

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2019년 1월 17일 (17.01.2019) WIPO | PCT



(10) 국제공개번호
WO 2019/013496 A1

(51) 국제특허분류:
C22C 29/02 (2006.01) C22C 1/10 (2006.01)
C22C 1/00 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2018/007683

(22) 국제출원일: 2018년 7월 6일 (06.07.2018)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2017-0087811 2017년 7월 11일 (11.07.2017) KR

(71) 출원인: 한국기계연구원 (KOREAN INSTITUTE OF MACHINERY & MATERIALS) [KR/KR]; 34103 대전시 유성구 가정북로 156, Daejeon (KR).

(72) 발명자: 이상복 (LEE, Sang-Bok); 51426 경상남도 창원시 성산구 원이대로 495, 210-507, Gyeongsangnam-do

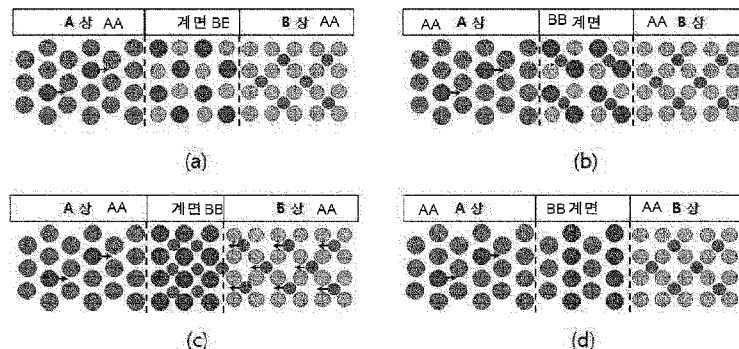
(KR). 조승찬 (CHO, Seung-Chan); 51112 경상남도 창원시 의창구 북면 감계로 233, 412-1204, Gyeongsangnam-do (KR). 이상관 (LEE, Sang-Kwan); 51431 경상남도 창원시 의창구 용지로 229, 13-506, Gyeongsangnam-do (KR). 조일국 (JO, Il-Guk); 46229 부산시 금정구 두실로7번길 11, #1303, Busan (KR).

(74) 대리인: 특허법인 대아 (DAE-A INTELLECTUAL PROPERTY CONSULTING); 06243 서울시 강남구 역삼로 123 한양빌딩 3층, 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, JO, 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,

(54) Title: COMPOSITE COMPRISING INTERFACE MATERIAL, AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 발명의 명칭: 계면 물질을 포함하는 복합재료 및 이의 제조방법



AA ... Phase
BB ... Interface

(57) Abstract: The present invention relates to a composite comprising a first matrix and a second matrix separated from the first matrix by an interface, wherein the interface is made of an interface material constituting the interface, the interface material maintains coherence or semi-coherence with the first matrix and the second matrix, at least one atomic layer having a composition chemically different from the first matrix and the second matrix is included therein, and the composition present in the interface differs from the composition present in the bulk state. The composite according to the present invention can comprise, at the interface between the first matrix and the second matrix, a new interface material which is thermodynamically stable with respect to materials constituting the first matrix or the second matrix and which has a composition different from that of the first matrix and the second matrix. Therefore, the composite of the present invention can improve the interfacial binding force of the first matrix and the second matrix.

(57) 요약서: 본 발명은 제1 기지와; 상기 제1 기지와 계면을 경계로 하여 구분되는 제2 기지;를 포함하고, 상기 계면은 상기 계면을 구성하는 계면 물질로 이루어지며, 상기 계면 물질은 상기 제1 기지 및 상기 제2 기지와 정합(coherent) 또는 반정합(semi-coherent)을 유지하고; 상기 제1 기지 및 상기 제2 기지와 화학적으로 서로 다른 조성을 가지는 원자 층을 적어도 한층 이상 포함하며; 상기 계면에서 존재하는 조성물과 벌크 상태로 존재할 때의 조성이 서로 다른 것을 특징으로 하는 복합 재료에 관한 것이다. 본 발명에 따른 복합재료는, 제1 기지와 제2 기지 간의 계면에, 상기 제1 기지 또는 제2 기지를 구성하는 물질로부터 열역학적으로 안정하며 제1 기지와 제2 기지와는 다른 조성의 새로운 계면 물질을 포함할 수 있다. 이를 통해 본 발명의 복합 재료는 제1 기지와 제2 기지의 계면 결합력을 향상시킬 수 있다.

[다음 쪽 계속]

WO 2019/013496 A1



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, 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 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 계면 물질을 포함하는 복합재료 및 이의 제조방법 기술분야

- [1] 본 발명은 기지와 계면, 그리고 상기 계면을 구성하는 계면 물질을 포함하는 복합재료와 이의 제조방법에 관한 것이다.
- 배경기술**
- [2] 복합재료란 경량 구조나 기능 융합 등의 특성 발현을 위하여 두 종류 이상의 서로 다른 소재를 이용하여, 원래의 소재보다 우수한 성능을 갖도록 복합화한 재료를 말한다.
- [3] 이러한 복합재료는 통상 기지나 강화재 등의 소재에 따라 다양한 종류로 분류될 수 있다.
- [4] 대표적인 복합재료 중 하나인 금속기지 세라믹 강화 복합재료는 경도, 내마모성 및 높은 탄성계수와 같은 세라믹 재료가 갖는 고유의 성질과, 연성, 인성, 내충격성과 같은 금속 재료가 갖는 고유의 성질을 결합함으로써, 금속과 세라믹의 장점을 동시에 활용하고자 하는 재료로, 서멧(cermet)이라고도 불린다.
- [5] 이러한 서멧은 다양한 산업분야에서 사용되고 있고, 특히 가공용 공구, 압연롤 등에 널리 적용되고 있으며, 극한 부식/마모 환경에서 내마모성, 내열성 및 내식성 등이 보다 향상된 대형 서멧 소재에 대한 수요는 확대되고 있다.
- [6] 한편 공구용 소재의 경우, WC를 중심으로 한 초경합금이 주로 응용되고 있으나, 텅스텐의 공급이 제한적이고 가격이 고가여서 최근 가격 경쟁력 차원에서 유리한 TiC 입자 강화 Fe계 복합재료에 대한 관심이 급격히 높아지고 있다.
- [7] 이와 관련하여, 미국 Sintercast Corp.에서 분말야금공정을 통해 TiC와 열처리가 가능한 Fe기지 복합재료를 개발하여 Ferro-TiC란 상품명으로 처음 상업화를 시작하였으며, 독일의 DEW(Deutsche Edelstahl werke)에서는 Ferro-titanit라는 상품을 판매하고 있다.
- [8] 또한, 초음속 추진체용 금속소재로 Ni-Cr-Al, Fe-Cr-Al 합금 등의 소재에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 그런데 상기 합금들은 중량이 무겁다는 근본적인 단점을 가진다. 이에 따라, 최근에는 저비중의 세라믹 입자를 강화한 Fe계 금속복합재료 개발에 대한 연구가 활발하게 이루어지고 있다.
- [9] 그런데, 도 1에 나타낸 바와 같이, 종래의 금속기지 세라믹 강화 복합재료의 경우, 금속기지와 세라믹 강화재 사이의 구조 및 특성 차이로 인해 양자의 계면에서의 젖음(wetting)이 좋지 않아 계면 결합력이 낮아질 수 있는 문제가 있다.
- [10] 또한 금속기지와 세라믹 강화재를 복합화 하는 과정에서 금속기지와 강화재 사이에 반응 생성물이 생성될 수 있다. 그런데 이 반응 생성물이 취약하거나

또는 이 반응 생성물이 불규칙한 형태로 성장하여 계면물성을 크게 저하시켜서, 그 결과 원하는 물성을 구현하기 어려운 경우가 많다.

- [11] 이러한 문제점을 해결하기 위한 한 방법으로, 하기 특허문헌 1과 같이, 강화재인 SiC 표면에 얇은 탄소막을 형성하여 기지인 금속과 강화제 간의 반응을 억제하고자 하는 방법이 개시되어 있다.
- [12] 이 방법은 계면물성을 저하시키는 반응층 또는 불균일한 반응층의 형성을 방지할 수 있다. 그러나 이 방법은 금속기지와 세라믹 강화제간의 결합력을 향상시키기 어렵다는 문제점이 있다.
- [13] 또한, 하기 특허문헌 2와 같이, 금속기지와 강화재인 알루미나(Al_2O_3) 사이에 Ti와 N을 포함하는 중간층을 형성하여 금속기지와 알루미나 사이의 낮은 젖음성 문제를 해결하는 기술도 개시되어 있다.
- [14] 그러나 이 기술은 금속과 알루미나 강화제를 사용하는 경우에만 적용할 수 있다는 단점이 있다. 또한, 이 기술은 분말야금공정을 이용한 기술이기 때문에 Fe계 합금, Co계 합금, Ni계 합금과 같은 고용점 금속복합재료를 제조할 경우 대형제품의 제조가 어렵다는 근본적인 문제가 있다. 게다가 이 기술은 재료의 손실이 크고 높은 가공비로 인하여 경쟁력이 낮은 문제점이 있다.
- [15] (특허문헌 1) 특허문헌 1: 일본등록특허공보 제3837474호
- [16] (특허문헌 2) 특허문헌 2: 일본공개특허공보 평7-188803호

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [17] 본 발명의 과제는, 복합재료에 있어서, 제1 기지와 제2 기지 간의 결합력을 향상시킬 수 있고 제1 기지와 제2 기지로부터 얻을 수 없는 새로운 물성을 가지며 열역학적으로 안정한 계면물질로 이루어진 계면을 포함하는, 새로운 복합재료를 제공하는 것이다.
- [18] 본 발명의 다른 과제는, 새로운 방법을 이용하여, 제1 기지와 제2 기지로부터 얻을 수 없는 새로운 물성을 가지며 열역학적으로 안정한 계면물질로 이루어진 계면을 포함하는, 새로운 복합재료를 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [19] 상기 과제를 해결하기 위한 본 발명의 일 측면은, 제1 기지와; 상기 제1 기지와 계면을 경계로 하여 구분되는 제2 기지;를 포함하고, 상기 계면은 상기 계면을 구성하는 계면 물질로 이루어지며, 상기 계면 물질은 상기 제1 기지 및 상기 제2 기지와 정합(coherent) 또는 반정합(semi-coherent)을 유지하고; 상기 제1 기지 및 상기 제2 기지와 화학적으로 서로 다른 조성을 가지는 원자 층을 적어도 한층 이상 포함하며; 상기 계면에서 존재하는 조성과 벌크 상태로 존재할 때의 조성이 서로 다른 것을 특징으로 하는 복합 재료를 제공하는 것이다.
- [20] 바람직하게는, 상기 제1 기지와 상기 제2 기지의 탄성 계수(elastic modulus)는 서로 다른 것을 특징으로 하는 복합 재료가 제공된다.

