(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2020 년 1 월 16 일 (16.01.2020)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2020/013632 A1

(51) 국제특허분류:
B22F 3/10 (2006.01) *C22C 1/04* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2019/008571

(22) 국제출원일: 2019 년 7 월 11 일 (11.07.2019)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10201805971S 2018 년 7 월 11 일 (11.07.2018) SG

(71) 출원인: 아토메탈테크 유한회사 (**ATTOMETAL TECH PTE LED.**) [SG/KR]; 10038 경기도 김포시 통진읍 가현로4번길 36, Gyeonggi-do (KR).

(72) 발명자: 김충년폴 (**KIM, Choong Nyun Paul**); 07793 서울시 강서구 마곡동로 110, Seoul (KR).

(74) 대리인: 특허법인 태웅 (**TW INTERNATIONAL PATENT AND LAWFIRM**); 06749 서울시 서초구 강남대로 221, 2층, 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, KR, 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, 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.

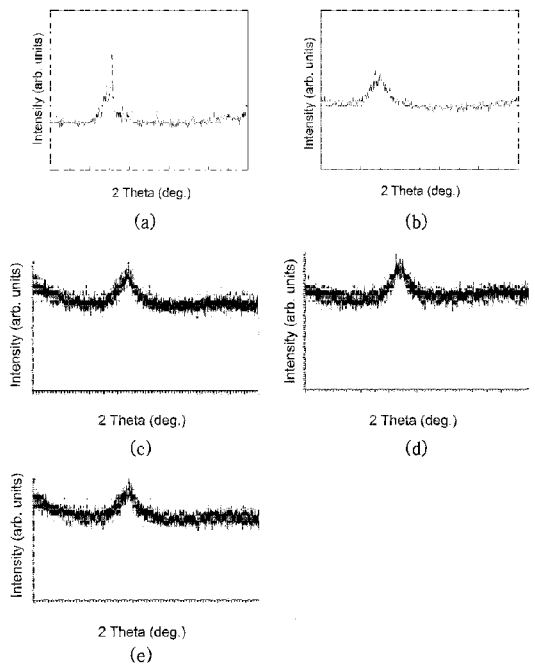
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, 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))

(54) Title: IRON-BASED ALLOY POWDER AND MOLDED ARTICLE USING SAME

(54) 발명의 명칭: 철계 합금분말, 이를 이용한 성형품

[도1]



(57) Abstract: Disclosed are an iron-based alloy composition and an iron-based amorphous alloy powder which maintain a high purity amorphous structure even after being coated by means of a spraying method or the like as well as having improved various physical properties. The iron-based amorphous alloy powder is an alloy composition comprising iron, chromium, and molybdenum, wherein the content of chromium is 25.4-55.3 parts by weight and the content of molybdenum is 35.6-84.2 parts by weight, with respect to 100 parts by weight of iron, and further comprising at least one selected from carbon and boron.

(57) 요약서: 용사 방식 등에 의한 코팅이 수행된 이후에도 순도높은 비정질의 구조를 유지할 뿐만 아니라, 다양한 물성이 개선된 철계 합금용 조성물 및 철계 비정질 합금분말이 개시된다. 상기 철계 비정질 합금분말은 철, 크롬, 몰리브데늄을 포함하는 합금용 조성물로서, 상기 철 100 중량부에 대해서, 상기 크롬 함량은 25.4 내지 55.3 중량부 및 상기 몰리브데늄 함량은 35.6 내지 84.2 중량부로 포함하고 탄소와 붕소에서 선택된 적어도 1종 이상을 더 포함한다.

WO 2020/013632 A1

명세서

발명의 명칭: 철계 합금분말, 이를 이용한 성형품

기술분야

[1] 본 발명은 철계 합금분말에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는, 비정질 형성능이 높은 철계 합금분말 및 이를 이용한 성형품에 관한 것이다.

[2]

배경기술

[3] 비정질상 합금은 원자 구조가 결정이 아니라 무질서한 혼돈된 구조의 합금으로서, 화학적, 전기적 및 기계적 성질이 우수하다. 비정질상은 용융스피닝 공정이나 아토마이징 공정 등으로 분말, 리본, 와이어, 파우더, 호일(Foil), 섬유상으로 만들어지고 있다.

[4] 비정질상 합금재료를 제조하기 위해서는 2가지 조건이 충족되어야 하는데, 비정질형성능이 큰 합금조성이 필요하고, 용융된 합금의 급격한 냉각속도가 필요하다. 즉, 용용된 합금재료의 급격한 냉각이 필요하며, 냉각이 급격히 이루어지더라도 조성자체의 비정질 형성능이 낮은 경우 비정질상으로 형성되지 않는 경우가 많다.

[5] 나아가 비정질상의 합금재료를 만든 경우에도 그 용융제품은 비정질상으로 형성하기 힘들어 그 적용에 많은 제한이 있다. 즉, 비정질상으로 제조된 합금재료를 고온으로 용융시킨 후 다시 응융제품로 제조하는 경우 그 용사코팅물은 다시 결정화된 재료가 되는 문제점이 발생한다.

[6] 예를 들어, 합금분말은 아토마이징법(atomizing)에 의해서 제조될 수 있는데, 이때 비정질상으로 만들기 위하여 통상의 아토마이징 온도보다 급격한 냉각속도의 조건을 충족시켜야 하는 어려움이 있다. 또한, 비정질로 만든 합금분말로 응용제품, 예컨대 비정질 합금분말로 용사에 의해 코팅체를 형성하는 경우 합금분말이 용융된 후 전술한 아토마이징 때와 같은 급격한 냉각조건을 만족하지 못하므로 비결정화가 아닌 결정화가 이루어짐으로써 비결정질이 가지는 특성을 살린 응용제품을 제조하기 어렵게 된다. 이 경우 용용제품의 코팅 밀도가 우수하지 못하고, 내부식 용도로 사용할 경우 이물질이 침투하는 문제점을 가지게 된다.

[7] [선행기술문헌]

[8] [특허문헌]

[9] 미국 등록특허 제5,288,344호

[10] 미국 등록특허 제5,368,659호

[11]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[12] 본 발명의 일측면에 따른 목적은 비정질 형성능이 높은 철계 합금 조성물을 제공하는 것이다.

[13] 본 발명의 일측면에 따른 목적은 높은 비정질상 비율을 가지는 철계 합금 분말을 제공하는 것이다.

[14] 본 발명의 일측면에 따른 목적은 성형체를 제조하더라도 제조된 성형체 내에서의 높은 비정질상을 유지하는 비정질 철계 합금분말을 제공하는 것이다.

[15] 본 발명의 일측면에 따른 목적은 성형체 제조시 낮은 냉각속도에서도 제조된 성형체 내에서의 높은 비정질상을 유지하는 비정질 철계 합금분말을 제공하는 것이다.

[16]

과제 해결 수단

[17] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은,

[18] 철, 크롬, 몰리브데늄을 포함하는 합금용 조성물로서,

[19] 상기 철 100 중량부에 대해서,

[20] 상기 크롬 함량은 25.4 내지 55.3 중량부, 및

[21] 상기 몰리브데늄 함량은 35.6 내지 84.2 중량부로 포함하고,

[22] 탄소와 붕소에서 선택된 적어도 1종 이상을 더 포함하는 철계 합금용 조성물을 제공한다.

[23]

[24] 또한, 본 발명은,

[25] 철, 크롬, 몰리브데늄을 포함하는 철계 비정질 합금분말로서,

[26] 상기 철 100 중량부에 대해서,

[27] 상기 크롬 함량은 25.4 내지 55.3 중량부, 및

[28] 상기 몰리브데늄 함량은 35.6 내지 84.2 중량부로 포함하고,

[29] 탄소와 붕소에서 선택된 적어도 1종 이상을 더 포함하는 철계 비정질 합금분말을 제공한다.

[30]

[31] 또한, 본 발명은,

[32] 철, 크롬, 몰리브데늄을 포함하고, 탄소와 붕소에서 선택된 적어도 1종 이상을 더 포함하는 합금용 조성물을 용융한 후 용융점에서 유리전이온도까지 10^1 내지 10^4 (degree/sec)의 냉각속도로 냉각하여 형성하는 합금분말 내의 비정질상의 비율(a)과 상기 합금분말을 다시 재용융시킨 후 용융점에서 유리전이온도까지 10^1 내지 10^4 (degree/sec)의 냉각속도로 제조된 합금 내의 비정질상의 비율(b)이 $0.9 \leq b/a \leq 1$을 만족하는 철계 비정질 합금분말을 제공한다.

[33]

[34] 또한, 본 발명은,

[35] 전술한 합금분말을 재료로 3D 프린팅한 성형체로서,

[36] 상기 성형체 내의 합금의 비정질상의 비율이 90 내지 100%인 철계 합금 성형체를 제공한다.

[37]

[38] 또한, 본 발명은,

[39] 전술한 합금분말을 재료로 하여 소결한 성형체로서,

[40] 상기 성형체 내에는 보라이드, 카바이드가 각각 단독 또는 보라이드와 카바이드가 모두 포함되며, 상기 보라이드, 카바이드의 총량은 상기 철 100 중량부에 대해서, 3 내지 8 중량부로 포함되는 성형체를 제공한다.

[41]

발명의 효과

[42] 본 발명의 실시예들에 따른 철계 합금의 조성은 높은 비정질 형성능을 가지고 있어서, 비정질상의 비율이 높은 철계 비정질 합금 분말을 제조할 수 있다.

[43] 또한 본 발명의 실시예들에 따른 철계 비정질 합금으로 성형체를 형성하는 경우, 철계 비정질 합금이 고온에 노출되어 용융 또는 부분 용융되더라도 재냉각시 낮은 냉각속도 조건에서도 결정화가 진행되지 않고 높은 비정질상을 유지하여 제조되는 성형체 내에서의 높은 비정질상을 유지할 수 있다.

[44] 따라서, 용사코팅, 3D 프린팅 및 야금 등의 다양한 공정으로 성형체를 제조하더라도 높은 비정질상의 유지가 가능하여, 성형체의 밀도, 강도, 내마모성, 내마찰성 및 내식성 등의 물성이 우수하다는 장점이 있다.

[45]

도면의 간단한 설명

[46] 도 1은 본 발명에 따른 철계 비정질 합금분말의 XRD 그래프로서, (a)~(e)는 각각 실시예 1, 3, 6, 7, 8의 철계 비정질 합금분말에 대한 그래프이다.

[47] 도 2는 비교예에 따른 철계 합금분말의 XRD 그래프로서, (a)~(c)는 비교예 1, 5, 7의 철계 합금분말에 대한 그래프이다.

[48] 도 3은 본 발명의 실시예 7에 따른 철계 비정질 합금분말(a)과 그 단면(b), 그리고 비교예 7에 따른 철계 합금분말(c) 및 그 단면(d)을 SEM 분석한 사진이다.

[49] 도 4는 본 발명에 따른 코팅물 시편의 XRD 그래프로서, (a)~(e)는 각각 실시예 1, 3, 6, 7, 8의 철계 비정질 합금분말을 적용한 코팅물 실시예 9, 11, 14, 15, 16 시편의 XRD 그래프이다.

[50] 도 5는 비교예의 코팅물 시편 XRD 그래프로서, (a)~(c)는 각각 비교예 1, 5, 7의 철계 합금분말을 적용한 코팅물 비교예 8, 12, 14 시편의 XRD 그래프이다.

[51] 도 6은 본 발명에 따른 철계 비정질 합금분말을 이용한 용사 코팅물과 비교예의 합금분말을 이용한 용사 코팅물의 표면 이미지로서, (a)~(c)는 각각 실시예 1, 7, 8의 비정질 합금분말을 이용한 용사 코팅물의 표면 이미지이고, (d)~(g)는 각각 비교예 1, 3, 5, 7의 합금분말을 이용한 용사 코팅물의 표면 이미지이다.

[52] 도 7은 본 발명에 따른 실시예 1, 3, 6, 8의 철계 비정질 합금분말을 이용한 용사

코팅물 시편의 단면을 광학 현미경으로 관찰한 이미지(배율 200배)로서, (a)~(d)는 각각 실시예 9, 11, 14, 16 시편의 단면을 관찰한 이미지이다.

[53] 도 8은 비교예 1, 4, 7의 합금분말을 이용한 용사 코팅물 시편의 단면을 광학 현미경으로 관찰한 이미지(배율 200배)로서, (a)~(c)는 각각 비교예 8, 11, 14 시편의 단면을 관찰한 이미지이다.

[54] 도 9는 본 발명에 따른 실시예 2, 4, 7의 철계 비정질 합금분말을 이용한 용사 코팅물 시편의 비부식/부식된 단면을 광학 현미경으로 관찰한 이미지(배율 200배)로서, (a)~(c)는 각각 실시예 10, 12, 15 시편의 관찰 이미지이다.

[55] 도 10은 비교예 2, 4, 6의 합금분말을 이용한 용사 코팅물 시편의 비부식/부식된 단면을 광학 현미경으로 관찰한 이미지(배율 200배)로서, (a)~(c)는 각각 비교예 8, 11, 13 시편의 관찰 이미지이다.

