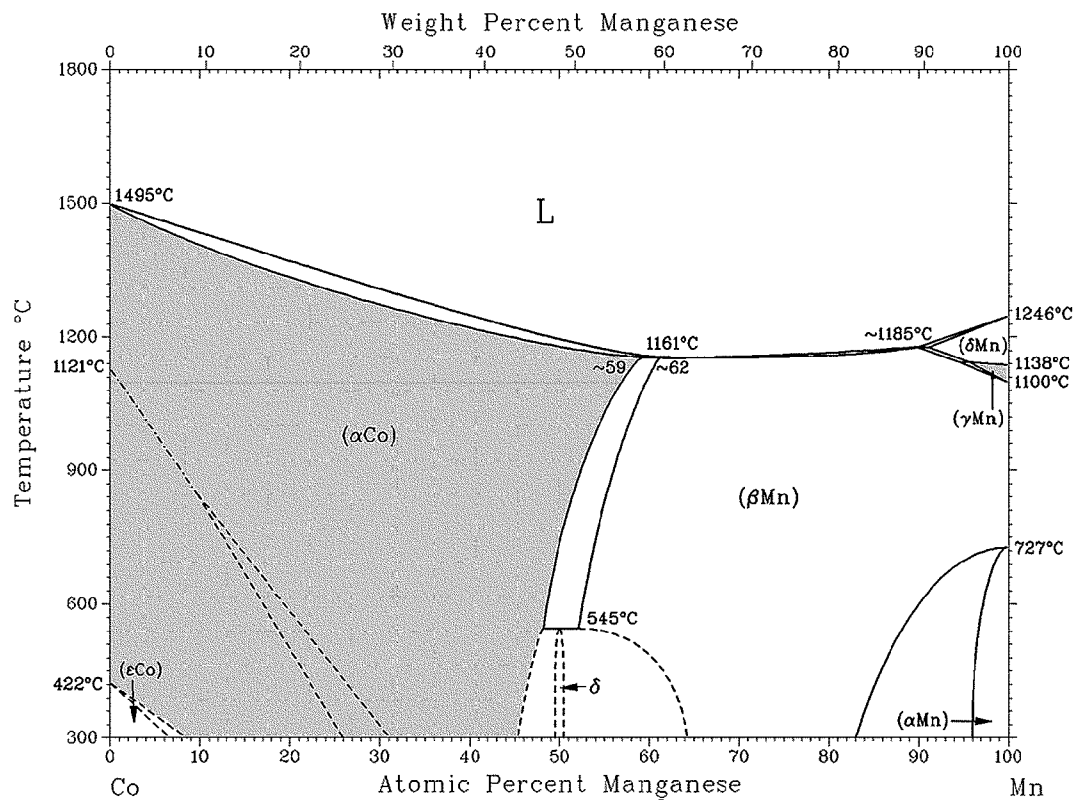


[도12g]



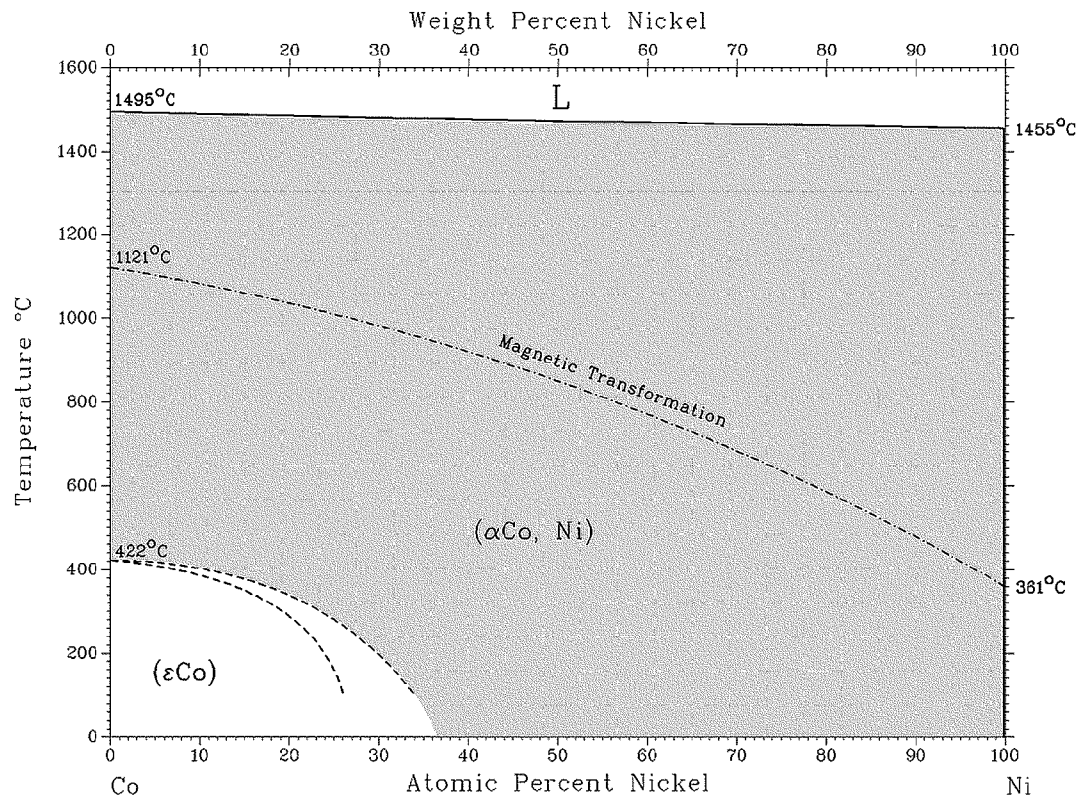
[도 12h]