- [21] 바람직하게는, 상기 제1 기지와 상기 제2 기지의 연신율(elongation)은 서로 다른 것을 특징으로 하는 복합 재료가 제공된다.
- [22] 바람직하게는, 상기 제1 기지와 상기 제2 기지의 전자기 특성이 서로 다른 것을 특징으로 하는 복합재료가 제공된다.
- [23] 바람직하게는, 상기 제1 기지는 금속인 것을 특징으로 하는 복합 재료가 제공된다.
- [24] 특히, 상기 제1 기지는 Fe계 합금을 포함하는 것을 특징으로 하는 복합 재료가 제공된다.
- [25] 더 나아가, 상기 제1 기지는 몰리브덴(Mo)을 포함하는 것을 특징으로 하는 복합 재료가 제공된다.
- [26] 바람직하게는, 상기 제1 기지는 세라믹인 것을 특징으로 하는 복합 재료가 제공된다.
- [27] 바람직하게는, 상기 제2 기지는 세라믹인 것을 특징으로 하는 복합 재료가 제공된다.
- [28] 특히, 상기 제2 기지는 TiC, VC, WC, TaC, NbC 들 중 어느 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 복합 재료가 제공된다.
- [29] 바람직하게는, 상기 계면은 상기 제1 기지 또는 제2 기지와 동일한 브라베이스 격자(Bravais lattice)를 가지는 것을 특징으로 하는 복합재료가 제공된다.
- [30] 특히, 상기 계면 물질은 상기 제1 기지 또는 제2 기지와 전율 고용체(complete solid solution)을 형성하는 것을 특징으로 하는 복합재료가 제공된다.
- [31] 더 나아가, 상기 계면 물질은 상기 제1 기지 및 제2 기지와 다른 조성을 가지는 것을 특징으로 하는 복합재료가 제공된다.
- [32] 바람직하게는, 상기 계면과 상기 제1 기지 및 제2 기지의 격자 미스피트(lattice misfit)는 10% 이하인 것을 특징으로 하는 복합재료가 제공된다.
- [33] 상기 과제를 해결하기 위한 본 발명의 다른 측면은, 고체 상태의 제 2기지를 준비하는 단계; 상기 고체 상태의 기지 내부에 액상의 제1 기지를 함침하는 단계; 상기 제1 기지 및 제2 기지 사이에 계면이 형성되는 단계;를 포함하며, 상기 계면은 상기 계면을 구성하는 계면 물질로 이루어지며, 상기 계면 물질은 상기 제1 기지 및 상기 제2 기지와 정합(coherent) 또는 반정합(semi-coherent)을 유지하고; 상기 제1 기지 및 상기 제2 기지와 화학적으로 서로 다른 조성을 가지는 원자 층을 적어도 한층 이상 포함하며; 상기 계면에서 존재하는 조성과 벌크 상태로 존재할 때의 조성이 서로 다른 것을 특징으로 하는 복합 재료의 제조 방법을 제공하는 것이다.
- [34] 바람직하게는, 상기 함침하는 단계는 대기압 내지 100 기압 이하의 압력으로 상기 액상의 제1 기지를 가압하는 단계인 것을 특징으로 하는 복합 재료의 제조 방법이 제공된다.
- [35] 바람직하게는, 상기 준비하는 단계는 성형공간 내에 제2 기지를 장입하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 복합 재료의 제조 방법이 제공된다.

- [36] 바람직하게는, 상기 제2 기지는 분말 또는 다공체(foam) 형태인 것을 특징으로 하는 복합 재료의 제조 방법이 제공된다.
- [37] 바람직하게는, 상기 함침하는 단계 이후에 조직 치밀화, 잔류 응력 제거 또는 기지 조직 제어를 위한 후처리 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 복합 재료의 제조 방법이 제공된다.

발명의 효과

- [38] 본 발명에 따른 복합재료는, 제1 기지와 제2 기지 간의 계면에, 상기 제1 기지 또는 제2 기지를 구성하는 물질로부터 열역학적으로 안정하며 제1 기지와 제2 기지와는 다른 조성을 가지는 새로운 계면 물질을 포함할 수 있다. 이를 통해 본 발명의 복합 재료는 제1 기지와 제2 기지 간의 계면 결합력을 향상시킬 수 있다.
- [39] 또한 본 발명의 복합재료는 제1 기지와 제2 기지 뿐만 아니라 형성된 계면 물질의 고유한 특성을 통해, 예를 들어 중성자 흡수, 전자파 차폐/흡수, 에너지 변환/저장, 내식성 향상 등의 부가적인 기능을 얻을 수 있다. 이를 통해 본 발명의 복합재료는 새로운 특성과 향상된 복합화 기능을 갖질 수 있게 된다.
- [40] 한편 본 발명에 따른 복합재료의 제조방법은, 제1 기지의 액상 가압 과정에서 상기 제1 기지에 포함된 성분 내지 제2 기지의 성분이 제1 기지와 제2 기지의 계면에 확산된다. 이를 통해 본 발명의 제조 방법에서는 열역학적으로 안정하며 제1 기지와 제2 기지와는 다른 조성의 새로운 계면 물질을 형성시키므로, 기존의 용융법 내지 분말야금법에 비해 큰 규모의 복합 재료를 보다 균일하고 저렴하게 제조할 수 있게 된다.

도면의 간단한 설명

- [41] 도 1은 종래의 복합재료에 있어서, 계면 불량을 설명하기 위한 개략도이다.
- [42] 도 2는 종래의 복합재료의 계면 상태를 나타내는 것이다.
- [43] 도 3a 내지 도 3d는 본 발명의 계면 및 계면 물질을 가지는 복합재료를 설명하기 위한 개략도이다.
- [44] 도 4는 제1 기지인 Fe계 합금과 제2 기지인 TiC 강화제의 계면에서 정합 또는 반정합이 가능한 전이금속탄화물들을 나타낸 것이다.
- [45] 도 5는 DFT(Density Function Theory)를 바탕으로 계산한, Mo의 첨가에 따른 계면에서의 화학적 결합 에너지의 변화를 나타낸 것이다.
- [46] 도 6은 본 발명의 일 실시형태에 따라 제조된 계면 및 계면 물질의 에너지 상태에 대한 DFT해석결과를 나타낸 것이다.
- [47] 도 7은 제1 기지인 Fe 합금과 제2 기지인 TiC 강화제 사이의 계면 물질로 MoC가 존재할 때의 계면의 젖음(wetting) 상태를 나타낸 것이다.
- [48] 도 8은 벌크(Bulk) 상태와 계면에서의 Mo_2C 와 MoC의 열역학적 에너지 상태를 나타낸 것이다.
- [49] 도 9는 본 발명의 일 실시형태에 따른 복합재료의 제조 공정도이다.
- [50] 도 10은 본 발명의 일 실시형태에 따라 제조된 계면 및 계면 물질이 형성된

Fe-TiC 복합재료의 계면을 투과전자현미경(TEM)으로 분석한 결과를 나타낸 것이다.

[51] 도 11a 및 도 11b는 본 발명의 일 실시형태에 따라 제조된 계면 및 계면 물질이 형성된 Fe-TiC 복합재료를 APT(Atom-Probe Tomography)로 관찰한 이미지이다.

[52] 도 12는 본 발명의 일 실시형태에 따라 제조된 계면 및 계면 물질이 형성된 Fe-TiC 복합재료의 계면을 APT를 사용하여 성분별로 분석한 결과를 나타낸 것이다.

[53] 도 13은 본 발명의 일 실시형태에 따라 제조된 계면 및 계면 물질이 형성된 Fe-TiC 복합재료의 계면 및 계면물질을 APT의 분석결과를 통해 모식적으로 나타낸 것이다.

[54] 도 14는 본 발명의 일 실시형태에 따라 제조된 계면 및 계면 물질의 유무에 따른 강도를 DFT(Density Function Theory)로 예측한 결과를 나타낸 것이다.

[55] 도 15는 복합재료가 아닌 일반적인 강재, 본 발명에서의 비교예인 제1 기지에 Mo가 포함되지 않으면서 제2 기지로 TiC 강화재를 사용한 복합재료, 그리고 본 발명에서의 일 실시형태인 제1 기지에 Mo가 포함되고 제2 기지로 TiC 강화재를 사용한 복합재료의 상온(25°C)과 고온(700°C)의 인장실험 결과를 나타낸 것이다.

[56] 도 16은 복합재료가 아닌 일반적인 강재와 본 발명에서의 일 실시형태인 제1 기지에 Mo가 포함되고 제2 기지로 TiC 강화재를 사용한 복합재료의 고온 압축강도를 비교한 그래프를 나타낸 것이다.

[57] 도 17은 대표적인 고온용 초합금인 니켈 기지 초합금(RENE 95)와 본 발명에서의 일 실시형태인 제1 기지에 Mo가 포함되고 제2 기지로 TiC 강화재를 사용한 복합재료의 고온 압축 실험 결과를 나타낸 것이다.

[58] 도 18은 본 발명에서의 일 실시형태인 제1 기지에 Mo가 포함되고 제2 기지로 TiC 강화재를 사용한 복합재료의 상온 및 고온(700°C)에서의 파단면을 나타낸 것이다.

발명의 실시를 위한 형태

[59] 이에 앞서 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이고 사전적인 의미로 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

[60] 따라서 본 명세서에 기재된 실시 예와 도면에 도시된 구성은 본 발명의 바람직한 일 실시예에 불과할 뿐이고, 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.

[61] 본 발명에 있어서, 'Fe계 합금'이란, Fe를 50중량% 이상 포함하고, Fe에 합금화 가능한 C, Mn, Mo, Cr 등의 다양한 합금원소를 포함할 수 있는 합금을 의미한다.

- [62] 또한, 'Ti와 C를 포함하는 강화재'란, Ti와 C를 주성분으로 하고, 이외에 다른 물질, 예를 들면 N, O 등의 물질,을 포함할 수 있는 강화재를 의미한다.
- [63] 또한, '분말'이란, 구상, 판상, 비늘상, 파이버상 등 다양한 형상의 입자로 이루어진 분말을 의미하며, 불연속적으로 형성된 입자라면 본 발명에 속하는 것으로 해석되어야 한다.
- [64] 또한, '세라믹 재료로 이루어진 프리폼'이란, 세라믹 재료를 사용하여 소정의 형상으로 성형한 분체(분말 또는 Powder), 세라믹 재료로 이루어진 다공체, 세라믹 재료로 이루어진 연속한 파이버의 번들(bundle) 등을 의미한다.
- [65] 도 2는 종래의 복합재료에 있어서 계면을 나타내는 것이다.
- [66] 도 2에 나타난 바와 같이, A상과 B상의 2상 조직으로 이루어진 전통적인 복합재료 내에는 상기 2개의 상을 이루는 물질 층이 그대로 서로 접촉(contact)하여 계면을 이루게 된다.
- [67] 이와 같이 이루어진 전통적인 계면은 A상과 B상의 물질의 특성의 차이 및 결정구조의 차이가 클 경우 젖음성(wettability)이 낮아지게 된다. 그 결과 도 1에 도시된 바와 같이, 좋지 않은 결합상태를 갖는 계면을 형성할 가능성이 높다. 결국 상기 계면을 가지는 복합재료는 복합화를 통해 원하는 물성을 구현할 수 없는 경우가 많다.
- [68] 도 3a 내지 도 3d는 본 발명의 계면 및 계면 물질을 구비한 복합재료를 설명하기 위한 개략도이다.
- [69] 도 3a 내지 도 3d에 도시된 바와 같이, 만일 기지인 A상을 구성하는 물질의 일부 성분과 또 다른 기지인 B상을 구성하는 물질의 일부 성분이 A상과 B상의 계면으로 확산하여 반응하거나 또는 확산하여 상기 일부 성분이 계면에서 많이 존재하는 상태(rich)가 전체적인 에너지를 낮출 수 있다면(즉, 열역학적으로 안정한 상태가 된다면), 복합화 과정에서 A상과 B상을 이루는 상기 일부 성분은 상기 확산을 통해 계면에서 상기 기지들과는 다른 새로운 계면물질을 형성할 수 있게 된다.
- [70] 이때, A상과 B상의 계면에 형성되는 계면을 구성하는 물질은, 도 3a 내지 도 3d에 도시된 바와 같이, A상과 B상을 이루는 성분들의 다양한 조합이 가능하다.
- [71] 본 발명에 따른 계면 및 계면물질을 형성하기 위해서는, 종래 복합재료 설계 시에 단순히 기능 위주로 금속기지과 강화재를 설계한 것에서 벗어나 보다 개선된 방법들을 이용한다.
- [72] 특히 계면과 상기 계면을 구성하는 물질이 갖는 고유의 특성과 함께 열역학적 계산을 통해 전체 에너지를 낮출 수 있는 성분의 조합 내지는 그 성분을 의도적으로 A상과 B상에 첨가하고자 한다.
- [73] 이를 통해, 본 발명에 따른 계면 및 계면 물질의 설계가 가능하게 되고, 설계된 계면 및 계면물질은 전체 복합재료의 에너지를 낮추는 방향으로 형성된다. 그 결과, A상과 B상의 계면에 비교적 균일한 두께로 형성되어 비정상적인 성장에 따른 복합화 물성의 저하도 방지할 수 있게 된다.