[56] 도 11은 본 발명의 실시예 1, 6, 7의 철계 비정질 합금분말의 코팅물인 실시예 9, 14, 15의 시편과 비교예 1, 3, 5의 합금분말의 코팅물 시편인 비교예 8, 10, 12의 마찰력 측정결과를 대비한 그래프이다.

[57] 도 12는 본 발명의 실시예 7에 따른 철계 비정질 합금분말을 이용한 플라즈마 코팅물 시편(a), HVOF 코팅물 시편(b), VPS 코팅물 시편(c)의 단면을 광학 현미경으로 관찰한 이미지이다.

[58] 도 13은 본 발명의 실시예 7에 따른 철계 비정질 합금분말을 이용한 플라즈마 코팅물 시편(a), HVOF 코팅물 시편(b), VPS 코팅물 시편(c)의 XRD 그래프이다.

[59] 도 14는 본 발명의 실시예 7에 따른 철계 비정질 합금분말을 이용한 HVOF 코팅물 시편에 대한 TEM 분석 이미지와 일부 SAED 패턴 확대도를 나타내는 도면이다.

[60] 도 15는 비교예 7에 따른 철계 비정질 합금분말을 이용한 HVOF 코팅물 시편에 대한 TEM 분석 이미지와 일부 SAED 패턴 확대도를 나타내는 도면이다.

[61] 도 16은 본 발명의 실시예 7에 따른 철계 비정질 합금분말을 이용한 MIM 제품 사진과 3D 프린팅 제품 사진으로서, (a)는 MIM으로 복잡한 형상으로 제작한 제품 사진이고, (b)는 3D 프린팅을 사용하여 제작한 제품 사진, (c)는 3D 프린팅을 사용하여 입체 조각상을 제작한 제품 사진이다.

[62] 도 17은 본 발명의 실시예 7에 따른 철계 비정질 합금분말을 이용하여 3D 프린팅으로 냉각 속도를 달리하여 총 4종의 $1cm^3$ 큐브를 제조한 제품 사진과 제조된 각 큐브의 XRD 그래프이다.

[63]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[64] 이하, 본 발명의 실시예들을 상세히 설명한다.

[65] 본 명세서에서 비정질이란 통상의 비결정질, 비정질상으로도 사용되는 고체 내 결정이 이루어지지 않은, 즉 규칙적인 구조를 가지지 않는 상을 말한다.

[66] 또한, 본 명세서에서 성형체란 철계 비정질 합금분말을 이용하여 만들어지는

응용제품을 통칭하는 것으로서 코팅막, 코팅층, 성형체, 성형품을 포함하는 것이며, 이들은 주로 용사코팅, 분말사출(MIM), 3D 프린팅 및 야금 등에 의해서 만들어진다.

[67] 또한 본 명세서에서 철계 비정질 합금분말이란, 철이 가장 많은 중량비로 포함되며, 분말내 비정질이 단순히 포함된 것이 아니라 실질적으로 대부분을 차지하는 것으로서 예컨대 비정질의 비율이 90% 이상인 것을 말한다.

[68]

[69] **<철계 비정질 합금분말 제조를 위한 합금조성>**

[70] 본 발명에 따른 철계 비정질 합금분말을 만들기 위한 제1실시예의 합금조성은 제1성분, 제2성분, 제3성분, 및 제4성분을 포함한다.

[71] 제1성분은 철(Fe)로서, 철(Fe)은 합금분말 코팅물의 강성 향상을 위하여 사용되는 성분이며, 목적으로 하는 합금 코팅물의 강도에 부합하도록 적절하게 가변시킬 수 있다.

[72] 제2성분은 크롬(Cr)으로서, 제2성분은 합금분말 코팅물의 물리 화학적 특성, 예를 들어, 내마모성 및 내식성 등의 물성 향상을 위하여 사용되는 성분이다.

[73] 제2성분은 제1성분을 100중량부로 했을 때, 55.3 중량부 이하일 수 있고, 25.4 중량부 내지 55.3 중량부로 포함되는 것이 바람직하다. 상기 범위를 벗어나면 비정질 형성능이 저하되며, 성형체의 내마모성 및 내식성 등이 저하되는 문제점이 있다.

[74] 제3성분은 몰리브덴(Mo)으로서, 제3성분은 합금분말 코팅물의 물리 화학적 특성, 예를 들어 내마모성 및 내식성과 아울러 내마찰성을 부여하기 위하여 사용되는 성분이다.

[75] 제3성분은 제1성분을 100중량부로 했을 때, 84.2 중량부 이하일 수 있고, 35.6 중량부 내지 84.2 중량부로 포함되는 것이 바람직하다. 상기 범위를 벗어나면 비정질 형성능이 저하되며, 성형체의 내마찰성, 내마모성 및 내식성 등이 저하되고 제조단가가 상승하며 환경적인 측면에서 바람직하지 않은 등의 문제점이 있다.

[76] 이 때 제2성분과 제3성분은 제1성분을 100중량부로 했을 때, 둘을 합한 중량부가 100을 초과하지 않는 것이 바람직하다.

[77] 제4성분은 탄소(C)와 붕소(B)에서 적어도 하나 또는 둘을 모두 사용하며, 제4성분은 나머지 구성 성분들과의 원자 크기 부정합(atomic size mismatch) 또는 패킹 효율(packing ratio efficiency) 등에 의해 비정질 형성능을 향상시킨다.

[78] 제4성분은 제1성분을 100중량부로 했을 때, 23.7 중량부 이하, 1.7중량부 내지 23.7 중량부, 3.4 중량부 내지 23.7 중량부, 또는 3.4 중량부 내지 15 중량부로 포함되는 것이 바람직하다. 상기 제4성분이 상기 범위를 벗어나면 합금분말 코팅물의 경도나 비정질 형성능이 저하되거나 취성이 약해지는 문제점이 있다.

[79] 제4성분에 있어서 탄소와 붕소 중 적어도 하나를 사용하여도 우수한 비정질 형성능을 나타내지만 양자를 모두 사용하는 것이 보다 바람직하다. 다만 붕소의

함량은 적어도 3.4 중량부 이상, 바람직하게는 3.4 중량부 내지 10.5 중량부로 포함하는 것이 좋다.

[80] 이와 같은 비정질 형성능은 각각의 원소들의 원자 사이즈(atomic size) 차이, 패킹 비(packing ratio), deep eutectic과 반응 엔트로피(entropy) 차이에 기인하여 가지는 것으로 판단된다.

[81] 전술한 성분 외에 상기 철계 비정질 합금 조성으로 텅스텐, 코발트, 이트륨, 망간, 실리콘, 알루미늄, 니오븀, 지르코늄, 인, 니켈, 스칸디움 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 추가성분을 의도적 또는 비의도적으로 더 포함할 수 있다. 함량에 있어서 추가성분은 총합으로 중량부가 철 중량부를 100으로 했을 때 1.125 중량부 미만, 1.000 중량부 이하, 또는 0.083 중량부 이하로 사용된다. 즉, 제1성분, 제2성분, 제3성분, 제4성분, 및 추가성분의 함량이 전술한 중량비율에 맞는 경우 본 발명의 실시예에 따른 철계 합금조성으로서 간주된다.

[82] 또한, 각 추가성분의 중량부는 0.9 중량부 이하, 바람직하게는 0.05 중량부 이하로 사용된다. 상기 범위를 벗어나는 추가성분이 포함되면 비정질 형성능이 현저히 감소하기 때문이다.

[83]

[84] **<철계 비정질 합금분말의 제조>**

[85] 본 발명에 따른 철계 비정질 합금분말은 주지의 방법, 예를 들면, 아토마이징 방법에 의해서 제조될 수 있다.

[86] 아토마이징 방법은 용융된 합금용액을 낙하시킬 때 가스 또는 물을 분사하여 분열시키고, 분열된 액적상태의 합금분말을 급속 냉각하여 합금분말로 제조하는 것이다. 아토마이징 방법은 금속 분말을 제조하는 주지의 기술이므로 자세한 설명은 생략한다.

[87] 아토마이징 방법에서 비정질의 분말을 제조하기 위해서는 분열된 액적을 급속히 냉각하여야 하는 데, 이는 합금용액이 결정화되는 시간을 주지 않고 고화됨으로써 비정질화되기 유리하기 때문이다.

[88] 따라서 아토마이징 방법으로 보다 비정질상의 비율이 높은 합금분말을 제조하기 위하여 냉각속도를 높일 수 있는 특수한 냉각설비를 갖추어야 한다.

[89] 본 발명의 일 측면에 따른 합금조성은 통상의 아토마이징 방법을 사용하더라도 합금조성 자체에서 비정질상을 높은 비율로 생성하는 비정질 형성능이 우수하여 높은 비율의 비정질상의 분말을 제조할 수 있다.

[90] 즉 특수한 냉각설비를 갖추지 않는 통상의 아토마이징 방법의 경우 10^2 내지 10^3 또는 10^1 내지 10^4 (degree/sec)의 냉각속도하에서도 본 실시예의 합금조성으로 비정질상의 분말을 제조할 수 있다. 이 때, $10^{1\sim2}$ (degree/sec) 은 실질적으로 공냉에 가까운 냉각속도로서 합금용액을 공기중으로 분출하는 경우의 냉각속도이다.

[91]

[92] **<철계 비정질 합금분말>**

[93] 본 발명에 따른 철계 비정질 합금분말은 전술한 아토마이징 방법으로

합금분말로 제조할 때, 비정질상의 비율이 90% 이상, 95% 이상, 99% 이상, 99.9% 이상, 실질적으로 100% 포함되는 비정질상의 비율이 높은 분말이다. 즉, 냉각속도에 따라 전술한 바와 같은 높은 비율의 비정질상을 가진 철계 비정질 합금분말이 제조된다.

[94] 본 발명의 실시예에 따른 철계 비정질 합금분말은 다양한 형상과 직경으로 제조될 수 있어 그 제한이 없으며, 전술한 철계 비정질 합금을 만들기 위한 제1성분, 제2성분, 제3성분, 및 제4성분을 포함한다.

[95] 제1성분은 철(Fe)로서, 철(Fe)은 합금분말 코팅물의 강성 향상을 위하여 사용되는 성분이며, 제2성분은 크롬(Cr)으로서, 합금분말 코팅물의 물리 화학적 특성, 예를 들어, 내마모성 및 내식성 등의 물성 향상을 위하여 사용되는 성분이며, 제2성분은 제1성분을 100중량부로 했을 때, 55.3 중량부 이하일 수 있고, 25.4 중량부 내지 55.3 중량부로 포함되는 것이 바람직하다.

[96] 제3성분은 몰리브덴(Mo)으로서, 내마모성 및 내식성과 아울러 내마찰성을 부여하기 위하여 사용되는 성분으로, 제1성분을 100중량부로 했을 때, 84.2 중량부 이하일 수 있고, 35.6 중량부 내지 84.2 중량부로 포함되는 것이 바람직하다.

[97] 제4성분은 탄소(C)와 붕소(B)에서 적어도 하나 또는 둘을 사용하며, 제4성분은 나머지 구성 성분들과의 원자 크기 부정합(atomic size mismatch) 또는 패킹 효율(packing ratio efficiency) 등에 의해 비정질 형성능을 향상시키며, 제4성분은 제1성분을 100중량부로 했을 때, 23.7 중량부 이하, 1.7중량부 내지 23.7 중량부, 3.4 중량부 내지 23.7 중량부, 또는 3.4 중량부 내지 15 중량부로 포함되는 것이 바람직하다.

[98] 전술한 성분 외에 상기 철계 비정질 합금 분말은 텅스텐, 코발트, 이트륨, 망간, 실리콘, 알루미늄, 니오븀, 지르코늄, 인, 니켈, 스칸디움 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 추가성분을 의도적 도는 비의도적으로 더 포함할 수 있다. 함량에 있어서 추가성분은 총합으로 중량부가 철 중량부를 100으로 했을 때 1.125 중량부 미만, 1.000 중량부 이하, 또는 0.083 중량부 이하로 사용된다. 즉, 제1성분, 제2성분, 제3성분, 제4성분, 및 추가성분의 함량이 전술한 중량비율에 맞는 경우 본 발명의 실시예에 따른 철계 합금분말로서 간주된다.

[99] 또한, 각 추가성분의 중량부는 0.9 중량부 이하, 바람직하게는 0.05 중량부 이하로 사용된다. 상기 범위를 벗어나는 추가성분이 포함되면 비정질 형성능이 현저히 감소하기 때문이다. 본 발명의 실시예에 따른 철계 비정질 합금분말은 높은 비정질상의 비율로 인해서 자체적으로도 밀도, 강도, 내마모성, 내마찰성 및 내식성 등의 특성이 우수하다.

[100] 본 발명의 실시예에 따라 제조되는 철계 비정질 합금분말은 평균입도가 1㎛ 내지 150㎛ 범위 내일 수 있으나 이에 한정하는 것은 아니며, 용도에 따라 시빙 처리를 통해 분말 사이즈를 조절할 수 있다.