Mn - Co

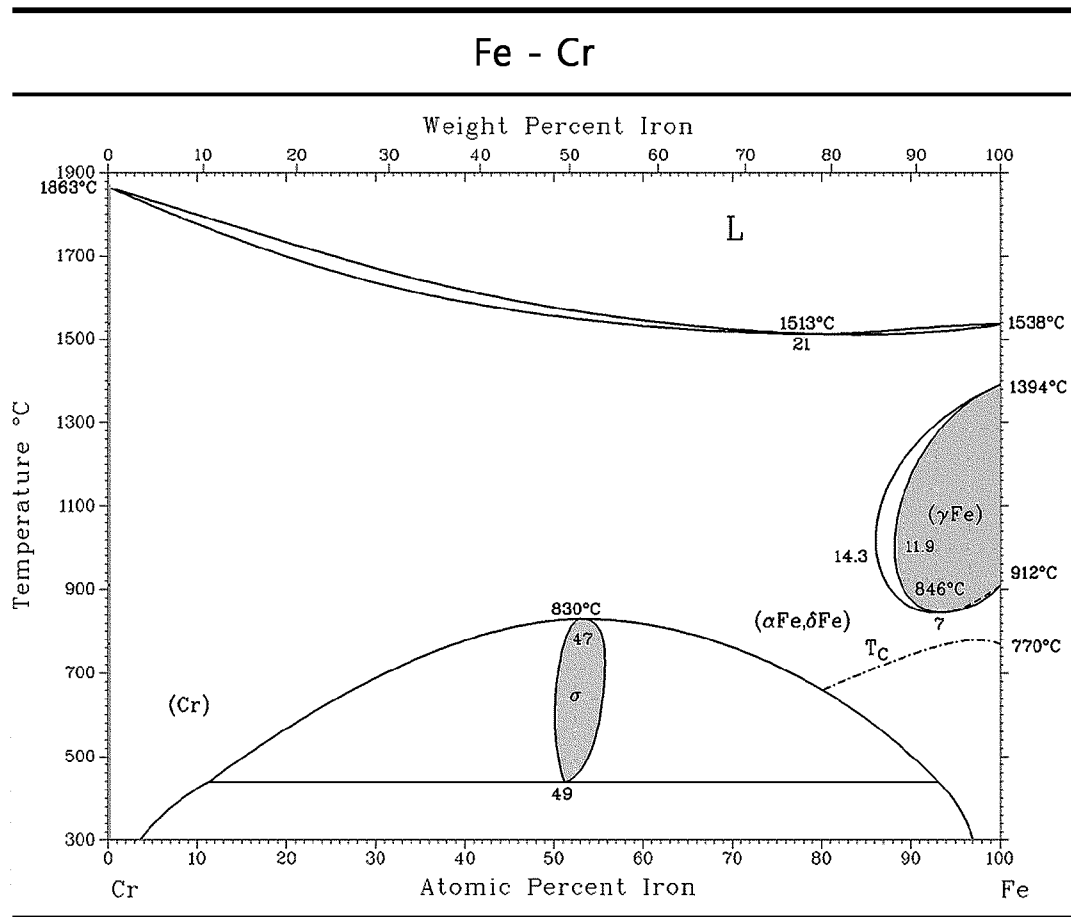


[도12i]