- [74] 본 발명은 이러한 관점에서 도출된 것으로, 본 발명에 따른 복합재료는, 제1 기지와; 상기 제1 기지와 계면을 경계로 하여 구분되는 제2 기지;를 포함하고, 상기 계면은 상기 계면을 구성하는 계면 물질로 이루어지며, 상기 계면 물질은 상기 제1 기지 및 상기 제2 기지와 정합(coherent) 또는 반정합(semi-coherent)을 유지하고; 상기 제1 기지 및 상기 제2 기지와 화학적으로 서로 다른 조성을 가지는 원자 층을 적어도 한층 이상 포함하며; 상기 계면에서 존재하는 조성과 벌크 상태로 존재할 때의 조성이 서로 다른 것을 특징으로 하는 복합 재료인 것을 특징으로 한다.
- [75] 이 때, 상기 제1 기지 및 제2 기지는 모두 기지로 사용되거나 또는 그 중 하나는 강화재와 같이 다른 하나의 기지의 특성을 보완할 수 있는 기능을 가진 재료가 사용 가능하다. 더 나아가 서로 다른 금속 기지가 접합된 클래드(clad) 역시 넓은 범주에서는 본 발명의 복합 재료에 포함된다.
- [76] 본 발명에서의 복합 재료를 구성하는 제1 기지와 제2 기지는 서로 다른 특성을 가져서, 상호 보완적인 기능 내지는 역할을 하는 것이 바람직하다. 구체적으로, 상기 제1 기지와 상기 제2 기지는 탄성 계수(elastic modulus), 연신율(elongation), 전자기 특성(예를 들면, 전자파 차폐/흡수, 중성자 흡수 등) 이 서로 다른 것이 바람직하다.
- [77] 예를 들어, 제1 기지가 제2 기지보다 연신율이 크고 동시에 제2 기지가 제1 기지보다 탄성 계수가 큰 복합재료는, 현재 상업적으로 널리 사용되는 금속기지 세라믹 강화 복합재료 또는 FRP(fiber reinforced plastic) 등이 있다.
- [78] 한편, 상기 제1 기지 및/또는 제2 기지는 금속 또는 세라믹인 것이 바람직하다.
- [79] 보다 구체적으로, 만약 상기 제1 기지 및/또는 제2 기지가 금속일 경우, 상기 금속은 Fe계 합금, Fe계 합금, Co계 합금, Ni계 합금과 같이 고융점 금속일 수 있다. 더 나아가 상기 제1 기지 및/또는 제2 기지가 Fe계 금속인 경우, 상기 기지(들)은 C, Mn, Si, Al, Cr, Mo, Ni, Ti, V, Nb 등과 같은 합금 원소를 적어도 하나 이상 포함할 수도 있다.
- [80] 반면에 만약 상기 제1 기지 및/또는 제2 기지가 세라믹일 경우, 상기 세라믹은 TiC, VC, WC, TaC, NbC, Al₂O₃, B₄C, WC, Ta₄C₃, ZrC 등과 같은 소위 말하는 강화재일 수 있다.
- [81] 한편 일반적으로 계면에서의 에너지인 계면에너지($\gamma^{\text{interface}}$)는 다음 식과 같이 화학적 결합 에너지(γ^{ch})와 구조적 에너지(γ^{st})의 합으로 표시된다.

[82]

$$\gamma^{\text{interface}} = \gamma^{\text{ch}} + \gamma^{\text{st}}$$

- [83] 여기서 화학적 결합 에너지는 원자간 결합력(cohesive energy)과 계면에서의 끊어진 원자간 결합 에너지에 의해 결정되며, 구조적 에너지는 계면에서의 기지와 계면간 격자 미스피트(lattice misfit)에 의한 탄성 에너지(elastic energy)에 의해 결정된다.

- [84] 자연계에서 일어나는 모든 자발적인 반응은 전체 시스템의 열역학적 에너지를 낮추는 방향으로 이루어진다. 만일 계면에서의 계면물질의 화학적 결합 에너지 또는 구조적 에너지를 제어할 수 있다면, 원하는 특성의 계면의 설계가 가능하게 된다.
- [85] 본 발명에서의 계면물질은 상기 제1 기지 및/또는 제2 기지와 동일한 브라베이스 격자(Bravais lattice)를 가지는 것이 바람직하다. 더 나아가 본 발명의 계면물질은 상기 제1 기지 및/또는 제2 기지와 전율 고용체(complete solid solution)를 형성하는 것이 더욱 바람직하다. 또한, 본 발명의 계면 물질은 상기 제1 기지 및/또는 제2 기지와 다른 조성을 가지는 것이 더욱 바람직하다.
- [86] 이와 같이 계면물질이 주위 기지들과 격자(lattice) 구조가 동일하거나 더 나아가 전율 고용체를 형성할 수 있으면, 계면물질의 성분 등을 조절하여 복합재료 시스템의 전체 계면 에너지를 조절할 수 있게 된다. 그 결과 원하는 특성 내지는 성분을 가지는 계면 및 계면 물질을 설계할 수 있다.
- [87] 또한 본 발명에서의 계면 물질은 상기 제1 기지 및 제2 기지의 격자 미스피트(lattice misfit)는 10% 이하를 가지는 것이 바람직하다.
- [88] 일반적으로 격자 미스피트는 서로 다른 격자간의 격자 상수(lattice constant)의 차이의 비로 정의된다. 그런데 격자 미스피트가 크게 되면 이는 서로 다른 격자간의 격자 상수의 차이가 큰 것을 의미한다. 이와 같은 경우 서로 다른 격자는 서로 정합(coherent) 또는 반정합(semi-coherent)을 이루지 못하고 부정합(incoherent) 계면을 가지게 된다. 이 경우 계면의 구조적 에너지 다시 말하면 계면에서의 또는 계면 물질의 탄성 에너지는 증가하게 되거나, 또는 탄성 에너지는 그대로 유지되더라도 화학적 결합 에너지가 증가하게 된다. 그 결과 이러한 계면 물질의 생성은 열역학적으로 억제된다.
- [89] 따라서 본 발명에서의 계면 물질은 주위의 기지들과 정합 또는 부정합을 이룸으로써, 이를 통해 계면에서의 구조적 에너지를 감소시킬 수 있다. 이를 통해 본 발명자가 원하는 특성 내지는 성분을 가지는 계면 및 계면 물질을 설계할 수 있게 된다.
- [90] 본 발명에 따른 복합재료의 제조방법은, 고체 상태의 제 2기지를 준비하는 단계; 상기 고체 상태의 기지 내부에 액상의 제1 기지를 함침하는 단계; 상기 제1 기지 및 제2 기지 사이에 계면이 형성되는 단계;를 포함하며, 상기 계면은 상기 계면을 구성하는 계면 물질로 이루어지며, 상기 계면 물질은 상기 제1 기지 및 상기 제2 기지와 정합(coherent) 또는 반정합(semi-coherent)을 유지하고; 상기 제1 기지 및 상기 제2 기지와 화학적으로 서로 다른 조성을 가지는 원자 층을 적어도 한층 이상 포함하며; 상기 계면에서 존재하는 조성과 벌크 상태로 존재할 때의 조성이 서로 다른 것을 특징으로 한다.
- [91] 이때, 상기 함침하는 단계는 대기압 내지 100 기압 이하의 압력으로 상기 액상의 제1 기지를 가압하는 조건으로 수행할 수 있다. 더욱 바람직하게는 상기 가압력은, 용해된 금속재료의 함침을 보다 안정적으로 수행하기 위하여, 1기압

초과 30기압 이하의 조건으로 수행할 수 있다. 이를 통해 제조된 복합 재료의 제1 기지와 제2 기지간의 젖음성(wettability)을 향상시키고 미세조직의 균일성을 확보하여, 건전한 미세조직을 가지는 복합 재료를 제조할 수 있게 된다.

[92] 또한 상기 준비하는 단계는 성형공간 내에 상기 제2 기지를 장입하는 단계를 포함할 수 있다. 더 나아가 상기 제1 기지 또는 제2 기지의 재료적 특성에 따라, 상기 준비하는 단계 이후에 성형공간을 진공 배기하는 단계를 추가로 포함할 수도 있다. 이는 분위기 내의 불순물을 제거함으로써 원하지 않는 새로운 재료의 출현을 억제하고, 그 결과 건전한 미세조직을 제조할 수 있도록 하기 위함이다.

[93] 한편, 상기 제2 기지는 분말 또는 다공체(foam) 형태인 것이 보다 바람직하다. 일반적으로 제1 기지와 제2 기지 간의 젖음성을 향상시키기 위해서는 제2 기지의 표면적이 클수록 유리하다.

[94] 다만, 제2 기지의 균일 분포 및 체적을 제어의 측면에서는 다공체인 것이 보다 유리할 수 있으나, 반드시 다공체로 한정되는 것은 아니다. 왜냐하면 다공체는 제조를 위해 추가적인 제조공정이 필요하다는 단점이 있기 때문이다. 또한 만약 제2 기지가 취성의 소재라면, 다공체의 연결된 구조로 인해 복합재의 인성/연성 저하의 문제가 발생할 수도 있다.

[95] 이에 따라 제2 기지는 분말인 것이 바람직하며, 다공체인 것이 표면적 측면에서는 보다 바람직하지만, 상기의 문제점들을 감안한다면 반드시 다공체로 한정되는 것은 아니다. 제2 기지의 표면적을 높일 수 있다면 어떠한 형상 내지는 크기도 무방하다.

[96] 만일 상기 제2 기지가 세라믹이라면, 저온 소결(예를 들면 1,400°C 이하) 공정에서 제2 기지 입자를 사전 소결(pre-sintering)함으로써 분말 또는 다공체 형태를 제조할 수 있다.

[97] 한편 사전 소결 다공체의 경우 그 형상으로 인해 강도는 약하지만, 상기 함침하는 단계에서 세라믹 입자 연결부로도 액상의 제1 기지가 함침될 수 있다. 그 결과 제조된 복합 재료는 세라믹 입자가 서로 분리되면서 균일 하게 분산된 바람직한 미세조직도 가질 수 있다.

[98] 만일 상기 제2 기지가 금속인 경우에도, 액상이나 기상에 석출하는 방법, 전해법 등을 통해 표면에 기공이 형성된 분말 또는 다공체 형태의 금속분말을 제조하는 것이 가능하다.

[99] 이와 같은 금속 분말의 경우도 함침하는 단계에서 금속 분말 표면으로 액상의 제1 기지가 함침될 수 있다. 그 결과 제조된 복합 재료는 금속 분말의 표면에 액상의 제1 기지가 함침되어 젖음성이 향상된 바람직한 미세조직을 가질 수 있다.

[100] 한편 본 발명의 복합 재료 제조 방법에서는, 가압 함침 단계 이후에 형성된 복합재료의 조직 치밀화, 잔류응력 제거, 기지조직 제어, 또는 인터페이스 두께 제어를 위한 후처리 단계를 포함할 수 있다.