[101] 일례로, 용사코팅을 수행하고자 하는 경우, 대상 철계 비정질 합금분말은 시빙

처리를 통해 분말 사이즈를 16㎛ 내지 54㎛ 범위로 조절하여 사용할 수 있고, MIM(분말 사출)을 수행하고자 하는 경우, 대상 철계 비정질 합금분말은 시빙 처리를 통해 분말 사이즈를 20㎛ 이하로 조절하여 사용할 수 있다.

[102] 3D 프린팅을 수행하고자 하는 경우, 대상 철계 비정질 합금분말 또한 방식 별로 분말 사이즈를 조절할 수 있다. 일례로 powder bed fusion 방식에 따라 3D 프린팅을 수행하고자 하는 경우에는 분말 사이즈를 20㎛ 이하로 조절하고, direct energy deposit 방식에 따라 3D 프린팅을 수행하고자 하는 경우에는 분말 사이즈를 54㎛ 내지 150㎛ 범위로 조절하여 사용할 수 있다.

[103] 본 발명의 실시예에 따른 철계 비정질 합금분말은 일례로 밀도가 대략 7±0.5 g/cc 범위 내일 수 있으며, 이에 한정하는 것은 아니다.

[104] 본 발명의 실시예에 따른 철계 비정질 합금분말은 분말 경도가 대략 800Hv 내지 1500Hv 범위 내일 수 있으며, 이에 한정하는 것은 아니다.

[105] 본 발명의 실시예들에 따른 철계 비정질 합금분말은 재용융 또는 고온에 노출되어 다시 냉각되어 고화되더라도 전술한 비정질 비율을 유지한다. 이 때, 아토마이징 방법에 의해 제조된 철계 비정질 합금분말 내의 비정질의 비율(a)과 철계 비정질 합금분말을 그 합금의 용융점 이상으로 용융한 후 재냉각하여 만들어진 합금의 비율(b)은 다음 식을 만족한다.

[106] [식 1]

[107] $0.9 \leq b/a \leq 1$

[108] 여기서 상기 (b)를 도출하기 위해 철계 비정질 합금분말을 그 합금의 용융점 이상으로 용융한 후 재냉각하여 합금을 제조하는 방식으로는, 일례로 용사코팅, 3D 프린팅, 야금 등을 비롯한 통상의 주조 방식이 해당할 수 있다.

[109] 또한, 상기 [식 1]의 b/a 비율은 바람직하게는 0.95 내지 1일 수 있고, 더욱 바람직하게는 0.98 내지 1 일 수 있으며, 보다 더 바람직하게는 0.99 내지 1 일 수 있다.

[110] 또한, 본 발명에 따른 철계 비정질 합금분말은 전기적 물성도 우수하여 연자성 분말로 제조할 수도 있다.

[111]

[112] **<철계 비정질 합금분말을 이용한 코팅물의 형성>**

[113] 본 발명의 실시예들에 따른 철계 비정질 합금분말은, 전술한 바와 같이 용사 코팅, 3D 프린팅, 또는 야금 등의 일반적인 코팅 또는 주조 공정에 적용하여 성형체(코팅물)를 제조할 수 있다.

[114] 일례로, 철계 비정질 합금분말은 용사 코팅 공정에 적용되어 피용사체 상의 코팅물이 된다.

[115] 용사(spray)는 금속이나 금속 화합물을 가열해서 미세한 용적 형상으로 해서 가공물의 표면에 분무시켜 밀착시키는 방법으로 초고속 화염용사 코팅(HVOF), 플라즈마 코팅, 레이저 클래딩 코팅, 일반 화염용사 코팅, 디퓨전 코팅 및 콜드 스프레이 코팅, 진공 플라즈마 코팅(VPS, vacuum plasma spray), 저압 플라즈마

코팅(LPPS, low-pressure plasma spray) 등이 이에 속한다.

[116] 용사는 철계 비정질 합금분말을 용융하여 용적화하여 성형체를 만드는 공정으로서 고온에 노출되어 용융된 비정질 합금분말들이 급격히 냉각되지 못하여 공정 중 전부 또는 일부가 결정질화가 이루어져서 비정질의 비율이 현저히 감소한다.

[117] 따라서 종래의 비정질 금속분말은 비정질 비율이 높으나 제조된 성형품에서는 비정질의 우수한 성질을 확보하지 못하게 된다.

[118] 그러나 본 발명의 실시예에 따른 철계 비정질 합금분말은 급격한 냉각속도를 확보하지 않더라도 비정질을 형성하는 비정질 형성능이 우수하므로 전술한 성형체를 만드는 공정을 거치더라도 비정질의 비율이 성형체에서 낮아지지 않는다.

[119] 즉, 비정질상의 비율이 90% 이상, 99% 이상, 99.9% 이상, 실질적으로 100% 포함되는 높은 분말인 본 발명의 철계 비정질 합금분말이 용사의 재료로 사용되는 경우, 코팅물은 비정질상을 전체 구조에 대하여 90% 이상, 95% 이상, 99% 이상, 99.9% 이상, 실질적으로 100부피%로 포함하기 때문에, 물성이 매우 우수하다. 특히, 본 발명의 합금분말로 초고속 화염 용사 코팅을 수행하는 경우에는, 비정질 비율이 실질적으로 그대로 유지되기 때문에 물성 향상 정도가 극대화된다.

[120] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 철계 비정질 합금분말은 측정시 밀도(coating density)가 98~99.9%로 매우 높아 기공을 통해서 부식물의 침투가 억제된다.

[121] 용사 코팅용으로 사용되는 합금 분말의 입도는 10㎛ 내지 100㎛, 바람직하게는 15㎛ 내지 55㎛로서, 상기 합금분말의 입도가 10㎛ 미만인 경우, 용사 코팅 공정상 작은 입자들이 용사 코팅 건(gun)에 달라붙어 작업 효율성이 저하될 우려가 있고, 100㎛를 초과하는 경우에는 완전히 용해되지 못하고 모재에 부딪혀(즉, 코팅물을 형성하지 못하고 바닥으로 떨어져) 코팅 생산성 및 효율이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.

[122] 한편, 본 발명의 실시예에 따른 철계 비정질 합금분말을 포함하는 성형체의 비커스 경도는 700 내지 1,200Hv(0.2), 바람직하게는 800 내지 1,000Hv(0.2)이고, 마찰계수(내마찰성)는 100N의 하중에서 0.001㎛ 내지 0.08㎛, 바람직하게는 0.05㎛ 이하이고, 1,000N의 하중에서 0.06㎛ 내지 0.12㎛, 바람직하게는 0.10㎛ 이하이다.

[123] 특히 초고속 화염용사에 의한 코팅물의 경우, 기존과 달리 단면적(cross section)에 기공이 거의 존재하지 않아 최대 밀도(full density)를 나타내며, 기공이 존재하더라도 약 0.1% 내지 1.0%에 불과한 기공율을 나타낼 수 있다.

[124] 즉, 초고속 화염용사 코팅이 수행되면 여러 번의 path가 쌓이는 구조가 형성되고, 구체적으로 각 층에 산화물(검정 색상)이 쌓이고, 파도 물결과 같은 형상으로 다수의 층이 적층된다. 통상의 경우, 이로 인해 코팅물의 성질이 저하되고, 취약해지나, 본 발명의 경우에는 코팅물에 기공/산화막이 없어

초고밀도를 나타내게 되고, 코팅의 성능 향상이 가능하다. 그 밖에 상기 철계 비정질 합금분말을 포함하는 코팅물 또는 성형체의 내마모성, 내식성 및 탄성도 또한 기존의 합금분말을 이용하는 경우 대비 매우 우수하다.

[125]

[126] **<철계 비정질 합금분말을 이용한 분말 야금 등 성형체의 형성>**

[127] 본 발명의 실시예들에 따른 철계 비정질 합금 분말은, 전술한 바와 같이 금속분말 사출(Metal powder Injection Molding; MIM) 성형공정, 분말야금(Powder Metallurgy, P/M) 등 공정에 적용하여 성형체를 제조할 수 있다.

[128] 구체적으로, 금속분말 사출성형 공정, 및 분말 야금으로 이루어진 군으로부터 선택되는 공정에 적용되어 성형체가 될 수 있다.

[129] 금속분말 사출은 금속분말에 수지, 왁스 등을 배합하여 사출 성형기를 이용하여 370~520℃로 몰드에 사출하여 성형시켜 바인더를 가열, 제거한 후 소결하여 금속의 정밀부품을 만드는 방법이다.

[130] 분말 야금은 금속분말 또는 합금분말의 제조와 이들 분말을 이용하여 압축성형(compacting)한 후 용융온도 이하에서 소결(sintering)하여 금속제품 혹은 금속 괴를 만드는 것을 말한다.

[131] 본 발명에 따른 탄소 및/또는 붕소를 포함한 합금 분말을 이용하여 사출 성형을 하거나 분말 야금을 하는 경우, 소결 시 성형체가 일부 결정화되어 순도 높은 비정질 상의 형성은 용이하지 않으나, 본발명의 실시예에 따른 조성은 붕소와 탄소를 포함하고 있어서, 메탈 자체만으로는 구현할 수 없는 우수한 상(phase), 그리고 붕소화물(boride)과 탄화물(carbide)의 고경도 석출상의 형성이 가능한 복합재료(composite)의 제조가 가능하다는 장점을 가지고 있다.

[132] 따라서 본 실시예에 따른 합금분말을 이용하여 사출 성형을 하거나 분말 야금을 하는 경우, 금속의 고유한 특성을 잘 살린 금속 모재에, 고경도의 세라믹 석출물(boride/carbide)이 혼재된 독특한 복합재료를 만들 수 있다.

[133] 이 때, 성형체에 포함되는 세라믹 석출물인 보라이드와 카바이드(boride, carbide)는 철 100 중량부에 대해서, 3 내지 8 중량부로 포함되는 것이 바람직하다. 3 중량부 미만인 경우 충분한 경도, 마모 개선 효과를 발휘하지 않을 수 있고, 8 중량부를 초과하는 경우 취성이 악해지는 문제가 있다.

[134]

[135] **<철계 비정질 합금분말을 이용하여 3D 프린팅 성형체의 형성>**

[136] 본 발명의 실시예들에 따른 철계 비정질 합금분말은, 전술한 바와 같이 금속 3D 프린팅 공정에 적용하여 성형체를 제조할 수 있다.

[137] 상기 금속 3D 프린팅은 달리 언급하지 않는 한, 설계도를 컴퓨터에 입력하면 설계에 따라 3차원(3D)의 입체적 고체 물질을 원료 금속분말층의 용융에 의해 사용하여 형성하는 것을 지칭한다. 여기서 원료로 사용하는 금속분말로서 본 발명의 실시예들에 따른 철계 비정질 합금분말을 사용할 수 있다.

[138] 즉, 금속 3D 프린팅은 금속분말을 레이저등으로 순간적으로 용융하여

성형체를 제조하는 방식이나, 용융된 금속을 달리 냉각시키는 방법이 없으므로 공냉에 가까운 냉각속도를 가져 종래의 다른 분말들은 비정질 형성능이 크게 떨어져서 비정질상을 유지하기 어렵지만, 본 발명에 따른 합금분말을 이용하여 3D 프린팅 성형체를 제조할 경우 낮은 냉각속도하에서도 높은 비정질상을 얻을 수 있다(도 25 참조).

[139]

[140] 이하 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업자에 있어서 명백한 것이며, 이러한 변경 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.

[141] **<실시예>**

[142] [실시예 1 내지 실시예 8: 철계 비정질 합금분말의 제조]

[143] 하기 표 1과 같은 성분과 중량비(weight ratio) 조성으로, 질소 가스 분위기 하의 아토마이저 내에 공급한 후, 용융 상태로 아토마이즈시키고 하기 표 1에 기재한 냉각 속도로 냉각하여 실시예 1 내지 실시예 8의 철계 비정질 합금분말을 제조하였다.

[144] [표1]

구분	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8
Fe	1	1	1	1	1	1	1	1
Cr	0.55	0.26	0.355	0.292	0.374	0.355	0.292	0.374
Mo	0.84	0.36	0.645	0.502	0.411	0.645	0.502	0.411
C	0.06	-	0.092	-	.056	0.092	0.080	0.056
B	-	0.04	-	0.04	-	0.1	0.092	0.04
냉각속도(degree/sec)	10^4	10^4	10^4	10^3	10^3	10^2	10^2	10^2
*분말평균 직경	5	5	10	20	20	50	50	50

[145] * D50(단위: ㎛)

[146] 상기 표 1에서 보듯이, 본 발명에 따른 실시예들은 제1성분 내지 제4성분을 특정 함량 범위로 포함하여, 10^1 내지 10^4 (degree/sec)의 냉각속도로 냉각시켜 분말 평균직경이 5㎛ 내지 50㎛ 범위의 합금분말을 제조하였다.