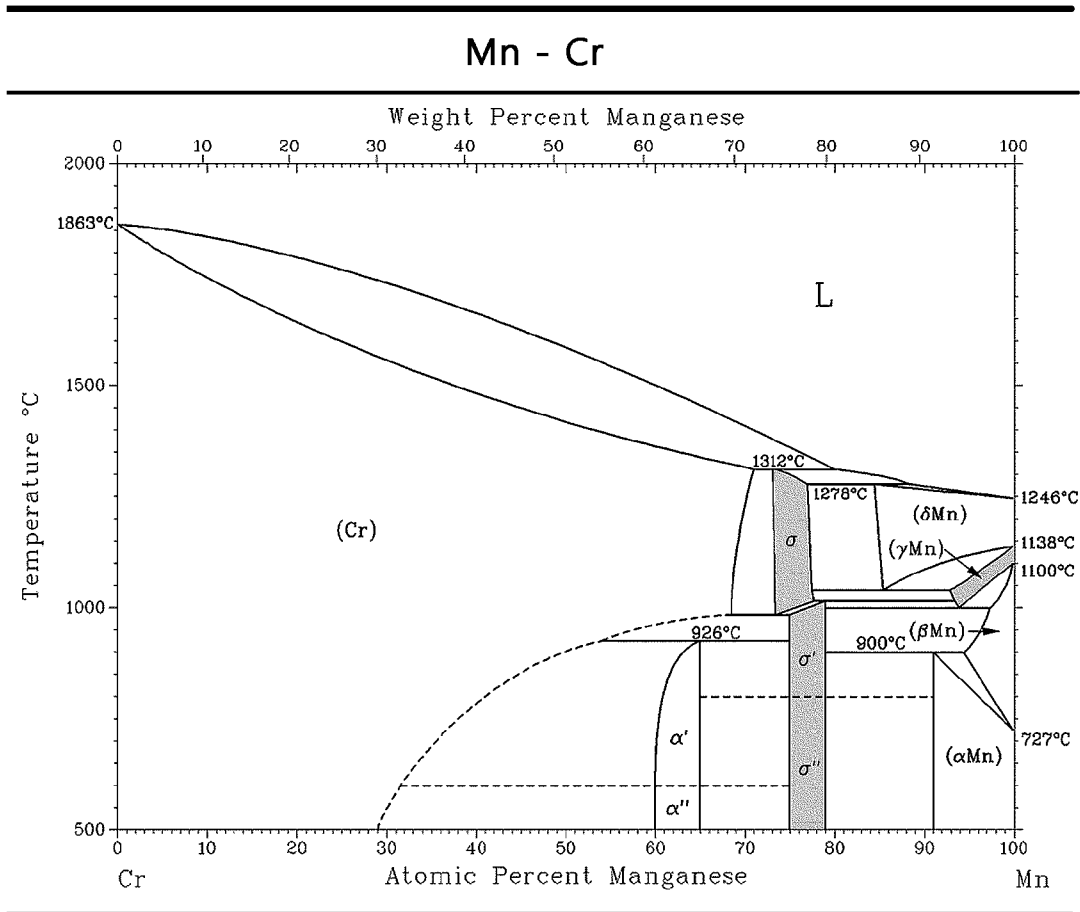
Ni - Co



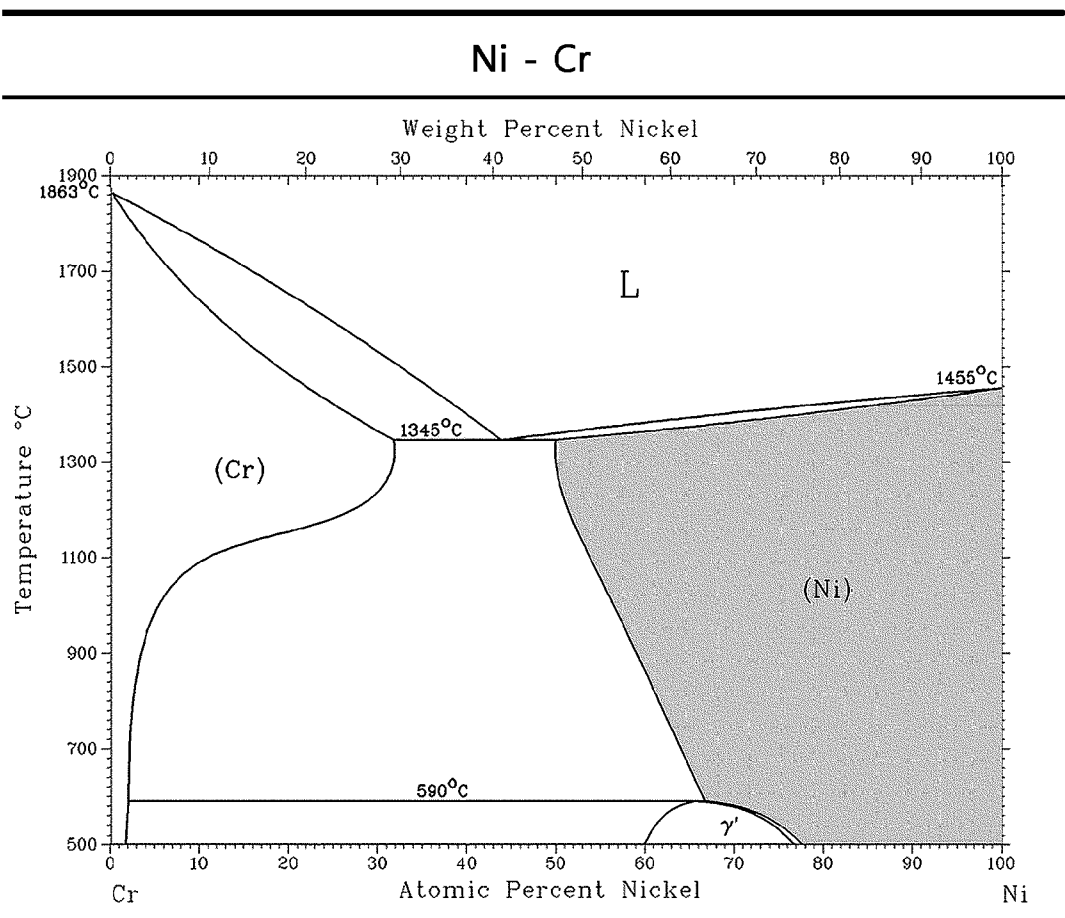
[도12j]



[도12k]

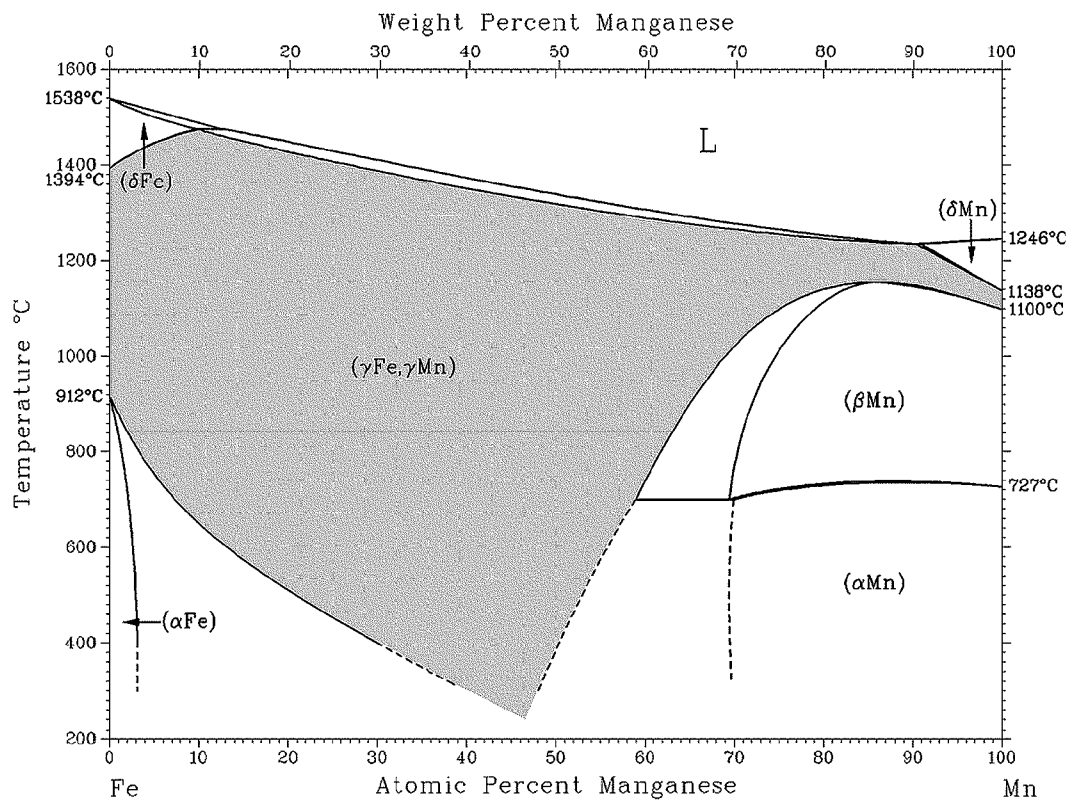


[도12l]



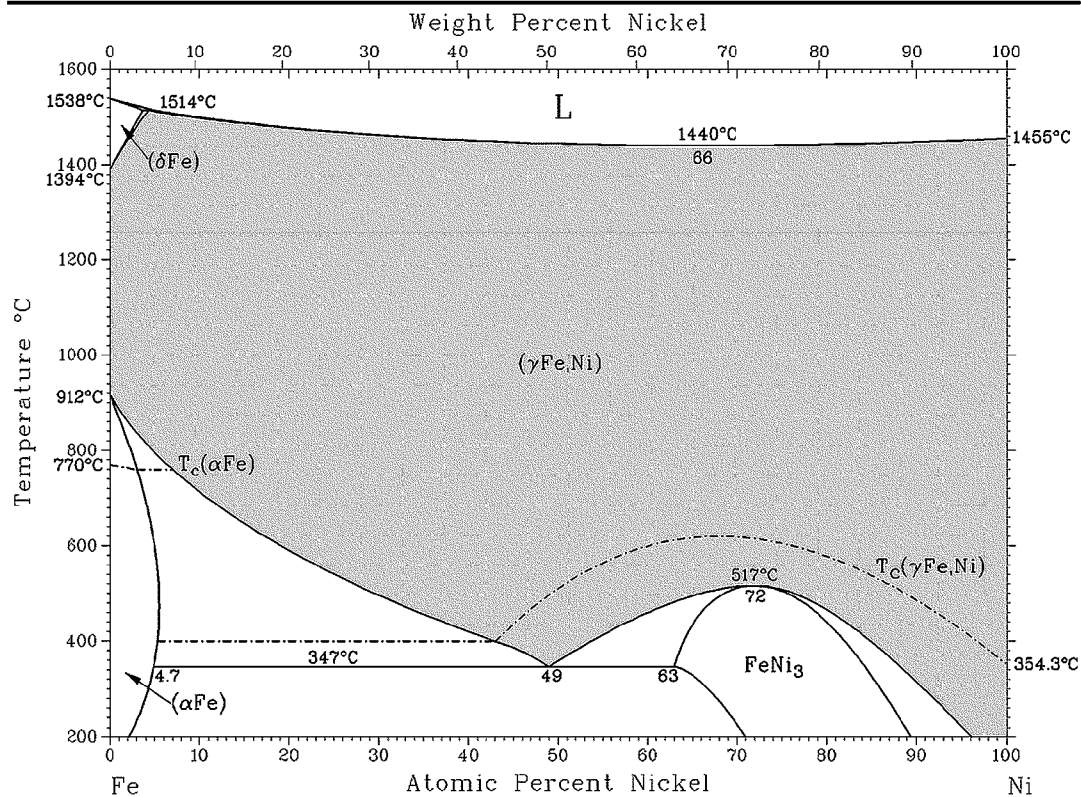
[도 12m]