[101] [실시예]

- [102] 본 발명의 일 실시예에서는 제1 기지로 Fe계 합금을, 제2 기지로 TiC의 강화제로 사용하였을 때, 우수한 계면 특성을 가질 수 있는 물질을 확인하기 위하여, 사전 작업으로 DFT(Density Function Theory) 해석을 수행하였다.
- [103] 먼저 상기 제1 기지인 Fe계 합금과 제2 기지인 TiC 강화제 사이에서 계면을 형성하는 계면물질로서, 계면에서 양 기지와 화학적 결합 에너지와 구조적 에너지 모두를 낮출 수 있는 후보군들을 조사하였다.
- [104] 도 4는 제1 기지인 체심 입방 격자(body centered cubic, bcc)의 Fe계 합금과 제2 기지인 TiC 강화제의 격자와 계면에서 정합 또는 반정합이 가능한, 다시 말하면 상기 제1 및 제2 기지의 격자 상수와 유사한 격자 상수를 가질 수 있는 전이금속탄화물들을 도시하고 있다.
- [105] 도 4에서 도시된 바와 같이 VC, MoC, WC, TaC, NbC가 제1 기지 및 제2 기지와 격자 상수가 유사한 것으로 조사되었다. 그 중에서도 VC와 MoC가 특히 바람직한데, 이는 상기 두 탄화물들은 다른 탄화물들보다도 상기 제1 기지 및 제2 기지 모두에 대해 격자 미스피트가 작기 때문이다.
- [106] 한편, 계면에 상기 탄화물로 된 계면 물질이 존재할 경우의 계면에서의 화학적 에너지 변화를 조사하고자 밀도 함수 이론(density function theory, 이하 DFT라 함)에 따른 모델링을 수행하였다. DFT에 따른 계산은 DFT framework 기반의 Vienna ab initio simulation package (VASP)과 project augmented-wave (PAW) potentials, 그리고 exchange-correlation terms의 일반화된 기울기 근사 (generalized gradient approximation)가 사용되었다.
- [107] 도 5는 DFT를 바탕으로 계산한 Mo의 첨가에 따른 계면에서의 계면에너지(화학적 결합 에너지+구조적 에너지)의 변화를 도시한 것이고, 도 6은 DFT를 바탕으로 계산한 복합 재료 내에서 Mo의 위치에 따른 계면에서의 전체 에너지 상태를 나타낸 것이다.
- [108] 도 5에서와 같이, 제1 기지인 Fe 합금과 제2 기지인 TiC 강화제가 접촉하여 존재할 경우보다 제 1기지인 Fe 합금 내에 Mo가 첨가되어 제2 기지인 TiC 강화제와 접촉하는 경우가 계면에너지가 더 낮아지는 것을 알 수 있다. 더 나아가 제1 기지에 첨가된 Mo가 확산하여 제1 기지인 Fe 합금과 제2 기지인 TiC 강화제 사이의 계면에서 MoC 조성의 계면물질을 형성하게 되면 계면에서의 계면에너지는 최소가 됨을 알 수 있다.
- [109] 한편 도 6에서의 Mo의 위치에 따른 전체 계면에너지의 변화를 살펴보면, 제1 기지인 Fe계 합금기지와 제2 기지인 TiC 강화제 계면에 Mo가 존재하게 되면, 계(system)의 에너지가 가장 낮은 것으로 확인되었다. 이는 앞서 살펴본 바와 같이, Mo의 첨가에 따라 계면에서의 격자 미스피트가 감소함에 따른 구조적 에너지의 감소에서 기인한 것으로 판단된다.
- [110] 또한 이와 같은 계면에너지 계산 결과는, 제1 기지인 Fe 합금에 첨가된 Mo가 복합화 과정에서 제1 기지인 Fe계 합금기지와 제2 기지인 TiC 강화제 계면으로 확산하려는 열역학적인 구동력이 존재하고, 그 결과 계면으로 Mo의 확산이

일어나 계면에서 MoC라는 계면 물질이 형성됨을 의미한다.

[111] 한편 복합재료의 경우, 계면에서의 또 다른 중요한 특성이 요구되는데 그것은 계면에서의 젖음성이다. 계면을 이루는 계면 물질이 비록 열역학적으로 안정하다고 하더라도, 계면 물질과 계면에서 접촉하고 있는 제1 기지 및 제2 기지와 젖음성이 나쁘면 계면에서의 계면 물질과 기지들 간의 결합력은 떨어지게 된다. 이 경우 복합재료는 계면과 기지들 사이에서 먼저 파괴가 발생하여 복합화의 효과를 가질 수 없다.

[112] 도 7은 제1 기지인 Fe 합금과 제2 기지인 TiC 강화제 사이의 계면 물질로 MoC가 존재할 때의 계면의 젖음(wetting) 상태를 DFT 방법으로 계산한 것이다. 먼저 TiC 기판 위에 MoC가 없이 Fe가 존재한다면, Fe는 낮은 젖음성으로 아일랜드(island) 형태로 존재하는 것으로 계산되었다(왼쪽 그림). 반면 TiC 기판 위에 Fe가 MoC를 가지고 존재하면, 단순히 TiC 기판 위에 Fe를 결합하는 것 보다는, TiC와 Fe 사이에 완전한 젖음(complete wetting)을 이루는 MoC 계면이 형성되는 것이 계면에너지가 음(negative)의 값을 가지는 것으로 계산되었다(오른쪽 그림). 이는 Mo가 계면에서 MoC라는 계면 물질로 존재하는 복합재료의 경우, 우수한 젖음성을 가질 것이라는 것을 의미한다.

[113] 일반적으로 Mo는 탄소와 반응하여 Mo₂C와 MoC로 대표되는 탄화물로 존재한다. 만일 상기 탄화물들이 순수한 벌크(bulk)상태로 존재한다면 도 8에서도 시한 바와 같이 Mo₂C가 MoC보다 열역학적으로 안정한 상태로 알려져 있다. 이는 Mo₂C가 MoC보다 상대적인 격자 안정도(relative lattice stability)가 더 안정함을 의미한다. 여기서 격자 안정도는 단순히 순수한 상태의 Mo, C, Mo₂C, MoC들의 자유 에너지를 계산하여 도출되는 값이다. 따라서 Mo₂C가 MoC보다 벌크 상태에서 더 안정하다는 의미는, Mo와 C로부터 Mo₂C와 MoC를 형성할 때 단순히 Mo₂C가 MoC보다 열역학적으로 더 낮은 에너지 상태임을 의미한다.

[114] 반면 본 발명의 복합재료의 계면에서는, 위에서 살펴본 바와 같이 Mo는 MoC라는 조성을 가지는 계면 물질로 존재하는 것이 안정한 것으로 나타났다. 이는 벌크 상태와는 달리 계면에서는 기지와 계면의 화학적 결합 에너지와 구조적 에너지도 격자 안정도 못지 않게 매우 중요하기 때문이다. 다시 말하면, 상대적인 격자 안정도 요인보다도 계면에서의 화학적 계면 에너지와 구조적 에너지 요인에 의해, 본 발명의 복합 재료의 계면에서는 Mo₂C가 아닌 MoC가 계면물질로 존재하는 것이다.

[115] 보다 구체적으로, 화학적 계면에너지의 계산은, 아래의 일반적인 식으로 계산된다.

$$[116] \quad \gamma = \frac{(E_{\text{TiC/Fe-Mo}} - E_{\text{TiC}} - E_{\text{MoC}} - E_{\text{Fe}})}{2A}$$

[117] 이 식에서와 같이, 화학적 계면에너지에는 계면에 형성될 물질(MoC 또는 Mo₂C)의 벌크상태에서의 형성에너지가 포함된다. 벌크 상태에서는 Mo₂C가

안정상이고 MoC는 준안정상이므로, MoC의 형성에너지는 Mo₂C의 형성에너지보다 크다. 그런데 화학적 계면에너지 계산에서는 -E_{MoC}로 포함되므로, 그 결과 Mo₂C가 아닌 MoC로 존재할 때가 화학적 계면에너지를 낮출 수 있게 된다.

[118] 이와 더불어, 만일 계면 물질의 존재로 인해 기지1과 기지2와 정합성을 가진다면, 계면에서의 탄성 에너지(구조적 에너지, γ^{st})는 작게 된다. 따라서 만일 MoC가 계면에서 제1 기지 및 제2 기지와 정합을 이룬다면, 비록 Moc가 벌크 상태에서는 그것의 격자 안정성이 취약하더라도 낮은 탄성 에너지로 인해 계면에서는 오히려 열역학적으로 안정하게 된다.

[119] 이러한 DFT 해석에 근거하여, 본 발명의 실시예에서는 제1 기지로 아래 표 1의 조성을 가지며 bcc 격자 구조의 Fe계 합금을 사용하였다.

[120] [표 1]

	C	Mn	Mo	Fe
실시예	0.2wt%	7wt%	0.5wt%	Bal.

[122] 또한, 제2 기지로는 강화제로써 TiC 분말을 사용하였으며, 상기 강화제에는 표면처리나 코팅과 같은 별도의 처리를 수행하지 않았다.

[123] 본 발명의 실시예에 따른 복합재료의 제조방법은 도 9에 도시된 방법에 따라 수행되었다.

[124] 도 9를 참조하면, 도시된 본 발명의 복합재료의 제조 방법은, 가압함침 장비내부에 제2 기지인 강화제 프리폼과 제 1기지를 이루는 금속을 장입하는 단계(S100)과, 장비 내부의 반응성 기체를 제거하는 진공매기 단계(S200)와, 제1 기지를 용해하는 단계(S300)와, 용해된 제1 기지를 가압하여 제2 기지인 강화제 프리폼 내에 함침되도록 하는 함침단계(S400)를 포함한다.

[125] 보다 구체적으로, 용해된 제1 기지인 Fe 합금을 제2 기지인 강화제 내에 균일하게 함침시키기 위하여, 우선 일축가압성형기를 이용하여 일정 압력에서 성형 및 소결하여 기공율이 35~50%인 TiC 프리폼을 제조하였다.

[126] 다음으로 상기 장비 내부에 TiC 프리폼과 상기 표 1의 Fe계 합금을 장입하였다.

[127] 이때, 제1 기지인 Fe계 합금은 용융되므로 장입 시의 형상은 잉곳(ingot), 판재(plate), 분말 등 다양한 형상의 것을 사용할 수 있다. 한편, 제1 기지인 금속기지과 제2 기지인 TiC 분말의 체적비는 강화제인 TiC가 금속기지인 Fe계 합금에 대해 30~70 부피%가 되도록 하였다.

[128] 다음으로 상기 함침 장비 내부의 기체를 제거하기 위하여, 내부를 1×10^{-2} torr 이상의 진공도로 유지하였다.

[129] 그리고, 상기 장비의 챔버를 1600°C로 가열하여 제1 기지인 Fe계 합금을 완전히 용융시켰다.

[130] 이어서, 용융된 제1 기지인 Fe계 합금이 제2 기지인 강화제 TiC에 완전하게

함침될 수 있도록 1~30기압으로 가압하는 함침 공정을 수행하였다. 이때 가압함침공정은 1~30분 수행하여, 계면반응이 충분하게 일어나서 계면물질이 형성될 수 있도록 하였다.

[131] 이와 같은 함침공정을 수행한 후, 냉각시켜 복합재료를 얻었다.

[132] **[비교예]**

[133] 또한, 본 발명의 실시예와의 비교를 위하여, 제1 기지로 Mo를 포함하지 않는 아래 표 2의 조성을 갖는 bcc 격자의 Fe계 합금을 사용하여 복합재료를 제조하였다.

[134] **[표 2]**

	C	Mn	Mo	Fe
비교예	0.2wt%	7wt%	-	Bal.

[136] 비교예의 경우, Fe계 기지합금에서 Mo를 포함하지 않는 것을 제외한 나머지 공정은 본 발명의 실시예와 동일하게 수행하여, 복합재료를 얻었다.

[137] **TEM 분석**

[138] 도 10은 본 발명의 실시예에 따라 제조된 계면물질이 형성된 Fe-TiC 복합재료의 계면을 투과전자현미경(TEM)으로 성분을 분석한 결과를 나타낸 것이다.