[147]

[148] [실시예 9 내지 실시예 16: 철계 비정질 합금분말을 이용한 코팅물 형성]

[149] 실시예1 내지 8의 철계 비정질 합금분말을 사용하여 장비명(Oerlikon Metco

Diamond Jet series HVOF gas fuel spray system)으로, 연료는 산소와 프로판가스를 사용하고, 스프레이 거리는 30cm로 하여 초고속 화염용사(HVOF, High Velocity Oxygen Fuel)로 0.3mm 두께의 코팅물을 형성하였다. 이 때 사용된 장치 및 구체적인 조건은 아래와 같다.

[150] DJ Gun HVOF

[151] [조건] Gun type: Hybrid, 에어 캡: 2701, LPG 유량(LPG Flow) 160 SCFH, LPG압(LPG Pressure) 90 PSI, 산소 유량(Oxygen flow) 550 SCFH, 산소압(Oxygen Pressure) 150 PSI, 기류량(Air flow) 900 SCFH, 기류압(Air Pressure) 100 PSI, 질소 유량(Nitrogen flow) 28 SCFH, 질소압(Nitrogen Pressure) 150 PSI, Gun speed: 100 m/min, Gun pitch: 3.0mm, 피더 속도(Feeder rate) 45 g/min, Stand-off distance: 250mm

[152]

[153] [비교예 1 내지 비교예 7: 철계 합금분말의 제조]

[154] 하기 표 2와 같은 성분 및 중량비의 조성으로, 질소 가스 분위기 하의 아토마이저 내에 공급한 후, 용융 상태로 아토마이즈시키고 표 2에 나타내는 냉각 속도로 냉각하여 비교예 1 내지 비교예 7의 철계 합금분말을 제조하였다.

[155]

[156] [표2]

구분	비교예1	비교예2	비교예3	비교예4	비교예5	비교예6	비교예7
Fe	1	1	1	1	1	1	1
Cr	0.56	0.20	0.714	0.714	0.550	0.411	0.196
Mo	0.30	0.85	0.345	0.245	0.183	0.374	0.686
C	-	-	0.020	0.060	0.028	0.028	0.020
B	-	0.04	-	-	0.073	0.056	0.059
냉각속도(degree/sec)	10^4	10^4	10^4	10^3	10^2	10^2	10^2
*분말평균직경	5	5	10	20	50	50	50

[157] * D50(단위: ㎛)

[158] 상기 표 2에서 보듯이, 본 발명에 따른 비교예들은 제1성분 내지 제4성분 을 특정 함량 범위로 포함하여, 10^1 내지 10^4 (degree/sec)의 냉각속도로 냉각시켜 분말 평균직경이 5 ㎛ 내지 50㎛ 범위의 합금분말을 제조하였다.

[159]

[160] [비교예 8 내지 비교예 14: 철계 합금분말을 이용한 코팅물 형성]

[161] 비교예 1 내지 비교예 7의 합금분말을 사용하여 실시예들과 같은 방법으로 비교예 8 내지 비교예 14의 코팅물을 형성하였다.

[162]

[163] [실험예 1:합금분말의 비정질도 평가]

[164] 실시예의 철계 비정질 합금분말에 대한 XRD 측정 결과를 도 1에 나타내었다. 도 1은 본 발명에 따른 철계 비정질 합금분말의 XRD 그래프로서, (a)~(e)는 각각 실시예 1, 3, 6, 7, 8의 철계 비정질 합금분말에 대한 그래프이다. 도 1에 따르면 실시예 1, 3, 6, 7, 8 모두 2쎄타(2θ)값이 40 내지 50(degree)에서 브로드한 피크를 보여 모두 비정질상을 형성하는 것을 알 수 있다.

[165] 또한, 비교예의 철계 비정질 합금분말에 대한 XRD 측정 결과를 도 2에 나타내었다. 도 2는 비교예에 따른 철계 합금분말의 XRD 그래프로서, (a)~(c)는 비교예 1,5,7의 철계 합금분말에 대한 그래프이다. 도 2에 따르면 비교예 1,5,7 모두 2쎄타(2θ)값이 40 내지 50(degree)에서 급격한 제1 피크와 함께 65 내지 70(degree)에서 추가 제2 피크를 최소한 보이는 것으로부터 비정질상과 함께 일부 결정질상을 형성하는 것을 알 수 있다.

[166] 특히, 제2 피크의 높이를 고려할 때, 비교예 7로부터 비교예 5를 거쳐 비교예 1로 갈수록, 즉 도 2(c)에서 도 2(a)로 갈수록 결정질이 상당수 형성되는 것으로 확인되었다.

[167]

[168] [실험예 2: 코팅물의 비정질도 평가]

[169] 실시예 7에 따른 철계 비정질 합금분말(as atomized)과 그 단면, 그리고 비교예 7에 따른 철계 합금분말(as atomized) 및 그 단면을 SEM 분석한 사진을 도 3에 나타내었다. 도 3에서 (a)와 (b)는 실시예 7의 철계 비정질 합금분말(as atomized)과 그 단면에 해당하며, (c)와 (d)는 비교예 7의 철계 합금분말(as atomized)과 그 단면에 해당한다.

[170] 도 3에 따르면, (b)에서 보듯이 실시예의 경우 조직이 관찰되지 않았으며, 따라서 실질적으로 0%의 기공율을 나타내는 것을 알 수 있다.

[171] 반면, (d)에서 보듯이 비교예의 경우에는 다수의 조직이 관찰되었다.

[172]

[173] 또한, 실시예 9 내지 16에서 제조된 철계 비정질 합금분말 코팅물 시편에 대하여 비정질 XRD 그래프를 도 4에 나타내었다. 도 4는 본 발명에 따른 코팅물 시편의 XRD 그래프로서, (a)~(e)는 각각 실시예 1, 3 ,6, 7, 8의 철계 비정질 합금분말을 적용한 코팅물 실시예 9, 11, 14, 15, 16 시편의 XRD 그래프이다. 도 4에 따르면, 실시예들의 경우 넓은 XRD 제1 피크와 함께 추가 피크가 확인되지 않으므로, 본 발명에 따른 분말은 비정질 구조로 이루어져 있음을 알 수 있었다.

[174]

[175] 또한, 비교예에서 제조된 철계 합금분말 코팅물 시편에 대한 XRD 그래프를 나타낸 도 5에 나타내었다. 도 5는 비교예의 코팅물 시편 XRD 그래프로서,

(a)~(c)는 각각 비교예 1, 5, 7의 철계 합금분말을 적용한 코팅물 비교예 8, 12, 14 시편의 XRD 그래프이다. 도 5에 따르면, 비교예들의 경우 급격한 제1 피크와 함께 추가 피크를 보이는 것으로부터 비정질 상이 없는 구조의 결정성 분말임을 확인할 수 있었다.

[176] 즉, 이를 통하여, 본 발명의 합금분말은 비교예의 합금분말에 비하여 월등히 높은 비정질 형성능을 가짐을 알 수 있다.

[177]

[178] 도 1의 XRD 그래프와 도 3의 XRD 그래프를 대비한 결과, 도 1의 실시예들 모두, 도 3에 도시된 바와 같이, 분말일 때의 비정질 구조가 코팅물에서도 그대로 유지된 것을 확인할 수 있었다.

[179]

[180] 특히 본 실험예의 경우 HVOF 방식으로 코팅하여 실질적으로 전체가 비정질상(95부피%이상)인 코팅물이 형성됨을 확인할 수 있다.

[181]

[182] [실험예3: 합금분말을 이용한 용사 코팅물의 거시적 품질 평가]

[183] 도 6은 본 발명에 따른 철계 비정질 합금분말을 이용한 용사 코팅물과 비교예의 합금분말을 이용한 용사 코팅물의 표면 이미지로서, (a)~(c)는 각각 실시예 1, 7, 8의 비정질 합금분말을 이용한 용사 코팅물인 실시예 9 ,15, 16의 표면 이미지이고, (d)~(g)는 각각 비교예 1, 3, 5, 7의 합금분말을 이용한 용사 코팅물인 비교예 8, 10, 12, 14의 표면이미지이다.

[184] 이에 따르면, 비교예 14의 코팅물은 코팅물 표면 품질이 좋지 못하였으며(도 6(g) 참조), 나머지 실시예 및 비교예의 코팅물은 모두 코팅물 표면 품질이 우수 또는 양호하였다.

[185]

[186] [실험예4: 합금분말을 이용한 용사 코팅물의 미시적 품질 평가]

[187] 도 7은 본 발명에 따른 실시예 1, 3, 6, 8의 철계 비정질 합금분말을 이용한 용사 코팅물 시편의 단면을 광학 현미경(Leica DM4 M)으로 관찰한 이미지로서, (a)~(d)는 각각 실시예 9, 11, 14, 16 시편의 단면을 관찰한 이미지이고, 도 8은 비교예 1, 4, 7의 합금분말을 이용한 용사 코팅물 시편의 단면을 광학 현미경으로 관찰한 이미지로서, (a)~(c)는 각각 비교예 8, 11, 14 시편의 단면을 관찰한 이미지로서, 실시예 9, 11, 14, 16의 코팅물 단면이 모두 높은 밀도를 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

[188] 반면, 도 8에서 보듯이, 비교예 8, 11, 14의 코팅물 단면은 다수의 미용융된 입자를 포함하고 있을 뿐만 아니라 회색 상(grey phase)이 많이 포함되어 있음이 관찰되었고, 레이어(layer)-레이어(layer) 특성이 나타났다.

[189]

[190] [실험예5: 합금분말을 이용한 용사 코팅물의 경도 평가]

[191] 상기 실시예 11, 실시예 14, 실시예 16의 용사 코팅물과 비교예 8, 비교예 10,

비교예 12, 비교예 14의 용사 코팅물에 대해서 HVS-10 디지털 저부하 비커스 경도 시험기(HVS-10 digital low load Vickers Hardness Tester Machine)를 이용하여, 코팅물 시편의 단면에 대한 미소경도(Miro-hardness) 시험을 수행하였으며, 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

[192] [표3]

구분	area	Test value $HV_{0.2}$	Average $HV_{0.2}$
실시예11	단면	802/754/828/765/710	771
실시예14	단면	898/834/944/848/789	862
실시예16	단면	1304/1139/1097/1194/1139	1174
비교예8	단면	669/756/623/689/683	684
비교예10	단면	928/862/876/921/802	877
비교예12	단면	828/848/1012/944/771	880
비교예14	단면	821/855/808/783/633	780

[193] 상기 표 3에 나타낸 바와 같이, 단면에 있어서 실시예 16의 합금분말을 적용한 시편의 평균 경도가 가장 우수하였으며, 나머지 실시예의 경우 비교예와 유사한 경도값을 나타내었다

[194] [실험예6: 합금분말을 이용한 용사 코팅물의 내식성 평가]

[195] 도 9는 본 발명에 따른 실시예 2, 4, 7의 철계 비정질 합금분말을 이용한 용사 코팅물 시편의 비부식/부식된 단면을 광학 현미경으로 관찰한 이미지로서, (a)~(c)는 각각 실시예 10, 12, 15 시편의 관찰 이미지이고, 도 10은 비교예 2, 4, 6의 합금분말을 이용한 용사 코팅물 시편의 비부식/부식된 단면을 광학 현미경으로 관찰한 이미지로서, (a)~(c)는 각각 비교예 8, 11, 13 시편의 관찰 이미지이다.

[196] 구체적으로, 각각의 용사 코팅물 시편을 실온 하에서 농도 95~98%의 황산(H2SO4) 용액에 5분 동안 담근 후, 광학 현미경(Leica DM4 M)을 이용하여 부식되지 않은 코팅물 시편과 부식된 코팅물 시편의 단면(cross-section)과 표면(surface)을 관찰하였으며, 도 9 및 도 10에서 좌측은 비 부식물을, 그리고 우측은 부식물을 나타내었다.

[197] 관찰 결과, 실시예 10, 12, 15의 코팅물 시편을 이용한 경우, 도 9에서 보듯이 황산에 담근 이전과 이후의 모습에 별다른 차이가 없어 내식성이 가장 우수함을 확인할 수 있었다.

[198] 반면, 비교예 8, 11, 13의 코팅물 시편을 이용한 경우, 도 10에서 보듯이 부식이 강하게 진행되어 매우 좋지 않은 내식성을 나타내었다.

[199] 이는 코팅물의 비정질 여부에 기인한 것으로서, 실시예의 경우에는 코팅물이 강산성의 부식물에 전혀 반응하지 않은 반면, 결정질을 포함하는 비교예의

경우에는 코팅물이 부식물에 반응하여 부식됨으로써 좋지 않은 내식성을 나타내게 되는 것이다.

[200]

[201] [실험예7: 합금분말을 이용한 용사 코팅물의 마찰력 평가]

[202] 마찰력(마찰계수)를 평가하기 위하여, 상기 실시예 14 내지 실시예 16, 비교예 11 내지 비교예 14에서 제조된 합금분말 코팅물 시편을, 윤활유 조건 하의 금속 링-럼프(ring-lump) 테스트를 통해 마모 폭(wear width)을 얻었으며, 구체적으로 링-럼프 테스트는 L-MM46 저항 마찰 수점(hydromantic)의 윤활유가 있는 MR-H3A 고속 링-럼프 마모 기계를 이용하였으며, 테스트 매개 변수(parameters)는 50N, 5min →100N, 25min → 1000N, 55min 순으로 진행하였다.