Mn - Fe

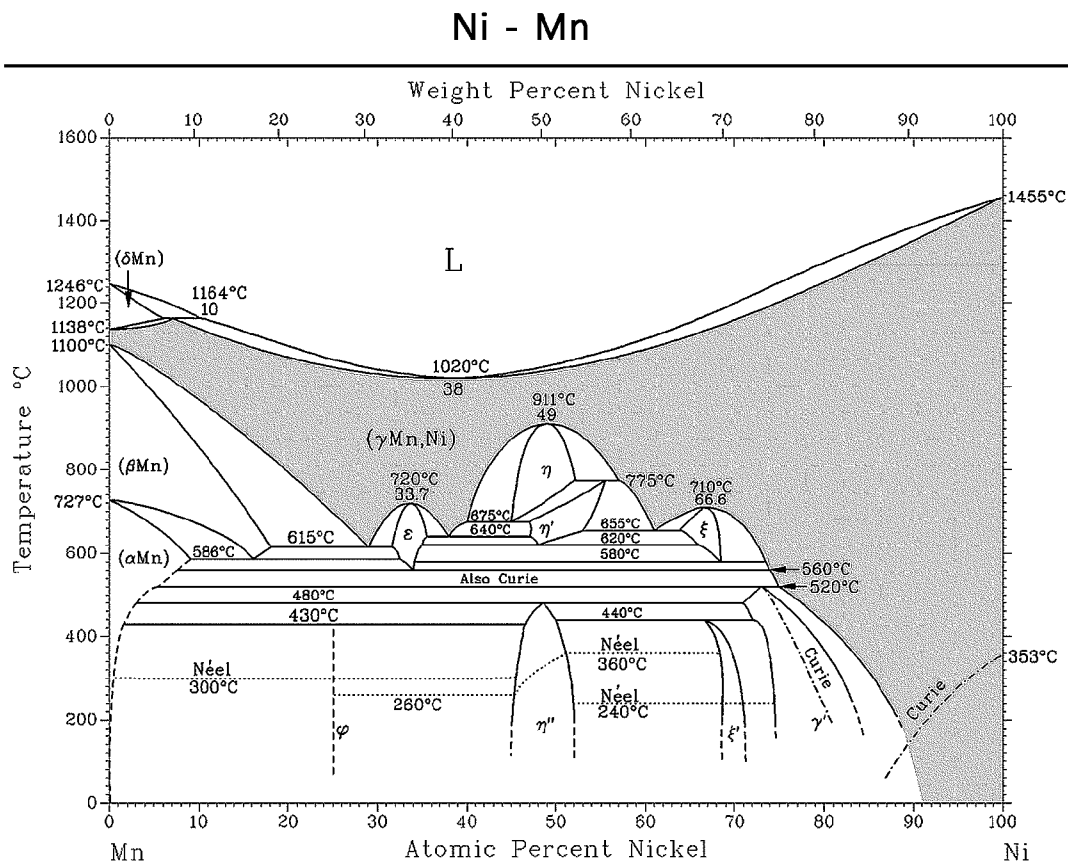


[도 12n]

Ni - Fe

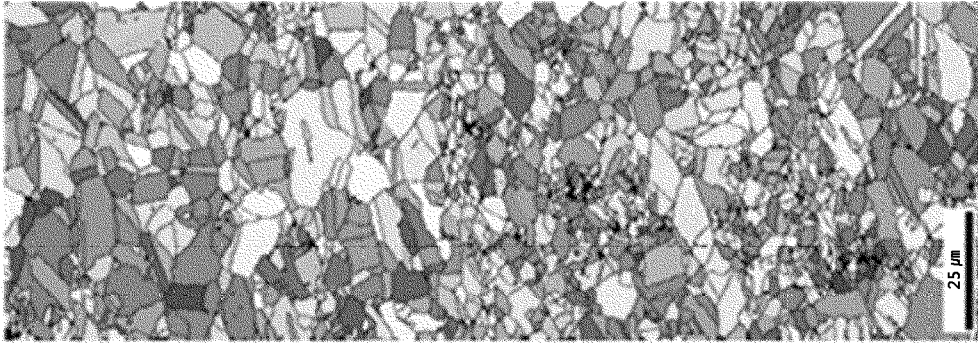


[도 12o]

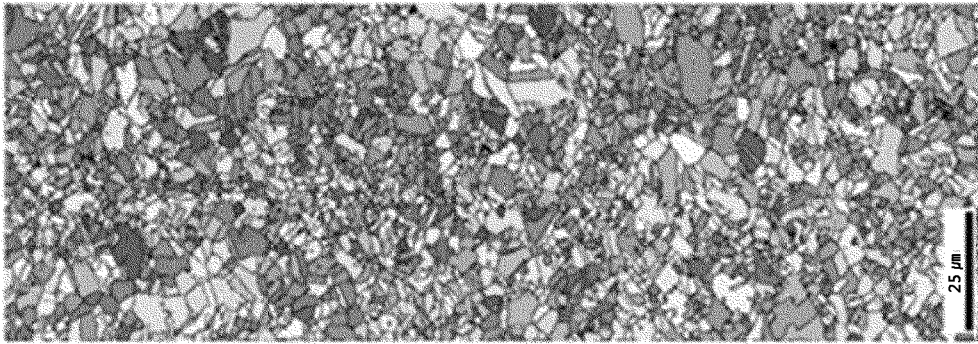


[Fig. 13]