[139] 도 10에서 확인되는 바와 같이, Mo를 포함하는 계면 물질이 제1 기지인 Fe계 합금기지과 제2 기지인 TiC 강화재의 계면에 형성되어 있음이 확인된다(도 10의 Mo, Fe 및 Ti의 성분 분석 결과를 참고).

[140] 이에 비해 비록 도시되지는 않았지만, 비교예에 따른 Fe-TiC 복합재료의 계면에는 이와 같은 Mo를 포함하는 계면물질의 형성이 관찰되지 않았다.

[141] **APT 분석**

[142] Mo를 포함하는 계면 물질에 대해 보다 상세한 분석을 위하여 APT(Atom-Probe Tomography)로 분석하였다.

[143] 도 11a 및 도 11b는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 계면 물질이 형성된 Fe-TiC 복합재료를 APT(Atom-Probe Tomography)로 관찰한 이미지이다.

[144] 도 12는 본 발명의 일 실시형태에 따라 제조된 계면 물질이 형성된 Fe-TiC 복합재료의 계면을 APT를 사용하여 성분 별로 분석한 결과를 나타낸 것이다.

[145] 도 13은 본 발명의 일 실시형태에 따라 제조된 계면물질이 형성된 Fe-TiC 복합재료의 계면을 APT의 분석결과를 통해 모식적으로 나타낸 것이다.

[146] 도 12 및 도 13에 나타난 바와 같이, 본 발명의 실시예에 의하면, Fe계 합금과 TiC 강화재의 계면에 Mo와 C 및 N을 포함하는 계면 물질이 형성됨을 명확하게 알 수 있다.

[147] 보다 자세히 살펴보면, TiC 강화재 외곽부(도 12 기준 오른쪽)에 Mo가 풍부한(rich) 영역이 수십 nm 두께의 층으로 존재하는 것을 관찰하였다. 또한 2

wt.%(이하 %라 한다) Mo를 기준으로 농도가 같은 영역(iso-concentration) 이미지를 나타낸 도 13으로부터, 본 발명에서의 Mo를 포함하는 계면 물질은 제1 기지인 Fe 합금과 제2 기지인 강화재 TiC 사이의 계면에서 일정 영역을 형성하면서 존재함을 확인하였다.

- [148] 이와 같이 형성된 계면 및 계면을 구성하는 계면 물질은, 열역학적으로 가장 에너지가 낮은 안정된 상태일 뿐 아니라 제1 기지와 제2 기지에 포함된 성분으로 이루어져 있다. 그 결과 제1 기지와 제2 기지 사이에서 기지들과 계면에서의 결합력을 높여 복합재료의 계면특성을 향상시키고, 그로 인하여 복합재료 자체의 물성을 향상시킬 수 있다.
- [149] 도 14는 본 발명의 일 실시형태에 따라 제조된 계면 및 계면 물질의 유무에 따른 기계적 물성 변화를 DFT(Density Function Theory)로 예측한 결과를 나타낸 것이다.
- [150] 보다 구체적으로, 기계적 물성 변화를 원자수준에서 예측하기 위해, 본 발명에서는 2축 인장을 가하여 그에 따른 탄성에너지 증가를 계산함으로써 응력-변위 관계를 예측하였다.
- [151] 본 발명에서 비교예에 해당하는, 제1 기지인 Fe 합금에 Mo를 첨가하지 않은, Fe/TiC 복합재료의 경우 대략 2.4% 정도의 변위까지 2축 인장 탄성변형을 한 후 그 이상의 변위에서는 소성변형을 하는 것으로 계산되었다.
- [152] 반면 본 발명에서 실시예에 해당하는, 제1 기지인 Fe 합금에 Mo를 첨가한, Fe-Mo/TiC 복합재료의 경우에는 대략 3% 정도의 변위까지 탄성변형을 유지하는 것으로 계산되었다.
- [153] 이는 Mo를 첨가한 본 발명의 실시예가 Mo를 첨가하지 않은 비교예보다 강도가 증가하는 것을 예측하는 것이다.
- [154] 본 발명에서의 상기 계산 결과는 실제 실험결과와도 잘 일치한다.
- [155] 도 15는 복합재료가 아닌 일반적인 강재, 본 발명에서의 비교예인 제1 기지에 Mo가 포함되지 않으면서 제2 기지로 TiC 강화재를 사용한 복합재료, 그리고 본 발명에서의 실시예인 제1 기지에 Mo가 포함되고 제2 기지로 TiC 강화재를 사용한 복합재료의 상온(25°C)과 고온(700°C)의 인장실험 결과를 나타낸다.
- [156] 도 15에서 도시된 바와 같이 상온에서는 계면에서의 취약성으로 인해 본 발명의 비교예가 가장 낮은 항복강도를 보인다. 반면, 본 발명의 실시예는, 에너지적으로 안정되고 계면에서의 우수한 젖음성을 가지는 계면물질과 더불어 제2 기지인 TiC의 강화효과로 인해, 가장 높은 항복강도를 가지는 것으로 나타났다. 또한 본 발명의 실시예는 고온에서도 상기의 효과를 그대로 유지하고, 그로 인하여 고온에서도 가장 우수한 항복강도를 가지는 것으로 측정되었다.
- [157] 도 16은 복합재료가 아닌 일반적인 강재와 본 발명에서의 실시예인 제1 기지에 Mo가 포함되고 제2 기지로 TiC 강화재를 사용한 복합재료의 고온 압축강도를 비교한 그래프이다.
- [158] 도 16에서 도시한 바와 같이 본 발명의 실시예의 복합재료는 측정된 전체 고온

범위(600~1050°C)에서 일반적인 강재 대비 약 3배 이상의 우수한 고온강도를 가지는 것으로 조사되었다.

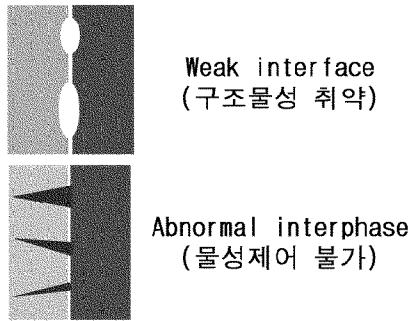
- [159] 도 17은 대표적인 고온용 초합금인 니켈 기지 초합금(RENE 95)와 본 발명에서의 실시예인 제1 기지에 Mo가 포함되고 제2 기지로 TiC 강화재를 사용한 복합재료의 고온 압축 실험 결과를 도시한 것이다.
- [160] 도 17로부터, 본 발명에서의 복합재료는 고온에서도 우수한 고온강도를 유지함을 알 수 있다. 이는 본 발명에서의 계면 및 계면 물질을 포함하는 복합재료가 고온에서도 그 계면 물질이 안정적으로 유지되어 우수한 계면결합력을 가질 수 있기 때문에, 그 결과 본 발명의 복합재료는 고온 기계적 강도를 확보할 수 있게 된다.
- [161] 도 18은 본 발명에서의 실시예인 제1 기지에 Mo가 포함되고 제2 기지로 TiC 강화재를 사용한 복합재료의 상온 및 고온(700°C)에서의 파단면을 도시한다.
- [162] 도 18을 살펴보면, 모든 크랙이 계면이 아닌 제2 기지인 TiC 강화재를 관통한 것을 알 수 있다.
- [163] 통상적으로 복합재료의 파괴는, 취성(brittle) 특성을 가지는 강화재가 아닌, 기지와 강화재 사이에 존재하는 가장 취약한 영역인 계면을 따라 발생한다. 이는 연성인 기지는 변형을 흡수하더라도 기지와 강화재 사이의 계면에서 응력이 집중되고, 집중된 응력을 계면에서 강화재로 전달하기 전에 계면에서 파괴가 먼저 시작되기 때문이다.
- [164] 그러나 본 발명의 복합재료는 높은 결합력과 낮은 구조적 에너지에서 기인한 열역학적 안정성과 또한 우수한 젖음성을 확보한 계면 및 계면 물질로 이루어져 있다. 이에 따라, 계면분리를 통해 파괴가 일어나는 다른 복합재료들과 달리, 시편에 가해진 하중으로 계면에 응력집중에 의한 계면분리 내지는 변형없이 계면으로부터 강화재로 하중이 전달되어 강화재가 하중을 지탱함으로써 높은 강도를 유지할 수 있게 된다. 그리고 최종파괴 과정에서는 가장 취성 특성을 가지는 강화재가 더 이상의 변형을 극복하지 못하게 되어, 파괴 크랙이 계면이 아닌 강화재의 cleavage 면을 따라 관통하는 특성을 보인다.
- [165] 이상과 같이 본 발명에 대해서 예시한 도면을 참조로 하여 설명하였으나, 본 명세서에 개시된 실시예와 도면에 의해 본 발명이 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 기술사상의 범위 내에서 통상의 기술자에 의해 다양한 변형이 이루어질 수 있음은 자명하다.
- [166] 아울러 앞서 본 발명의 실시예를 설명하면서 본 발명의 구성에 따른 작용 효과를 명시적으로 기재하여 설명하지 않았을 지라도, 해당 구성에 의해 예측 가능한 효과 또한 인정되어야 함은 당연하다.

청구범위

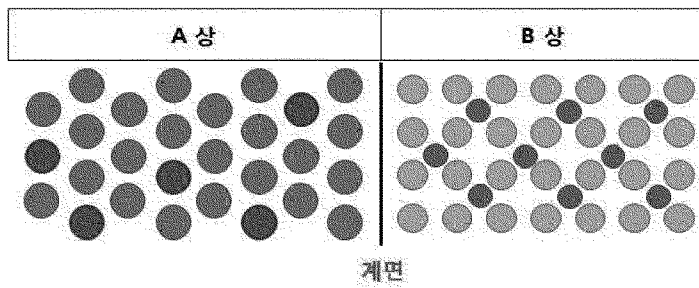
- [청구항 1] 제1 기지와;
상기 제1 기지와 계면을 경계로 하여 구분되는 제2 기지;를 포함하고,
상기 계면은 상기 계면을 구성하는 계면 물질로 이루어지며,
상기 계면 물질은 상기 제1 기지 및 상기 제2 기지와 정합(coherent) 또는
반정합(semi-coherent)을 유지하고; 상기 제1 기지 및 상기 제2 기지와
화학적으로 서로 다른 조성을 가지는 원자 층을 적어도 한층 이상
포함하며; 상기 계면에서 존재하는 조성과 벌크 상태로 존재할 때의
조성이 서로 다른 것을 특징으로 하는 복합 재료.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 제1 기지와 상기 제2 기지의 탄성 계수(elastic modulus)는 서로 다른
것을 특징으로 하는 복합 재료.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 제1 기지와 상기 제2 기지의 연신율(elongation)은 서로 다른 것을
특징으로 하는 복합 재료.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 제1 기지와 상기 제2 기지의 전자기 특성이 서로 다른 것을 특징으로
하는 복합 재료.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 제1 기지는 금속인 것을 특징으로 하는 복합 재료.
- [청구항 6] 제5항에 있어서,
상기 제1 기지는 Fe계 합금을 포함하는 것을 특징으로 하는 복합 재료.
- [청구항 7] 제6항에 있어서,
상기 제1 기지는 몰리브덴(Mo)을 포함하는 것을 특징으로 하는 복합
재료.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 제1 기지는 세라믹인 것을 특징으로 하는 복합 재료.
- [청구항 9] 제1항에 있어서,
상기 제2 기지는 세라믹인 것을 특징으로 하는 복합 재료.
- [청구항 10] 제9항에 있어서,
상기 제2 기지는 TiC, VC, WC, TaC, NbC 들 중 어느 하나 이상을
포함하는 것을 특징으로 하는 복합 재료.
- [청구항 11] 제1항에 있어서,
상기 계면 물질은 상기 제1 기지 또는 제2 기지와 동일한 브라베이스
격자(Bravais lattice)를 가지는 것을 특징으로 하는 복합재료.
- [청구항 12] 제11항에 있어서,
상기 계면 물질은 상기 제1 기지 또는 제2 기지와 전율 고용체(complete