[203] 도 11은 본 발명의 실시예 1, 6, 7의 철계 비정질 합금분말 코팅물인 실시예 9, 14, 15의 시편과 비교예 1, 3, 5의 합금분말의 코팅물 시편인 비교예 8, 10, 12간 내마모성을 확인하기 위한 그래프로서, 도 11과 하기 표 4 및 표 5를 통하여 마모 폭과 마찰계수(friction coefficient)를 확인할 수 있다(매개 변수 100N, 25 min 및 1000N, 55min의 샘플 마찰 계수를 하기 표 4에 나타내었고, 마모 폭 측정 결과를 하기 표 5에 나타냄).

[204] [표4]

구분	100N, 25min		1000N, 55min	
	마찰계수(㎛)	평균 마찰계수(㎛)	마찰계수(㎛)	평균 마찰계수(㎛)
실시예9	0.001~0.007	0.0044	0.040~0.078	0.0692
실시예14	0.005~0.024	0.0127	0.007~0.095	0.0860
실시예15	0.006~0.028	0.0135	0.007~0.098	0.0882
비교예8	0.030~0.054	0.0419	0.101~0.119	0.1123
비교예10	0.008~0.047	0.0196	0.088~0.116	0.0913
비교예12	0.065~0.087	0.0820	0.098~0.111	0.1085

[205] [표5]

구분	Width/mm
실시예9	0.79
실시예14	0.75
실시예15	0.71
비교예8	0.98
비교예10	1.15
비교예12	0.82

[206] 상기 표 4 및 표 5의 결과를 종합하면, 평균적으로 실시예 9, 14의 코팅물은 마찰계수가 낮았고, 비교예 8, 10의 경우는 매우 높음을 알 수 있다. 또한, 도 11과 상기 표 5를 통해서는, 실시예들이 좁은 너비 폭을 가지며, 나머지 비교예는 상대적으로 넓은 너비 폭을 가지는 것을 확인할 수 있었다.

[207]

[208] [실험예8: 합금분말을 이용한 플라즈마 코팅, HVOF 코팅, VPS 코팅물 평가]

[209] 도 12는 본 발명에 따른 실시예 7의 철계 비정질 합금분말을 이용한 플라즈마 코팅물 시편(a), HVOF 코팅물 시편(b), VPS 코팅물 시편(c)의 단면을 광학 현미경(Leica DM4 M)으로 관찰한 이미지로서, 도 12와 하기 표 6을 통하여 두께와 기공율을 확인할 수 있다.

[210] [표6]

구분	(a) 플라즈마 코팅	(b) HVOF 코팅	(c) VPS 코팅
두께 ㎛	325.6	192.7	52.1
기공율 %	1.8	0.9	1.2

[211] 상기 표 6에서 보듯이, 본 발명의 철계 비정질 합금분말을 적용한 다양한 코팅물들에 있어서 코팅밀도가 높고 품질이 우수하며 기공율이 현저히 낮은 것을 알 수 있다.

[212] 또한, 본 발명의 실시예 7에 따른 철계 비정질 합금분말을 이용한 플라즈마 코팅물 시편(a), HVOF 코팅물 시편(b), VPS 코팅물 시편(c)의 XRD 그래프를 도 13에 나타내었다.

[213] 도 13에 따르면, 플라즈마 코팅, HVOF 코팅, VPS 코팅의 다양한 코팅을 수행한 결과, 분말일 때의 비정질 구조가 그대로 유지된 것을 확인할 수 있었다. 참고로, 플라즈마 용사 코팅의 경우에는 아주 뛰어난 비정질 형성능을 갖지 못하는 합금은 결정질의 코팅물로 되는 것으로 공지되어 있다.

[214]

[215] 나아가, 본 발명의 실시예 7에 따른 철계 비정질 합금분말을 이용한 HVOF

코팅물 시편에 대한 TEM 분석 이미지와 일부 SAED 패턴 확대도를 나타내는 도면과 비교예 7에 따른 철계 비정질 합금분말을 이용한 HVOF 코팅물 시편에 대한 TEM 분석 이미지와 일부 SAED 패턴 확대도를 나타내는 도면을 각각 도 14와 도 15에 나타내었다.

[216] 도 14에 따르면, SAED 패턴에서 브로드 헤일로 링(broad halo ring)을 보이며, 이로부터 본 발명의 철계 비정질 합금분말을 사용하여 HVOF 코팅을 적용하더라도 비정질 구조를 갖는 것을 알 수 있다.

[217] 반면, 도 15에서 보듯이, 비교예의 철계 합금분말을 사용하여 HVOF 코팅물을 제조하는 경우 SAED 패턴에서 점 패턴을 보이며, 이로부터 결정질 구조를 형성하는 것을 확인할 수 있었다.

[218]

[219] [실험예9: 합금분말을 이용한 MIM(금속분말 사출), 3D 프린팅 제작예]

[220] 도 16은 본 발명의 실시예 7에 따른 철계 비정질 합금분말을 이용한 MIM 제품 사진과 3D 프린팅 제품 사진이다.

[221] 도 16의 (a)에서 보듯이, 본 발명의 철계 합금분말을 사용하여 MIM을 통해 복잡한 형상으로 제품을 제작할 수 있었고, 도 16의 (b)에서 보듯이, 3D 프린팅을 사용하여 다수개의 N자가 결합된 복잡한 형상으로 제품을 제작할 수 있었으며, 특히 도 16의 (c)에서 보듯이, 3D 프린팅을 사용하여 입체 조각상을 제작할 수 있었다.

[222]

[223] 추가로, 도 17은 본 발명의 실시예 7에 따른 철계 비정질 합금분말을 이용하여 3D 프린팅으로 총 4종의 $1cm^3$ 큐브를 제조한 제품 사진과 제조된 각 큐브의 XRD 그래프이다. 구체적으로, selective laser melting 공정을 사용하여 철계 벌크 금속성 글라스를 제작한 것으로, 스캐닝 스피드에 따라 4종의 큐브를 제조하였다. 전술한 바와 같이, 3D프린팅으로 큐브를 제조하는 경우 별도의 냉각장치가 없는 상태이므로 레이저에 의해 용융된 금속이 냉각되는 속도는 실질적으로 공냉되는 상태(10^1 (degree/sec)의 냉각속도에 가까운 속도)임에도 비정질상으로 형성된 것을 확인할 수 있다(도 17(e)).

[224]

[225] 또한, 상기 4종의 큐브에 대해서 HVS-10 디지털 저부하 비커스 경도 시험기(HVS-10 digital low load Vickers Hardness Tester Machine)를 이용하여, 코팅물 시편의 단면에 대한 미소경도(Miro-hardness) 시험을 수행하였으며, 그 결과를 하기 표 7에 나타내었다.

[226] [표7]

구분	Test value $HV_{0.2}$
(a)	1183.9
(b)	1179.4
(c)	1180.1
(d)	1184.5

[227] 상기 표 7에 나타낸 바와 같이, 본 발명의 철계 비정질 합금분말을 사용한 경우 경도에 있어서도 모두 우수한 경도값을 나타내는 것을 확인하였다.

[228]

[229] 이상에서 본 발명에 따른 실시예들이 설명되었으나, 이는 예시적인 것에 불과하며, 당해 분야에서 통상적 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 범위의 실시예가 가능하다는 점을 이해할 것이다. 예를 들면, 본 명세서에서 실시예에 따른 합금분말들에 예시된 조성비는 그 조성들이 사용되었을 때의 그 조성들간의 비율로서, 그 비율을 유지한 상태로 다른 금속이나 기타 공정상의 불순물이 더 포함되는 것을 배제하지 않는다. 따라서, 본 발명의 진정한 기술적 보호 범위는 다음의 특허청구범위에 의해서 정해져야 할 것이다.

[230]

청구범위

[청구항 1] 철, 크롬, 몰리브데늄을 포함하는 합금용 조성물로서,
상기 철 100 중량부에 대해서,
상기 크롬 함량은 25.4 내지 55.3 중량부, 및
상기 몰리브데늄 함량은 35.6 내지 84.2 중량부로 포함하고,
탄소와 붕소에서 선택된 적어도 1종 이상을 더 포함하는 철계 합금용 조성물.

[청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 합금용 조성물을 용융한 후 용융점에서 유리전이온도까지 10^1 내지 10^4 (degree/sec)의 냉각속도로 냉각하여 형성하는 합금 내의 비정질상의 비율이 90 내지 100%인 철계 합금용 조성물.

[청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 합금용 조성물로 제조하는 합금은 분말, 리본, 시트, 와이어, 입체 성형체로 이루어지는 군에서 선택되는 하나인 철계 합금용 조성물.

[청구항 4] 철, 크롬, 몰리브데늄을 포함하는 철계 비정질 합금분말로서,
상기 철 100 중량부에 대해서,
상기 크롬 함량은 25.4 내지 55.3 중량부, 및
상기 몰리브데늄 함량은 35.6 내지 84.2 중량부로 포함하고,
탄소와 붕소에서 선택된 적어도 1종 이상을 더 포함하는 철계 비정질 합금분말.

[청구항 5] 제4항에 있어서,
상기 합금분말 내의 비정질상의 비율이 90 내지 100부피%인 철계 비정질 합금분말.

[청구항 6] 제5항에 있어서,
상기 합금분말은 합금용 조성물을 용융점에서 유리전이온도까지 10^1 내지 10^4 (degree/sec)의 냉각속도로 냉각하여 형성된 철계 비정질 합금분말.

[청구항 7] 제6항에 있어서,
상기 합금분말의 평균입도는 10㎛ 내지 100㎛인 철계 비정질 합금분말.

[청구항 8] 제7항에 있어서,
상기 합금분말은 아토마이저 공법으로 제조된 철계 비정질 합금분말.

[청구항 9] 제4항에 있어서,
상기 합금분말은 코팅물 형성공정, 금속 분말 사출(Metal powder Injection Molding; MIM) 성형공정, 3D 프린팅 공정 및 분말 야금(Powder Metallurgy, P/M) 공정으로 구성된 군에서 선택된 적어도 하나의 공정의 재료로 사용되는 철계 비정질 합금분말.

[청구항 10] 제4항에 있어서,

상기 합금분말을 재료로 용사공정으로 성형체를 형성하는 경우, 상기 성형체의 비정질상의 비율은 90 내지 100 부피%인 철계 비정질 합금분말.

[청구항 11] 제10항에 있어서,
상기 용사공정을 HVOF (high Velocity Oxygen Fuel) 장치로 하기의 분사조건에서 수행하는 경우 제조되는 성형체의 비정질상의 비율이 95 내지 100 부피%인 철계 비정질 합금분말.
[조건]
Gun type: Hybrid, 에어 캡: 2701, LPG 유량(LPG Flow) 160 SCFH, LPG압(LPG Pressure) 90 PSI, 산소 유량(Oxygen flow) 550 SCFH, 산소압(Oxygen Pressure) 150 PSI, 기류량(Air flow) 900 SCFH, 기류압(Air Pressure) 100 PSI, 질소 유량(Nitrogen flow) 28 SCFH, 질소압(Nitrogen Pressure) 150 PSI, Gun speed: 100 m/min, Gun pitch: 3.0mm, 피더 속도(Feeder rate) 45 g/min, Stand-off distance: 250mm

[청구항 12] 제11항에 있어서,
상기 성형체의 비커스 경도는 700 내지 1,200 Hv(0.2)이고, 마찰계수는 0.2N의 하중에서 0.001㎛ 내지 0.08㎛이거나, 1,000N의 하중에서 0.06㎛ 내지 0.12㎛인 철계 비정질 합금분말.

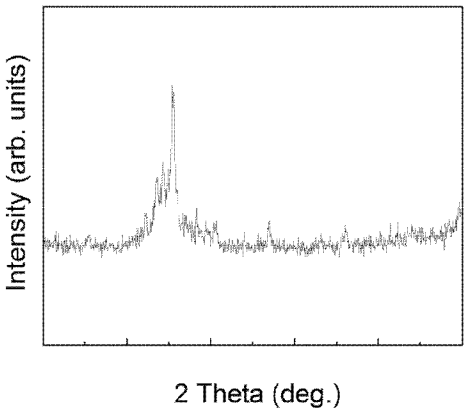
[청구항 13] 철, 크롬, 몰리브데늄을 포함하고, 탄소와 붕소에서 선택된 적어도 1종 이상을 더 포함하는 합금용 조성물을 용융한 후 용융점에서 유리전이온도까지 10^1 내지 10^4 (degree/sec)의 냉각속도로 냉각하여 형성하는 합금분말 내의 비정질상의 비율(a)과 상기 합금분말을 다시 재용융시킨 후 용융점에서 유리전이온도까지 10^1 내지 10^4 (degree/sec)의 냉각속도로 제조된 합금 내의 비정질상의 비율(b)이 $0.9 \leq b/a \leq 1$을 만족하는 철계 비정질 합금분말.