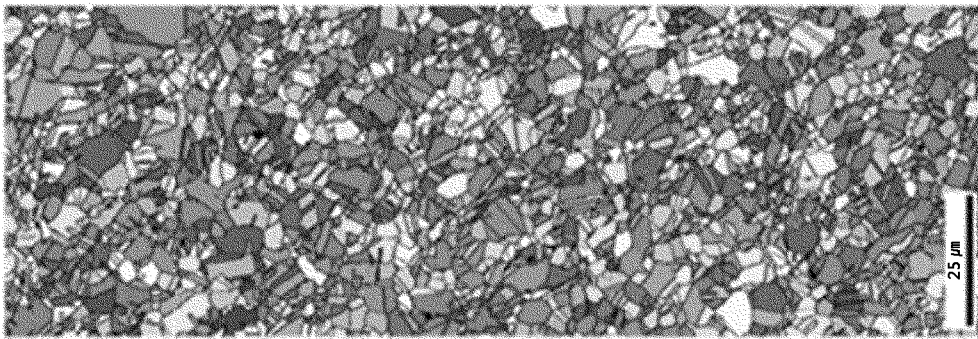
10Co-10Cr-25Fe-12Mn-33Ni-10V



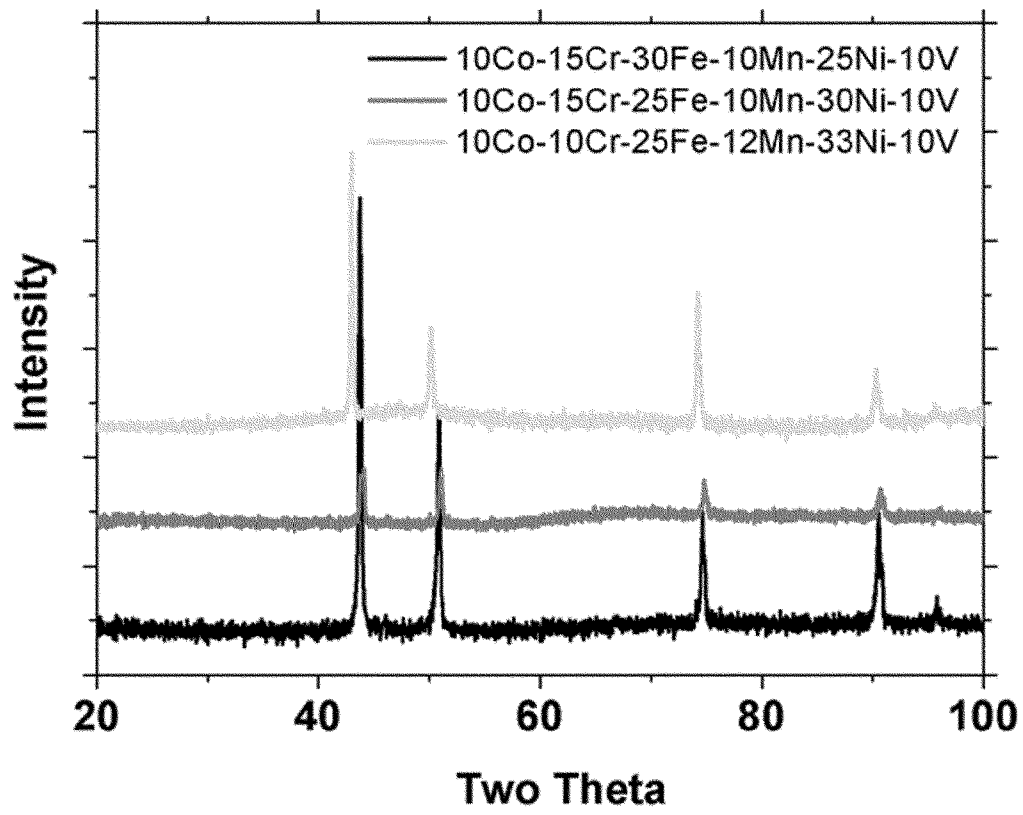
10Co-15Cr-25Fe-10Mn-30Ni-10V



10Co-15Cr-30Fe-10Mn-25Ni-10V

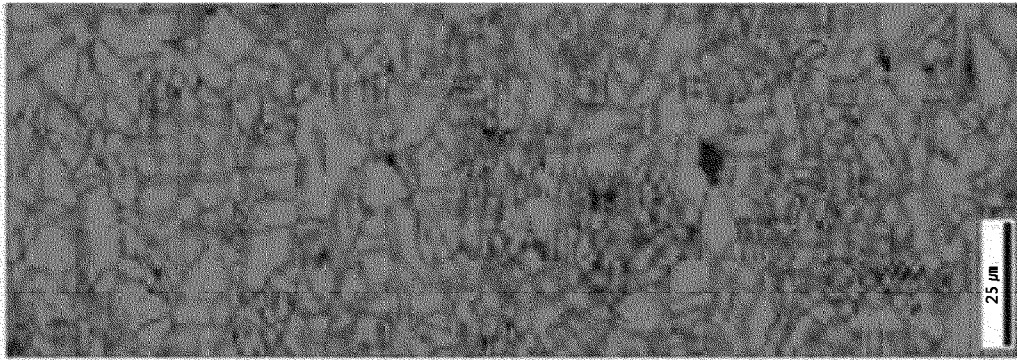


[도14]

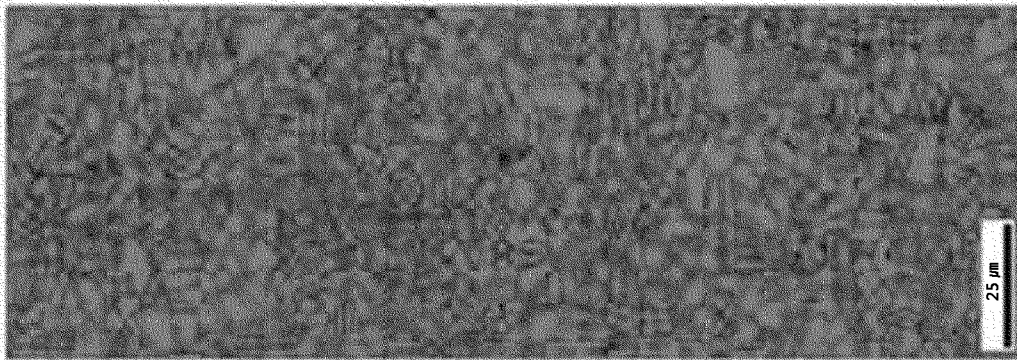


[도15]