- solid solution)을 형성하는 것을 특징으로 하는 복합재료.
- [청구항 13] 제12항에 있어서,
상기 계면 물질은 상기 제1 기지 및 제2 기지와 다른 조성을 가지는 것을
특징으로 하는 복합재료.
- [청구항 14] 제1항에 있어서,
상기 계면과 상기 제1 기지 및 제2 기지의 격자 미스피트(lattice misfit)은
10% 이하인 것을 특징으로 하는 복합재료.
- [청구항 15] 고체 상태의 제 2기지를 준비하는 단계;
상기 고체 상태의 기지 내부에 액상의 제1 기지를 함침하는 단계;
상기 제1 기지 및 제2 기지 사이에 계면이 형성되는 단계;를 포함하며,
상기 계면은 상기 계면을 구성하는 계면 물질로 이루어지며,
상기 계면 물질은 상기 제1 기지 및 상기 제2 기지와 정합(coherent) 또는
반정합(semi-coherent)을 유지하고; 상기 제1 기지 및 상기 제2 기지와
화학적으로 서로 다른 조성을 가지는 원자 층을 적어도 한층 이상
포함하며; 상기 계면에서 존재하는 조성과 벌크 상태로 존재할 때의
조성이 서로 다른 것을 특징으로 하는 복합 재료의 제조 방법.
- [청구항 16] 제15항에 있어서,
상기 함침하는 단계는 대기압 내지 100 기압 이하의 압력으로 상기
액상의 제1 기지를 가압하는 단계인 것을 특징으로 하는 복합 재료의
제조 방법.
- [청구항 17] 제15항에 있어서,
상기 준비하는 단계는 성형공간 내에 제2 기지를 장입하는 단계를
포함하는 것을 특징으로 하는 복합 재료의 제조 방법.
- [청구항 18] 제15항에 있어서,
상기 제2 기지는 분말 또는 다공체(foam) 형태인 것을 특징으로 하는 복합
재료의 제조 방법.
- [청구항 19] 제15항에 있어서,
상기 함침하는 단계 이후에 조직 치밀화, 잔류 응력 제거 또는 기지 조직
제어를 위한 후처리 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 복합
재료의 제조 방법.

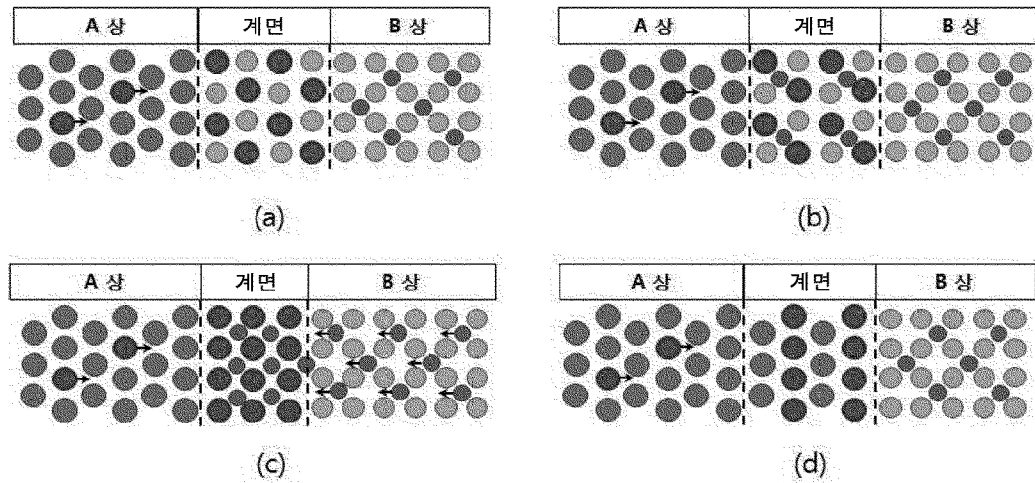
[도1]



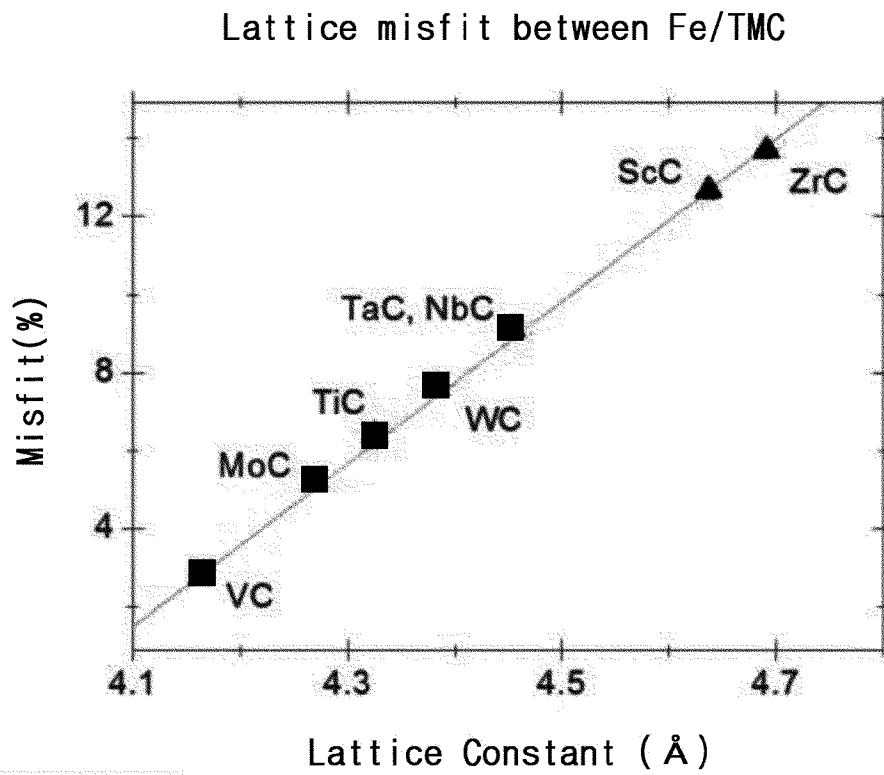
[도2]



[도3]



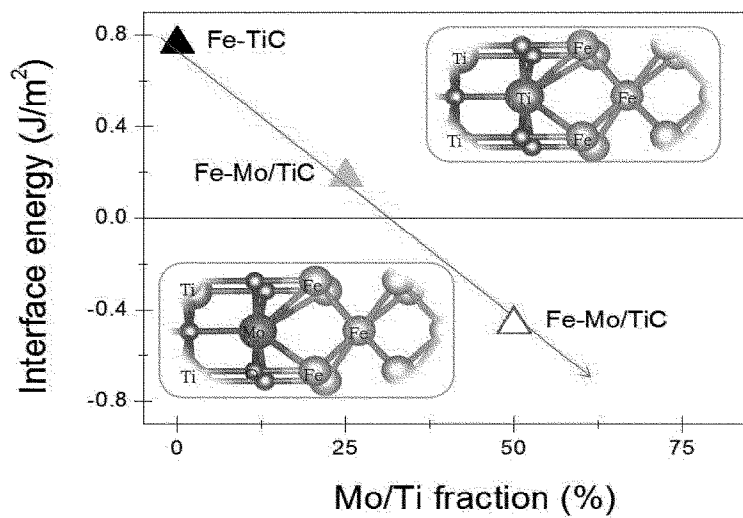
[도4]



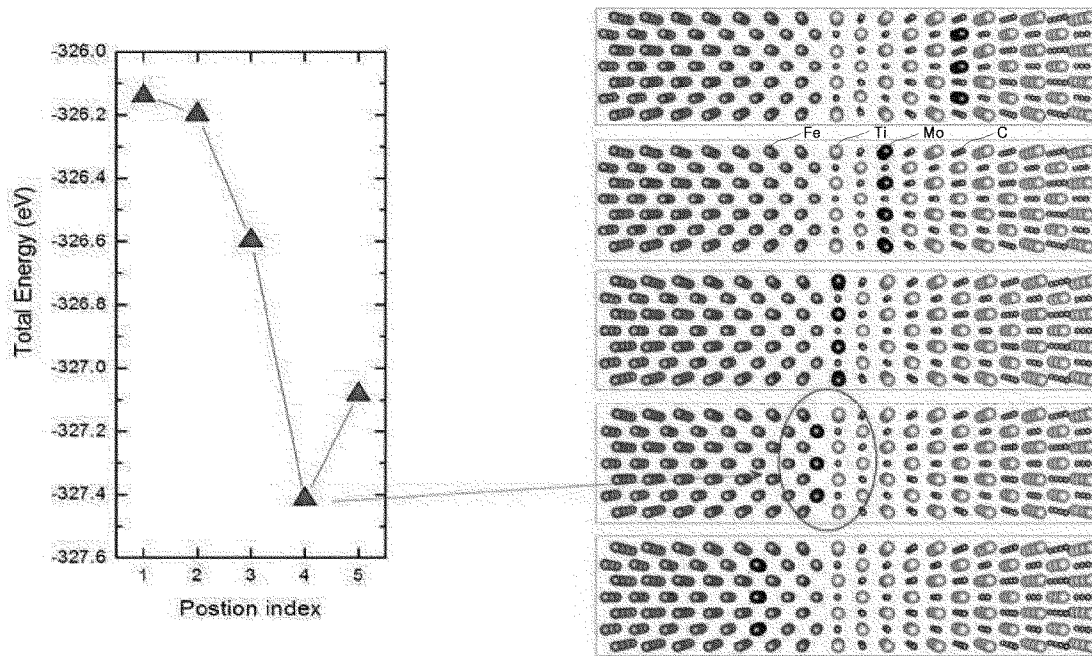
$$\delta = \frac{a_{MC} - \sqrt{2}a_{Fe}}{a_{MC}}$$

$$a_{Fe} = 2.87\text{\AA}$$

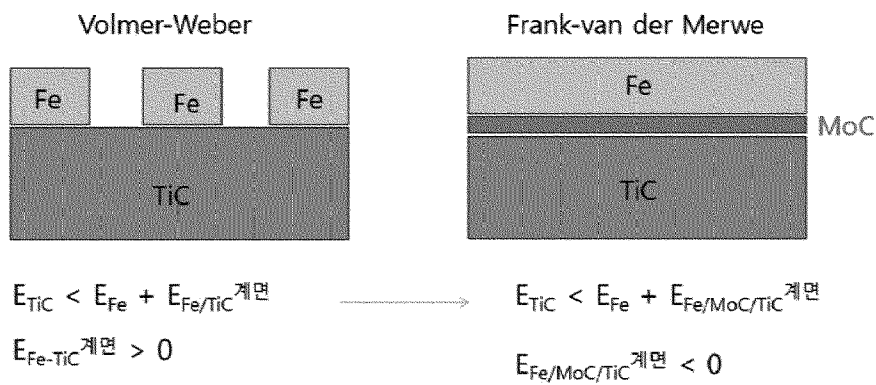
[도5]



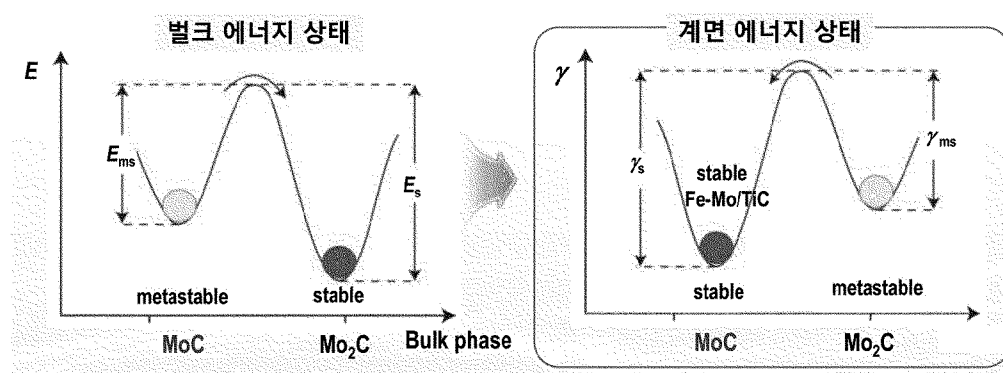
[도6]