[청구항 14] 제4항 내지 제8항의 합금분말을 재료로 3D 프린팅한 성형체로서,
상기 성형체 내의 합금의 비정질상의 비율이 90 내지 100%인 철계 합금 성형체.

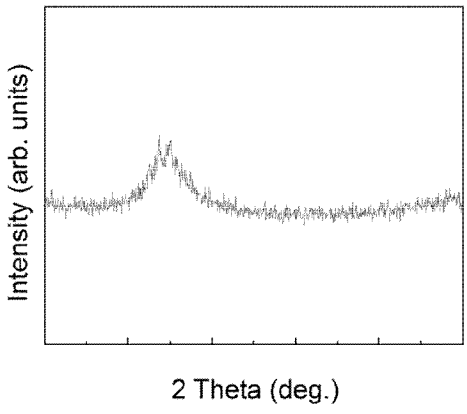
[청구항 15] 제4항의 합금분말을 재료로 하여 소결한 성형체로서,
상기 성형체 내에는 보라이드, 카바이드가 각각 단독 또는 보라이드와 카바이드가 모두 포함되며, 상기 보라이드, 카바이드의 총량은 상기 철 100 중량부에 대해서, 3 내지 8 중량부로 포함되는 성형체.

[청구항 16] 제15항에 있어서,
상기 보라이드와 상기 카바이드는 상기 합금분말의 붕소와 탄소에서 유래한 것인 성형체.

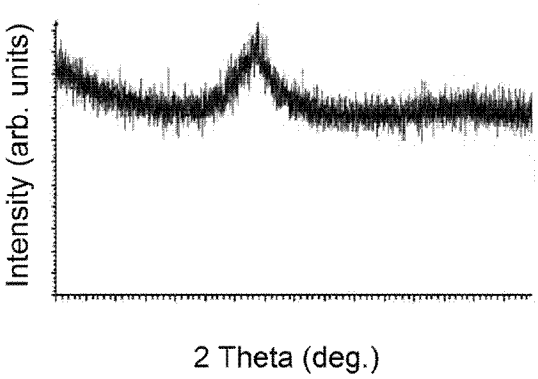
[도1]


Intensity (arb. units)
2 Theta (deg.)

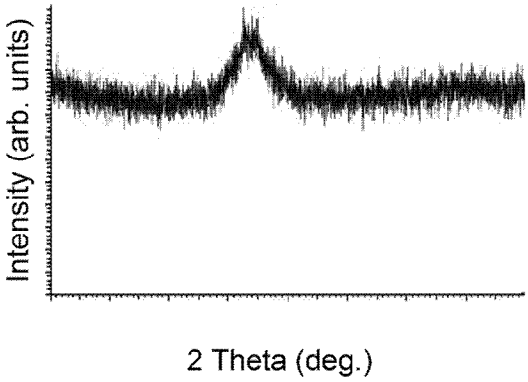
(a)


Intensity (arb. units)
2 Theta (deg.)

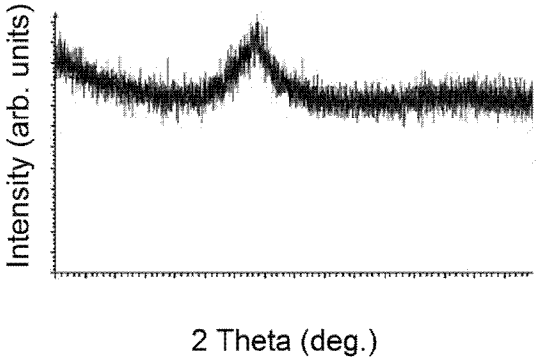
(b)


Intensity (arb. units)
2 Theta (deg.)

(c)

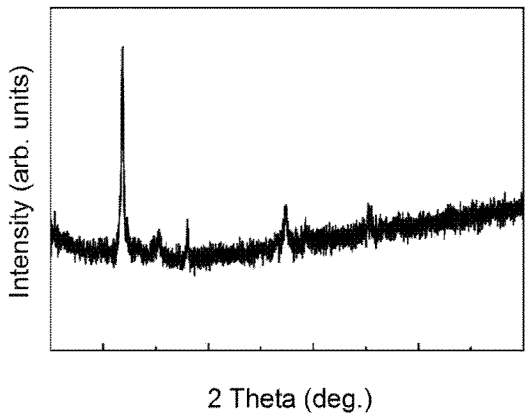

Intensity (arb. units)
2 Theta (deg.)

(d)

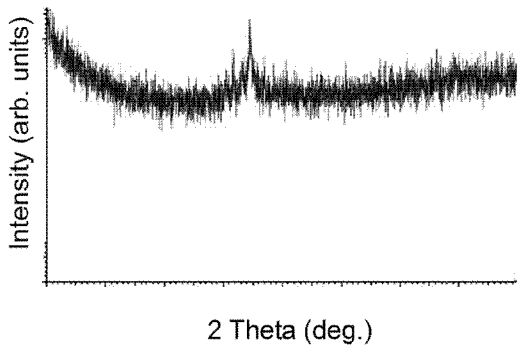

Intensity (arb. units)
2 Theta (deg.)

(e)

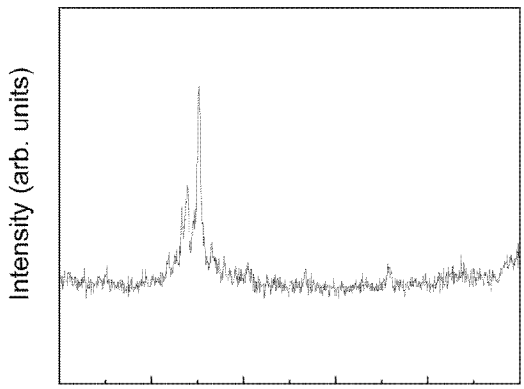
[도2]


Intensity (arb. units)
2 Theta (deg.)

(a)

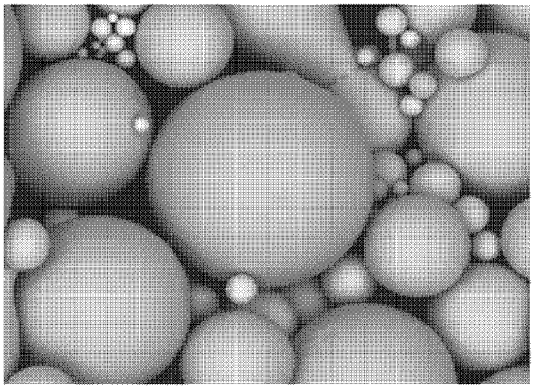

Intensity (arb. units)
2 Theta (deg.)

(b)

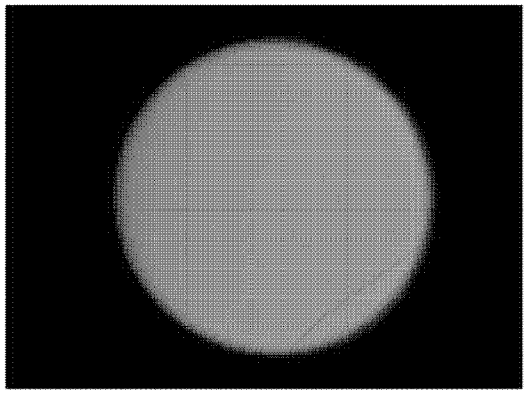

Intensity (arb. units)
2 Theta (deg.)

(c)

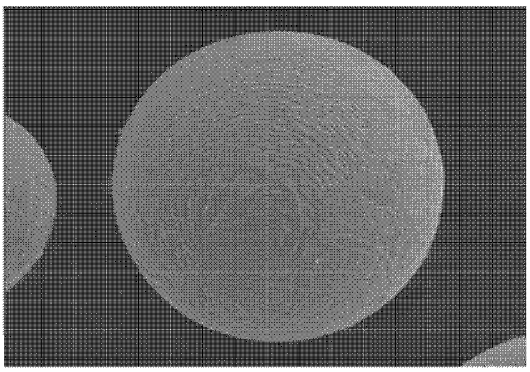
[도3]



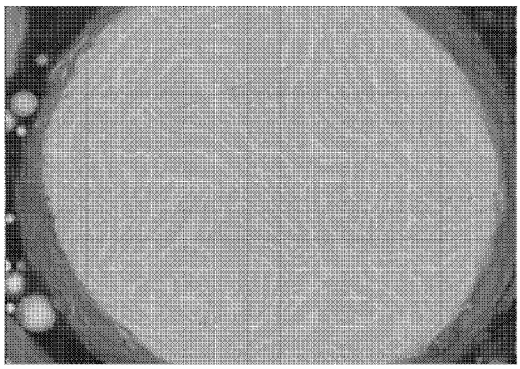
(a)



(b)

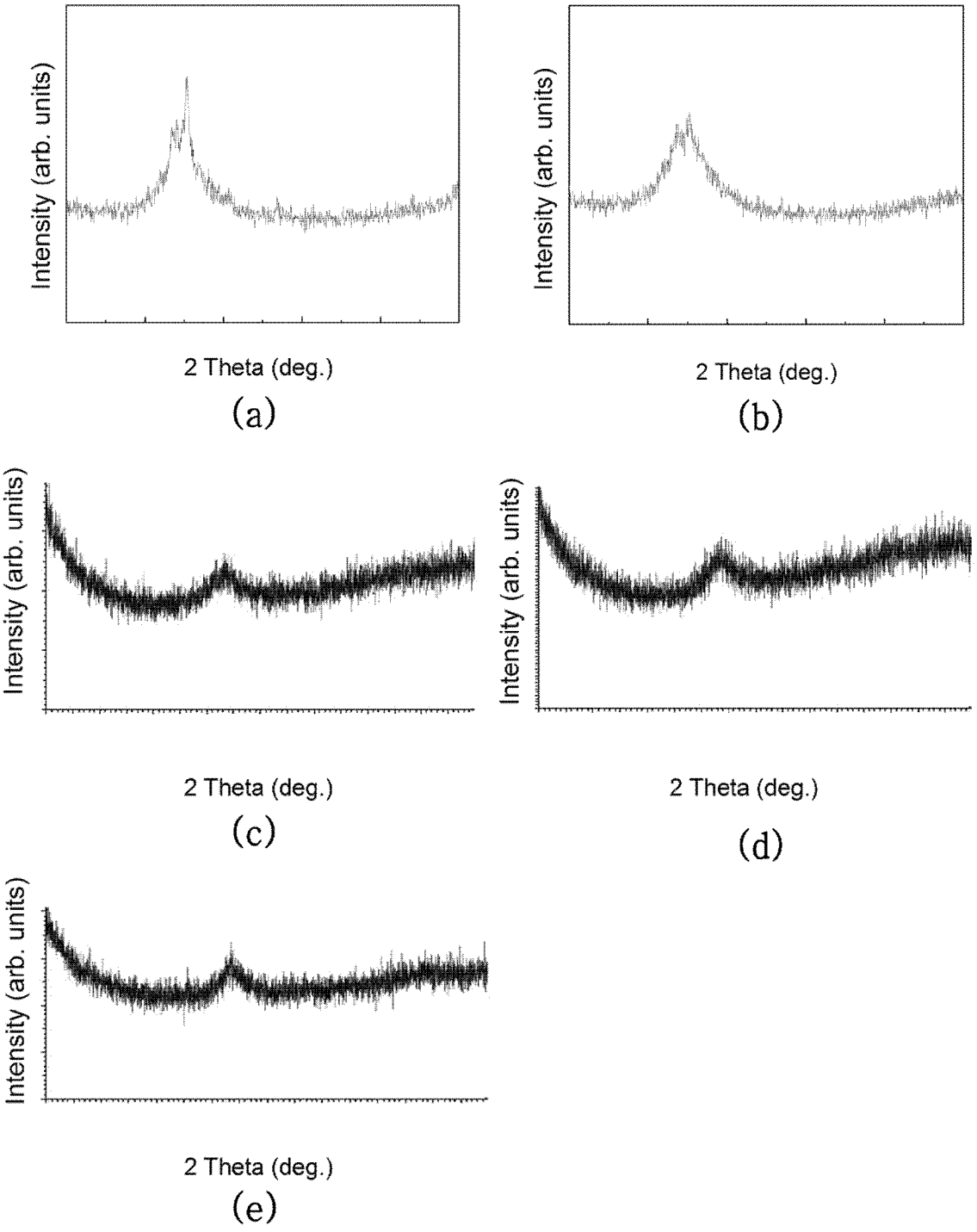


(c)

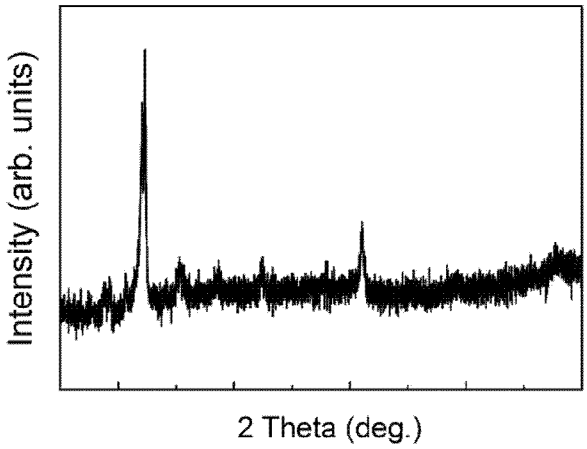


(d)