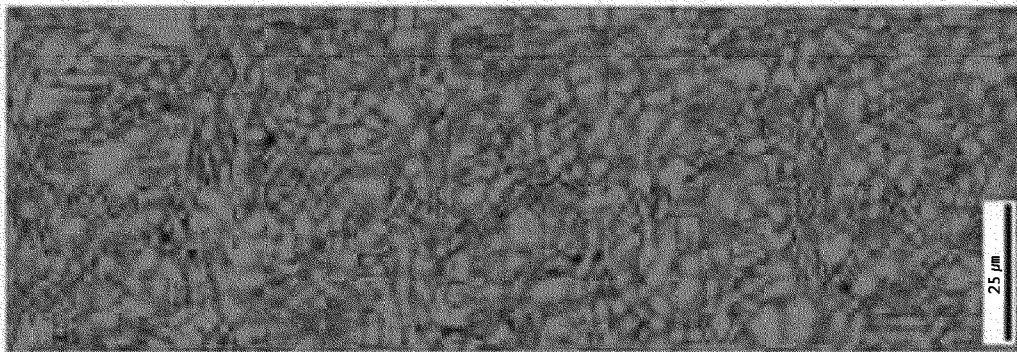
10Co-10Cr-25Fe-12Mn-33Ni-10V



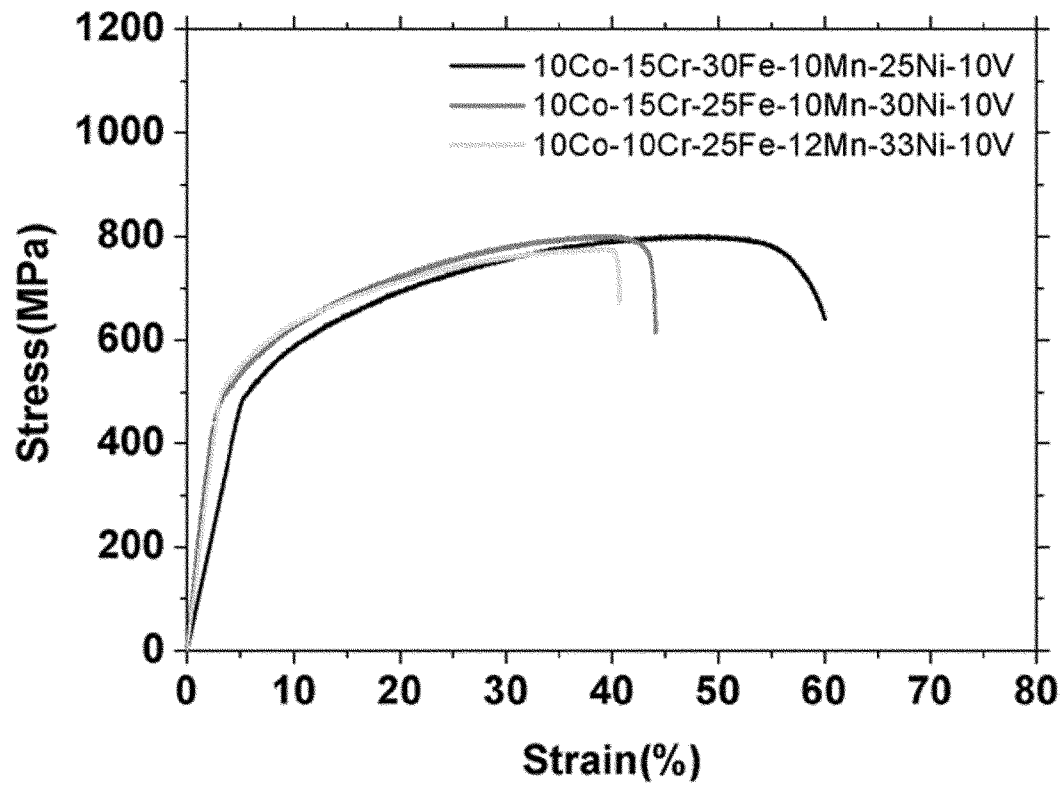
10Co-15Cr-25Fe-10Mn-30Ni-10V



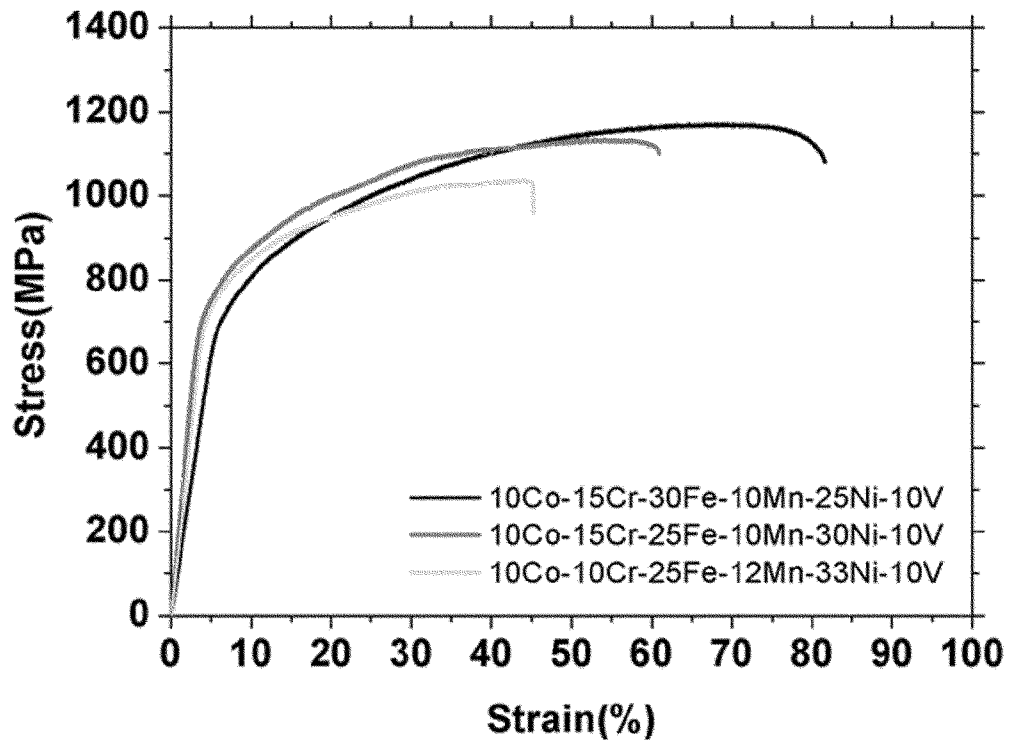
10Co-15Cr-30Fe-10Mn-25Ni-10V



[도16]

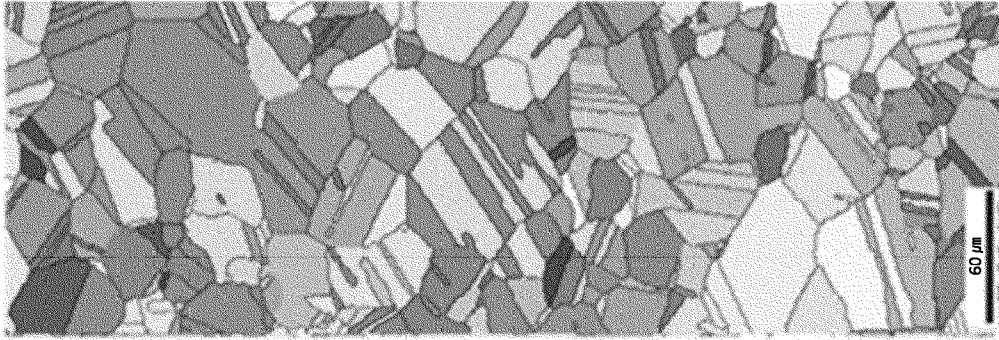


[도17]