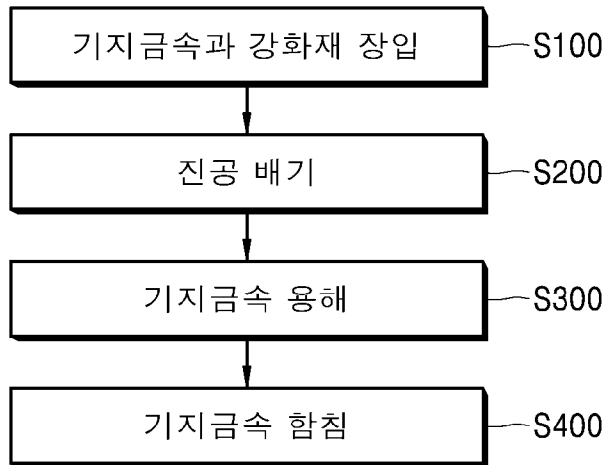
[도7]



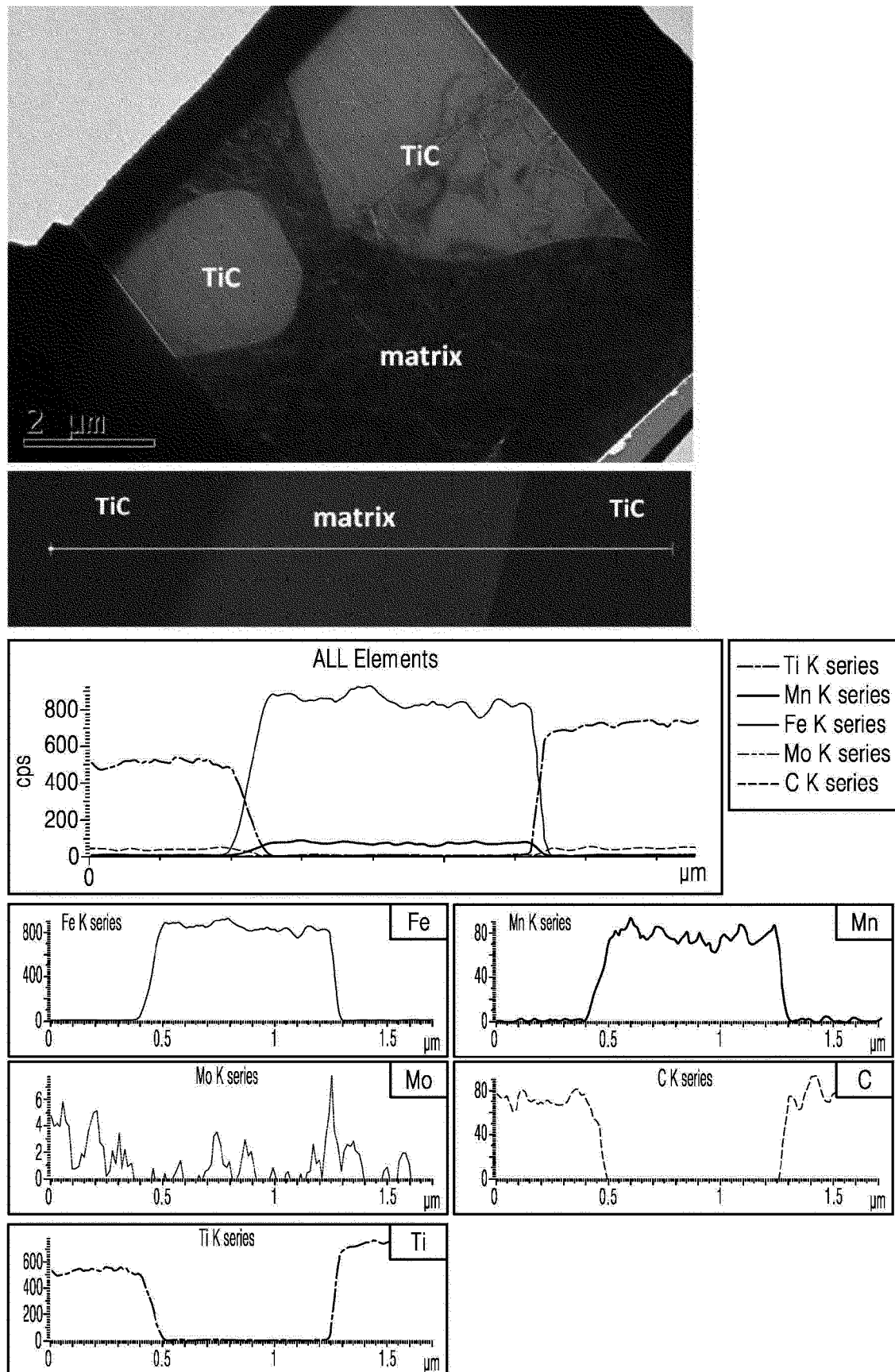
[도8]



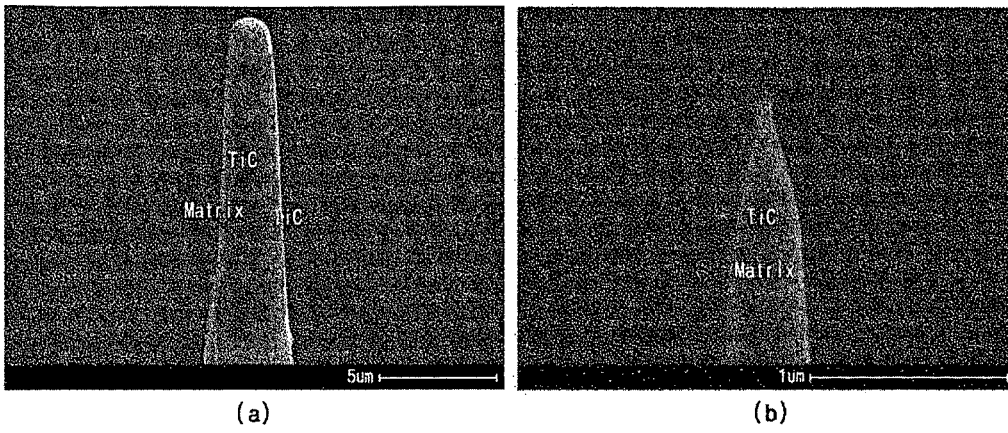
[도9]



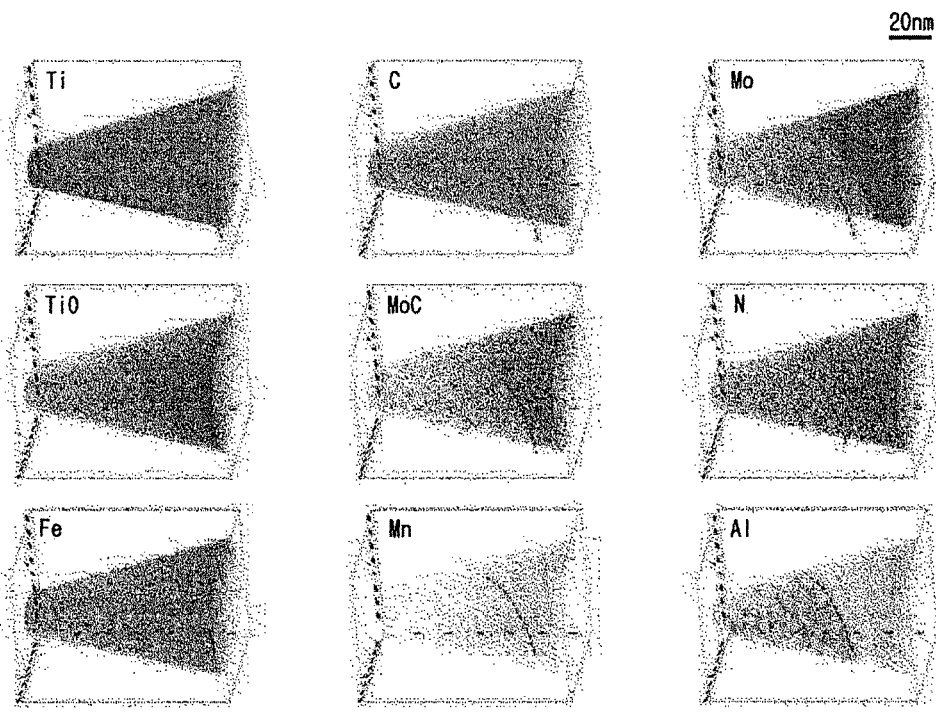
[도 10]