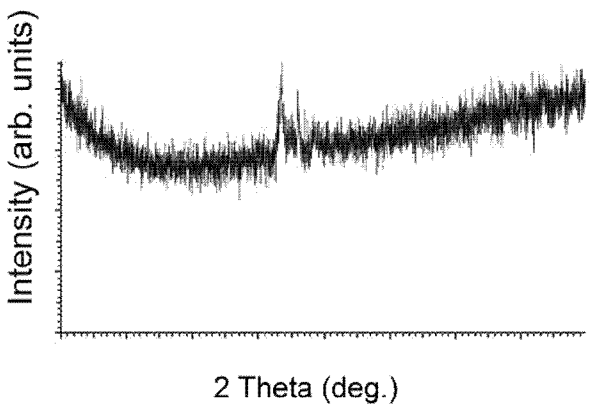
[도4]


Intensity (arb. units)
2 Theta (deg.)
(a)
Intensity (arb. units)
2 Theta (deg.)
(b)
Intensity (arb. units)
2 Theta (deg.)
(c)
Intensity (arb. units)
2 Theta (deg.)
(d)
Intensity (arb. units)
2 Theta (deg.)
(e)

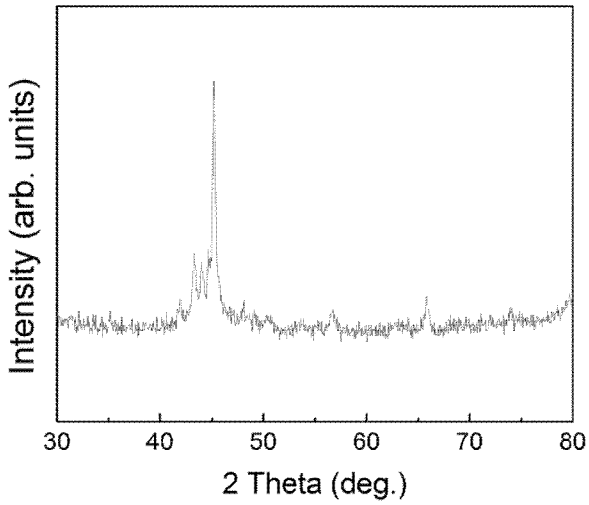
[도5]


Intensity (arb. units)
2 Theta (deg.)

(a)

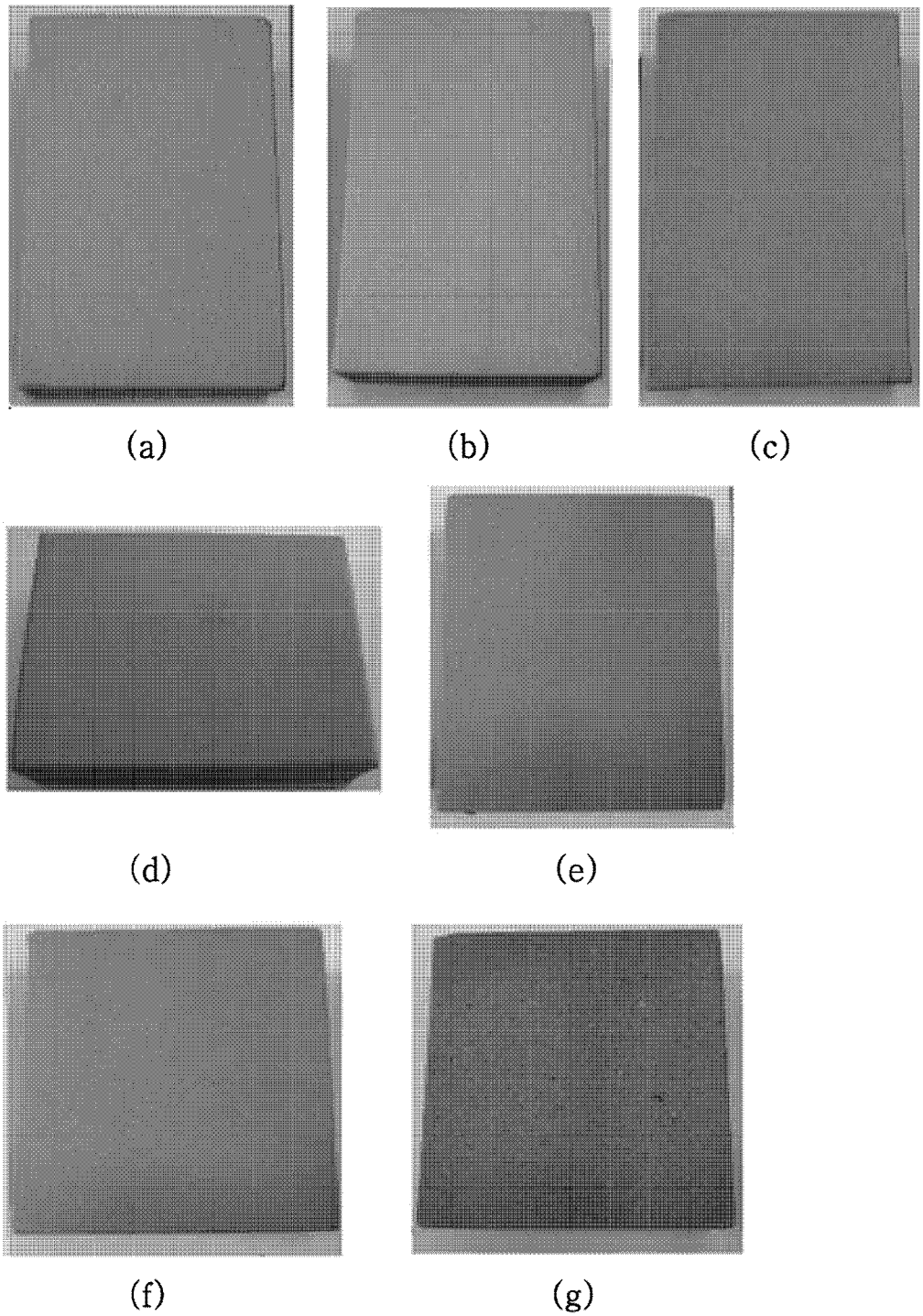

Intensity (arb. units)
2 Theta (deg.)

(b)

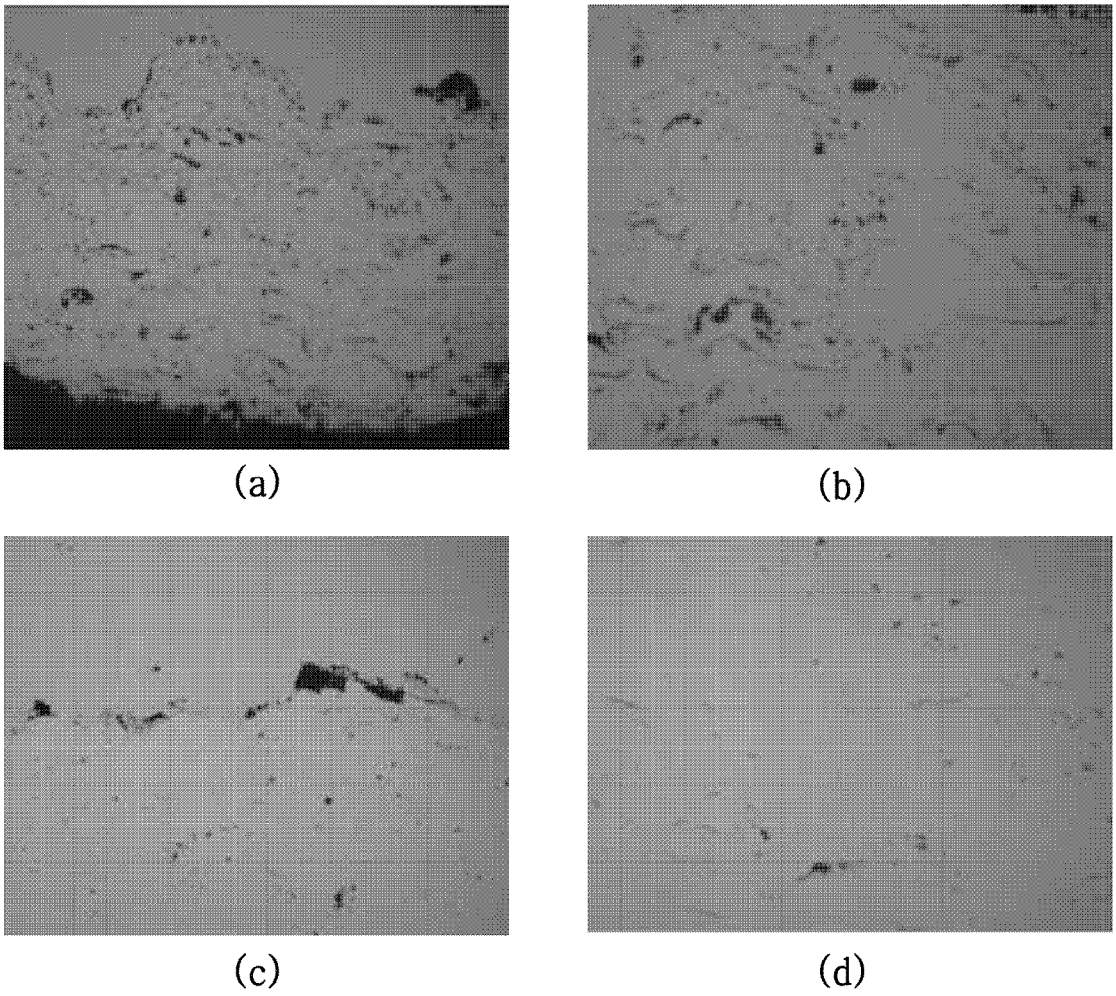

Intensity (arb. units)
30
40
50
60
70
80
2 Theta (deg.)

(c)

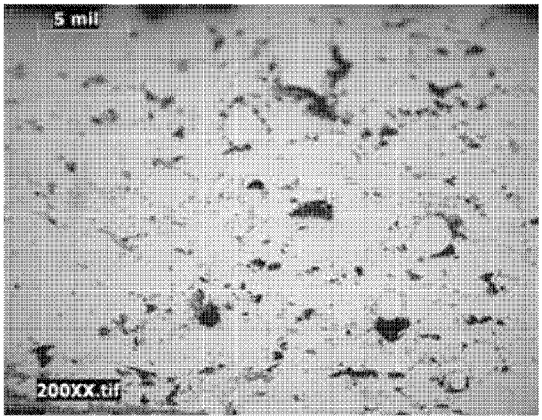
[도6]



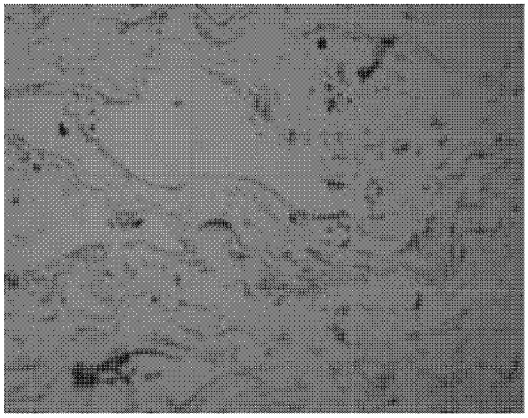
[도7]



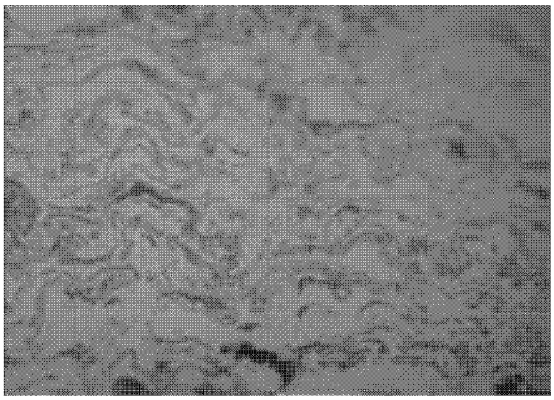
[도8]



(a)

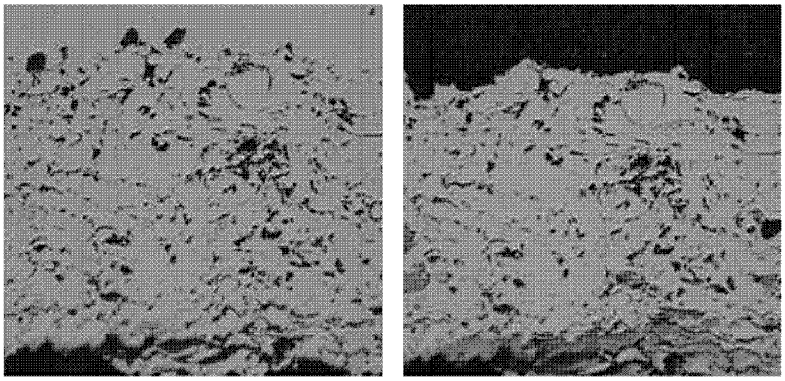


(b)