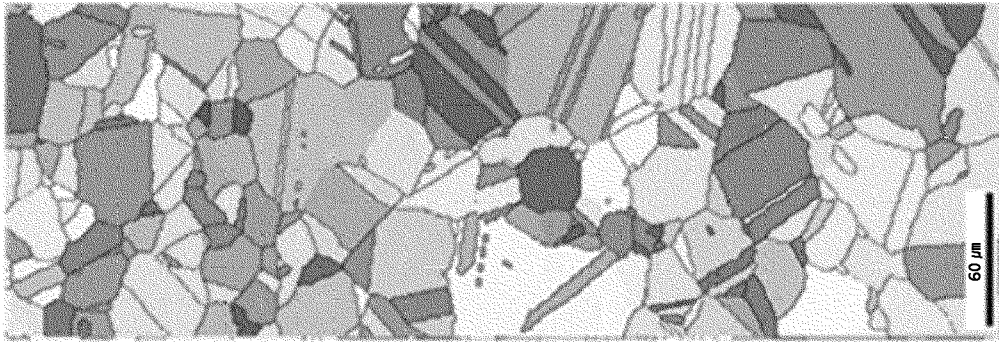


[圖 18]

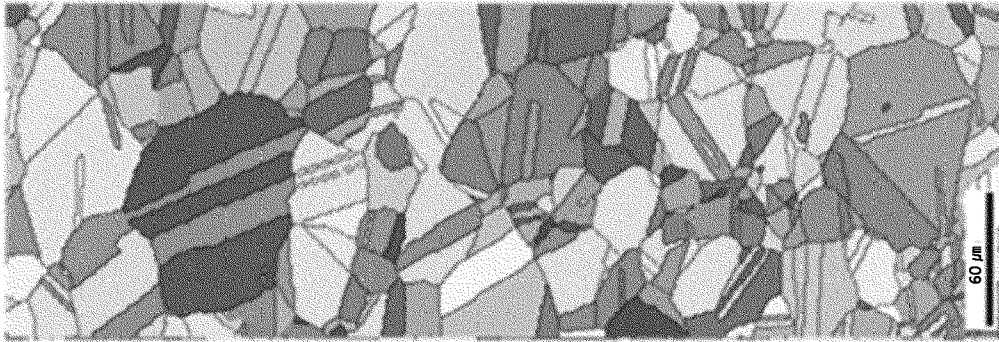
10Co-10Cr-25Fe-12Mn-33Ni-10V



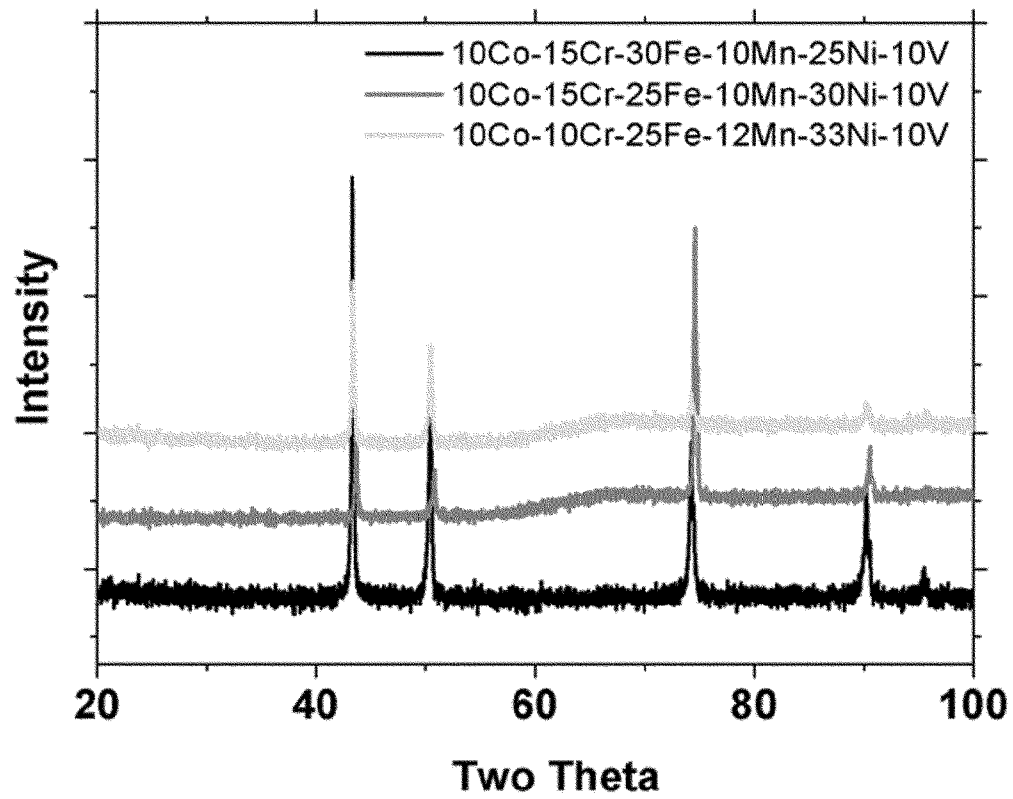
10Co-15Cr-25Fe-10Mn-30Ni-10V



10Co-15Cr-30Fe-10Mn-25Ni-10V

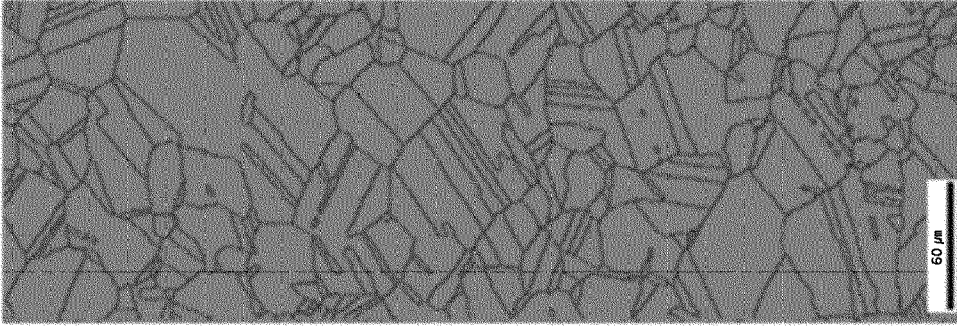


[도19]