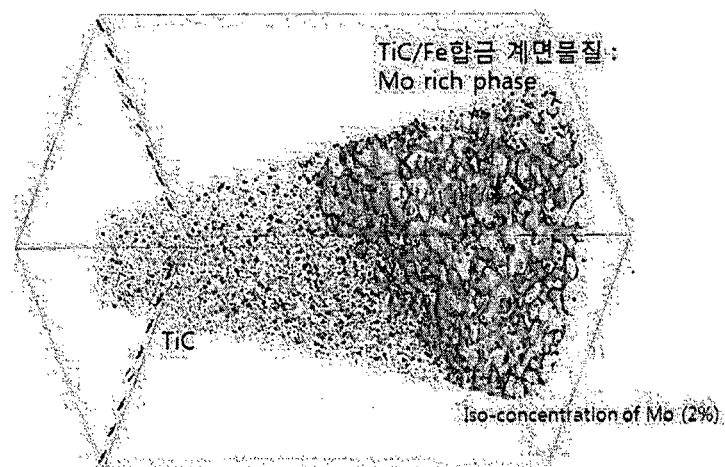
【도 11】



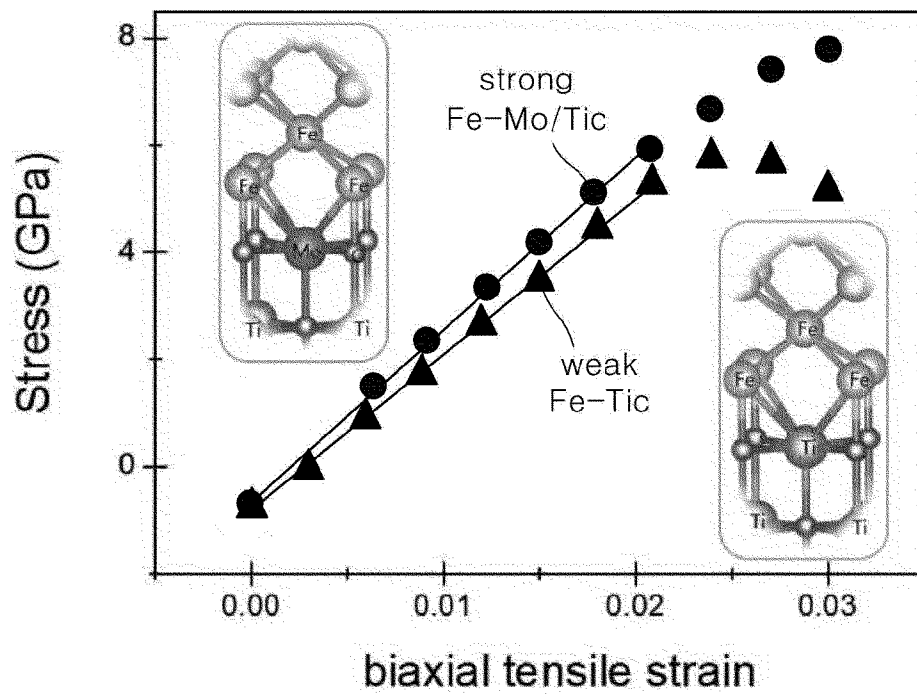
【도 12】



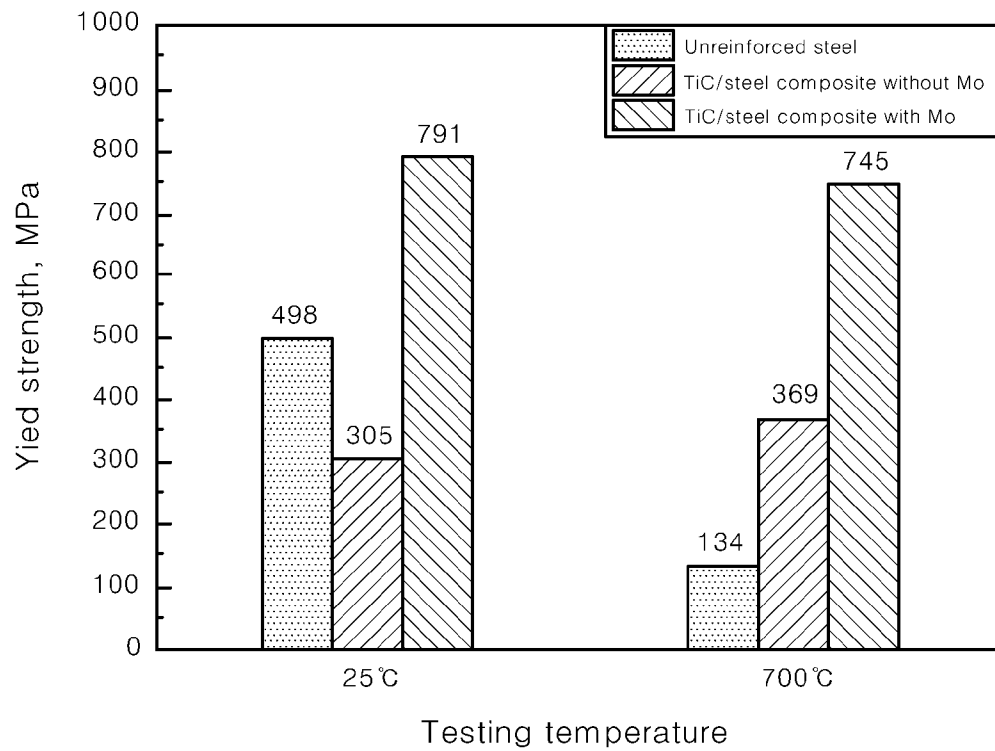
【도 13】



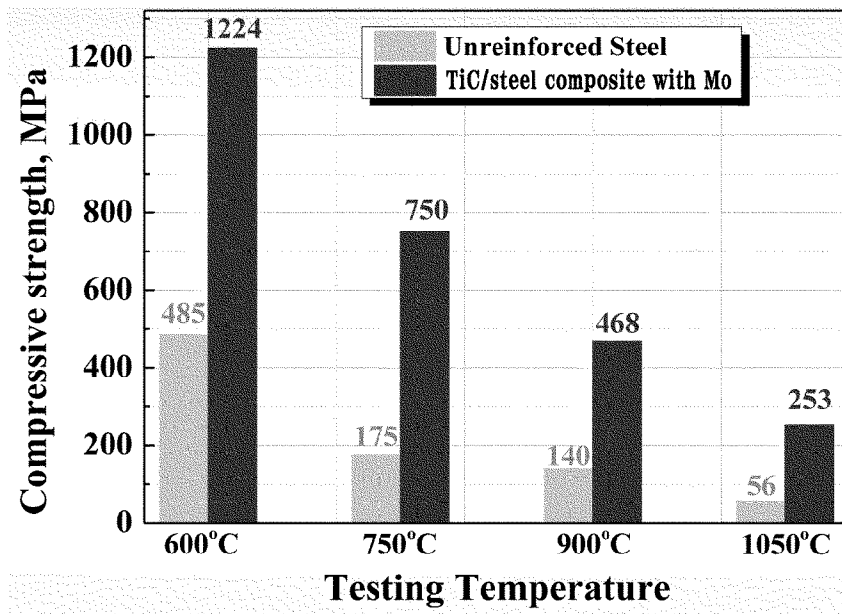
[도14]



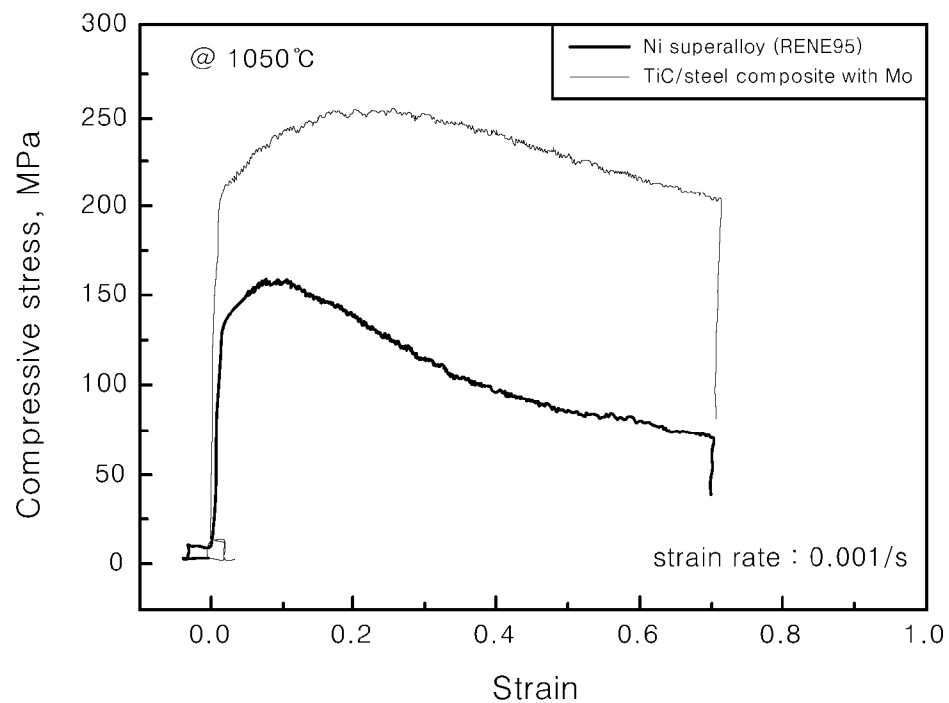
[도15]



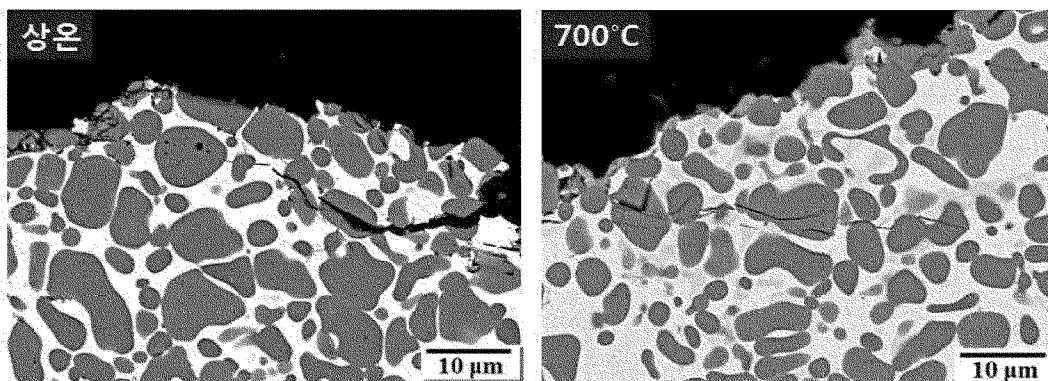
[도16]



[도17]



[도18]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2018/007683**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER***C22C 29/02(2006.01)i, C22C 1/00(2006.01)i, C22C 1/10(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 29/02; B22D 19/00; B22F 3/02; C22C 1/10; C22C 29/00; C23C 24/08; H01L 33/64; C22C 1/00

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: first base, second base, interface, coherent, composite material, ceramic, metal, molybdenum

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-1191806 B1 (KOREA INSTITUTE OF MACHINERY & MATERIALS) 16 October 2012 See paragraphs [0001], [0022]-[0055]; and figure 1.	1-19
Y	KR 10-2001-0061111 A (POSTECH FOUNDATION) 07 July 2001 See page 3, lines 13-17; table 1; claims 1-2; and figures 1-3.	1-19
A	KR 10-2014-0000730 A (KOREA INSTITUTE OF MACHINERY & MATERIALS) 06 January 2014 See paragraphs [0019]-[0036]; and figure 2.	1-19
A	KR 10-1505372 B1 (DAE WHA ALLOYTECH CO., LTD. et al.) 23 March 2015 See paragraphs [0030]-[0068]; and figure 1.	1-19
A	JP 2000-336438 A (KUBOTA CORP.) 05 December 2000 See paragraphs [0005]-[0027]; and figure 1.	1-19



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

22 OCTOBER 2018 (22.10.2018)

Date of mailing of the international search report

23 OCTOBER 2018 (23.10.2018)

Name and mailing address of the ISA/KR



Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsu-ro, Seo-gu,
Daejeon, 35208, 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/KR2018/007683

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-1191806 B1	16/10/2012	US 2013-0213629 A1 US 2015-0079374 A1 US 8920707 B2 US 9611415 B2	22/08/2013 19/03/2015 30/12/2014 04/04/2017
KR 10-2001-0061111 A	07/07/2001	KR 10-0312749 B1	14/11/2001
KR 10-2014-0000730 A	06/01/2014	KR 10-1353910 B1	27/01/2014
KR 10-1505372 B1	23/03/2015	WO 2016-010226 A1	21/01/2016
JP 2000-336438 A	05/12/2000	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C22C 29/02(2006.01)i, C22C 1/00(2006.01)i, C22C 1/10(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C22C 29/02; B22D 19/00; B22F 3/02; C22C 1/10; C22C 29/00; C23C 24/08; H01L 33/64; C22C 1/00

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: 제1 기지, 제2 기지, 계면, 정합, 복합 재료, 세라믹, 금속, 몰리브덴

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-1191806 B1 (한국기계연구원) 2012.10.16 단락 [0001], [0022]-[0055]; 및 도면 1 참조.	1-19
Y	KR 10-2001-0061111 A (학교법인 포항공과대학교) 2001.07.07 페이지 3, 라인 13-17; 표 1; 청구항 1-2; 및 도면 1-3 참조.	1-19
A	KR 10-2014-0000730 A (한국기계연구원) 2014.01.06 단락 [0019]-[0036]; 및 도면 2 참조.	1-19
A	KR 10-1505372 B1 (주식회사 대화알로이테크 등) 2015.03.23 단락 [0030]-[0068]; 및 도면 1 참조.	1-19
A	JP 2000-336438 A (KUBOTA CORP.) 2000.12.05 단락 [0005]-[0027]; 및 도면 1 참조.	1-19

☐ 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

2018년 10월 22일 (22.10.2018)

국제조사보고서 발송일

2018년 10월 23일 (23.10.2018)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

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

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

김진호

전화번호 +82-42-481-8699



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-1191806 B1	2012/10/16	US 2013-0213629 A1 US 2015-0079374 A1 US 8920707 B2 US 9611415 B2	2013/08/22 2015/03/19 2014/12/30 2017/04/04
KR 10-2001-0061111 A	2001/07/07	KR 10-0312749 B1	2001/11/14
KR 10-2014-0000730 A	2014/01/06	KR 10-1353910 B1	2014/01/27
KR 10-1505372 B1	2015/03/23	WO 2016-010226 A1	2016/01/21
JP 2000-336438 A	2000/12/05	없음	