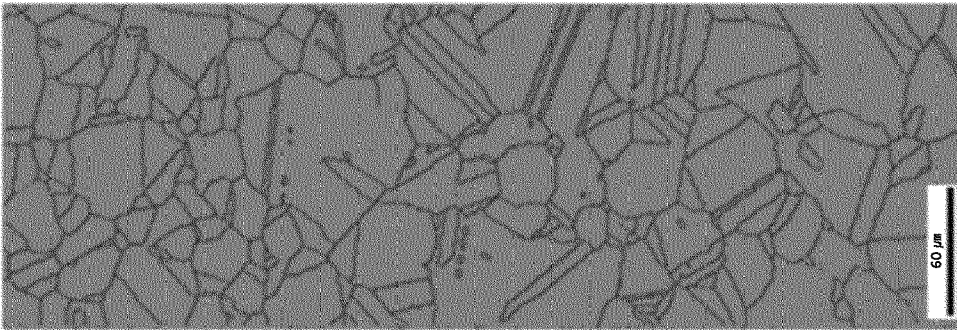


[도20]

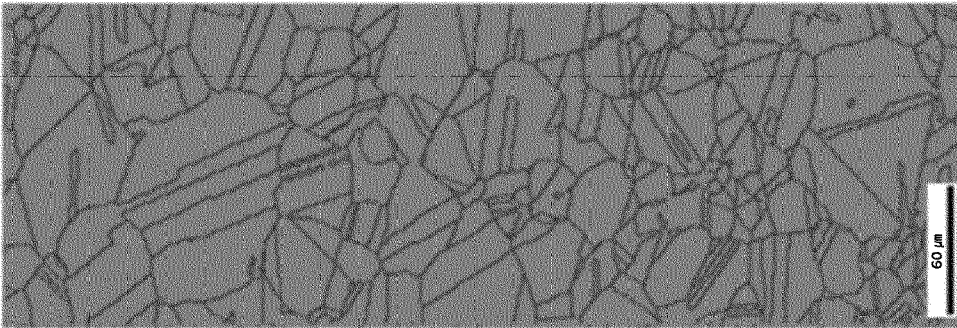
10Co-10Cr-25Fe-12Mn-33Ni-10V



10Co-15Cr-25Fe-10Mn-30Ni-10V



10Co-15Cr-30Fe-10Mn-25Ni-10V



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/002988

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C 19/00(2006.01)i, C22C 30/00(2006.01)i, C22C 1/02(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)

C22C 19/00; C04B 35/495; C22C 30/00; F25B 21/00; C22C 30/02; C22C 45/00; C04B 35/46; C22C 1/02

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: entropy, cobalt, chrome, manganese, nickel, vanadium, face-centered cubic, FCC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2016-023352 A (HITACHI LTD.) 08 February 2016 See paragraphs [0016], [0018], [0021] and claims 1-3.	1-9
A	KR 10-2016-0014130 A (INDUSTRY ACADEMY COOPERATION FOUNDATION OF SEJONG UNIVERSITY) 11 February 2016 See paragraphs [0023]-[0028] and claims 1-3.	1-9
A	KR 10-2009-0030198 A (INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE) 24 March 2009 See paragraph [0027] and claim 1.	1-9
A	JP 2002-173732 A (UNIV. QINGHUA) 21 June 2002 See paragraph [0014] and claims 1, 2.	1-9
A	US 2016-0025386 A1 (UT-BATTELLE, L.L.C.) 28 January 2016 See paragraphs [0053]-[0057] and claim 1.	1-9



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

05 JUNE 2017 (05.06.2017)

Date of mailing of the international search report

07 JUNE 2017 (07.06.2017)

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. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2017/002988

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2016-023352 A	08/02/2016	JP 2016-023366 A JP 2016-023367 A JP 2016-023368 A JP 2016-028821 A JP 2016-029193 A JP 2016-029194 A JP 2016-029195 A WO 2016-013492 A1 WO 2016-013493 A1 WO 2016-013494 A1 WO 2016-013497 A1 WO 2016-013498 A1	08/02/2016 08/02/2016 08/02/2016 03/03/2016 03/03/2016 03/03/2016 03/03/2016 28/01/2016 28/01/2016 28/01/2016 28/01/2016 28/01/2016
KR 10-2016-0014130 A	11/02/2016	NONE	
KR 10-2009-0030198 A	24/03/2009	JP 05427380 B2 JP 2009-074173 A KR 10-0976731 B1 US 2009-0074604 A1 US 8075661 B2	26/02/2014 09/04/2009 19/08/2010 19/03/2009 13/12/2011
JP 2002-173732 A	21/06/2002	JP 04190720 B2	03/12/2008
US 2016-0025386 A1	28/01/2016	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C22C 19/00(2006.01)i, C22C 30/00(2006.01)i, C22C 1/02(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C22C 19/00; C04B 35/495; C22C 30/00; F25B 21/00; C22C 30/02; C22C 45/00; C04B 35/46; C22C 1/02

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: 엔트로피, 코발트, 크롬, 망간, 니켈, 마나듐, 면심입방, FCC

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	JP 2016-023352 A (HITACHI LTD.) 2016.02.08 단락 [0016], [0018], [0021] 및 청구항 1-3 참조.	1-9
A	KR 10-2016-0014130 A (세종대학교산학협력단) 2016.02.11 단락 [0023]-[0028] 및 청구항 1-3 참조.	1-9
A	KR 10-2009-0030198 A (인더스트리얼 테크놀로지 리써치 인스티튜트) 2009.03.24 단락 [0027] 및 청구항 1 참조.	1-9
A	JP 2002-173732 A (UNIV. QINGHUA) 2002.06.21 단락 [0014] 및 청구항 1, 2 참조.	1-9
A	US 2016-0025386 A1 (UT-BATTELLE, L.L.C.) 2016.01.28 단락 [0053]-[0057] 및 청구항 1 참조.	1-9

☐ 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

2017년 06월 05일 (05.06.2017)

국제조사보고서 발송일

2017년 06월 07일 (07.06.2017)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

배근태

전화번호 +82-42-481-3547



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2016-023352 A	2016/02/08	JP 2016-023366 A JP 2016-023367 A JP 2016-023368 A JP 2016-028821 A JP 2016-029193 A JP 2016-029194 A JP 2016-029195 A WO 2016-013492 A1 WO 2016-013493 A1 WO 2016-013494 A1 WO 2016-013497 A1 WO 2016-013498 A1	2016/02/08 2016/02/08 2016/02/08 2016/03/03 2016/03/03 2016/03/03 2016/03/03 2016/01/28 2016/01/28 2016/01/28 2016/01/28 2016/01/28
KR 10-2016-0014130 A	2016/02/11	없음	
KR 10-2009-0030198 A	2009/03/24	JP 05427380 B2 JP 2009-074173 A KR 10-0976731 B1 US 2009-0074604 A1 US 8075661 B2	2014/02/26 2009/04/09 2010/08/19 2009/03/19 2011/12/13
JP 2002-173732 A	2002/06/21	JP 04190720 B2	2008/12/03
US 2016-0025386 A1	2016/01/28	없음	