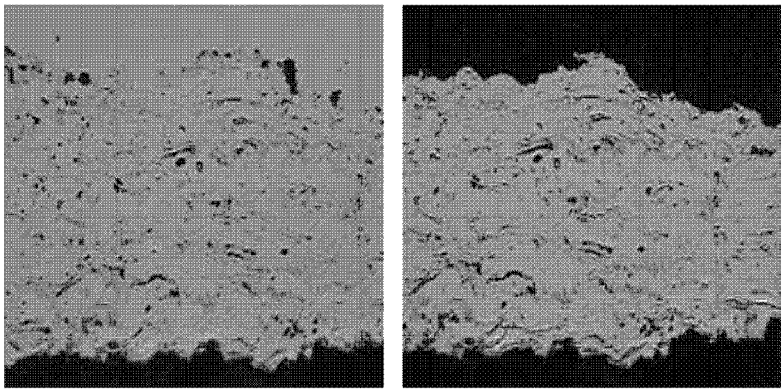


(c)

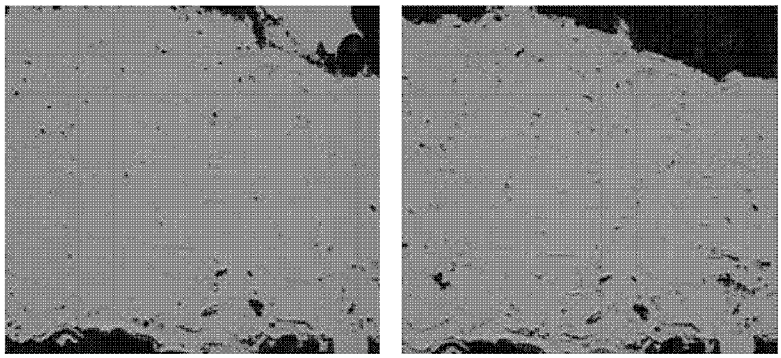
[도9]



(a)

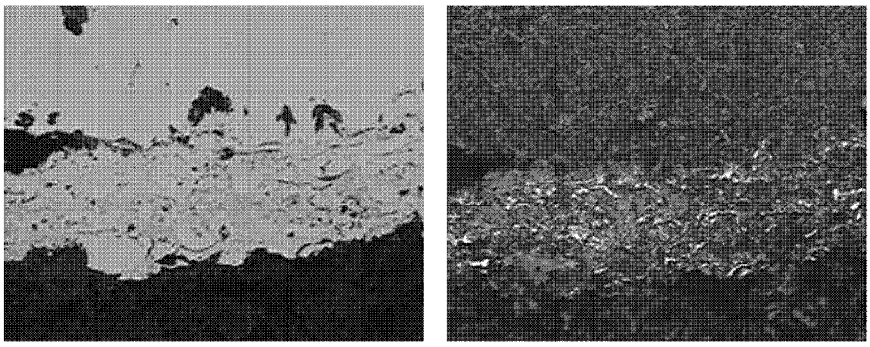


(b)

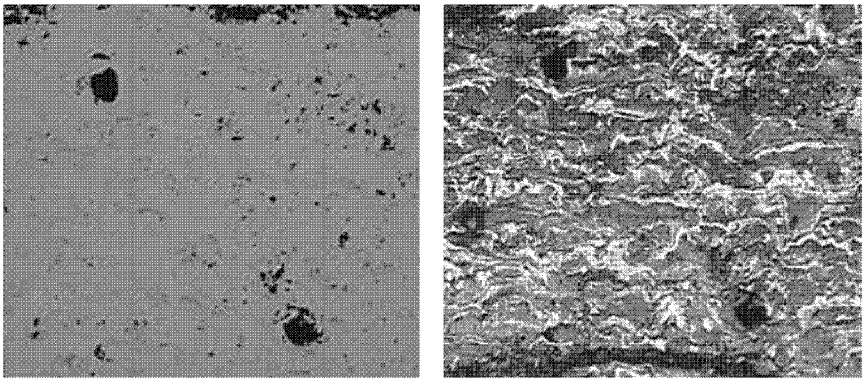


(c)

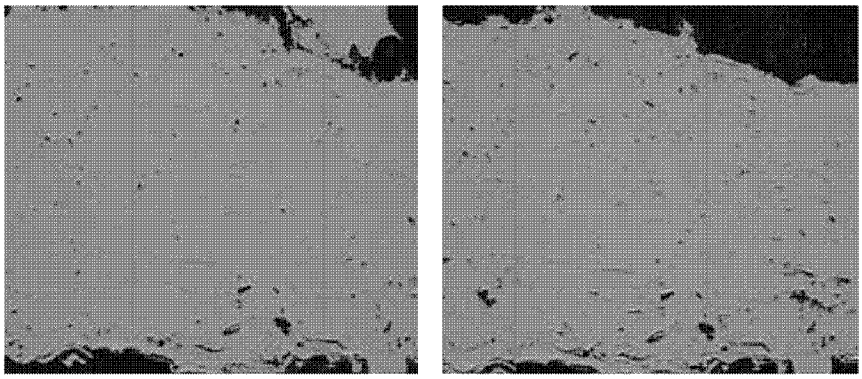
[도10]



(a)

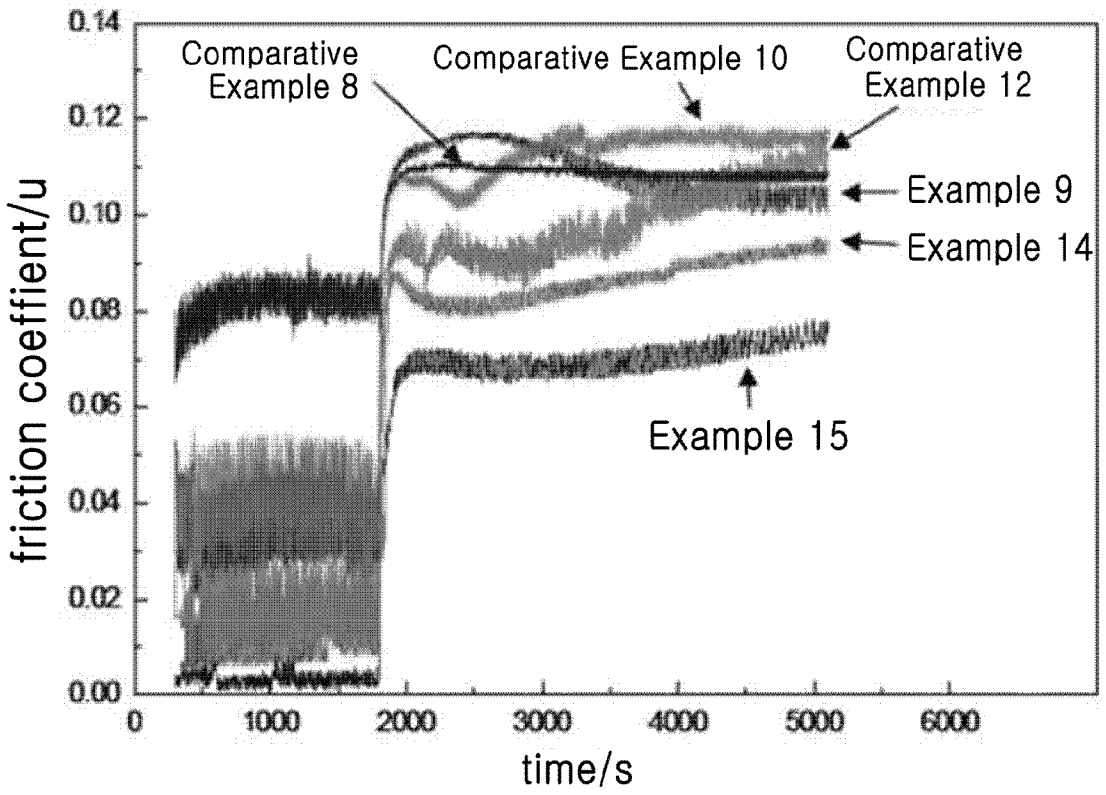


(b)

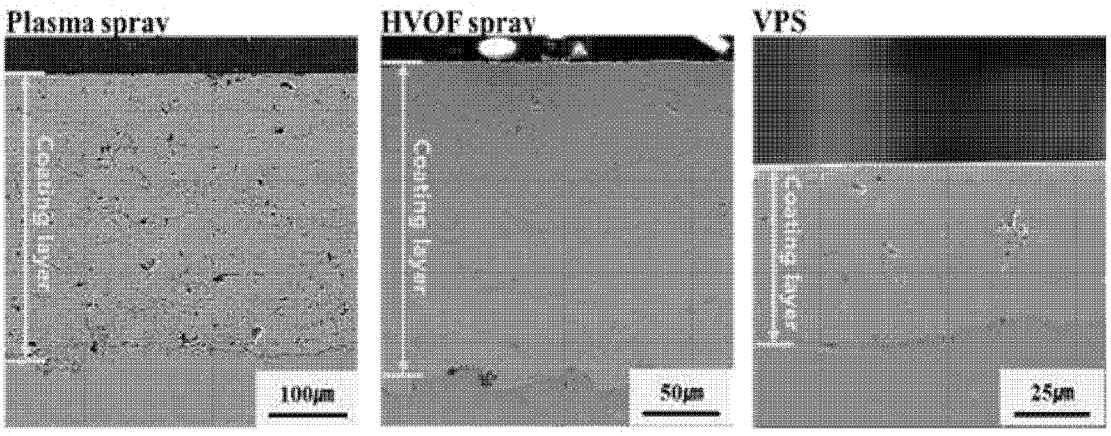


(c)

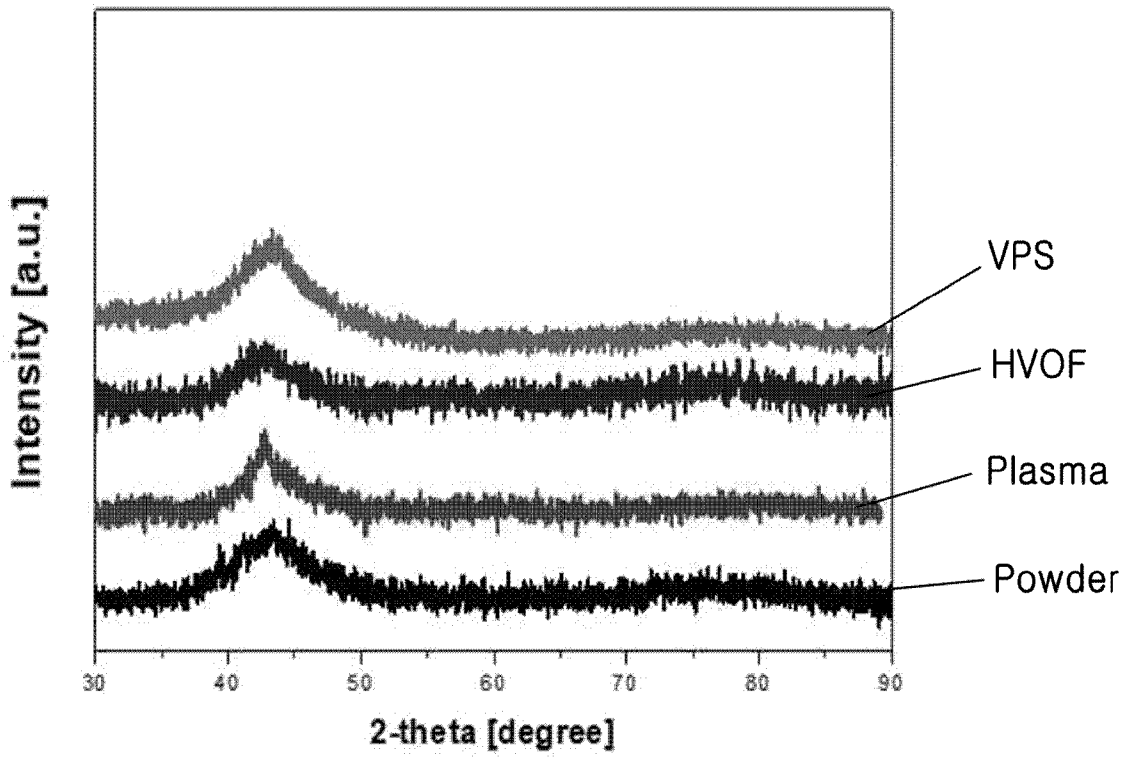
[도11]


Comparative Example 8
Comparative Example 10
Comparative Example 12
Example 9
Example 14
Example 15
friction coeffient/u
time/s
0.14
0.12
0.10
0.08
0.06
0.04
0.02
0.00
0
1000
2000
3000
4000
5000
6000

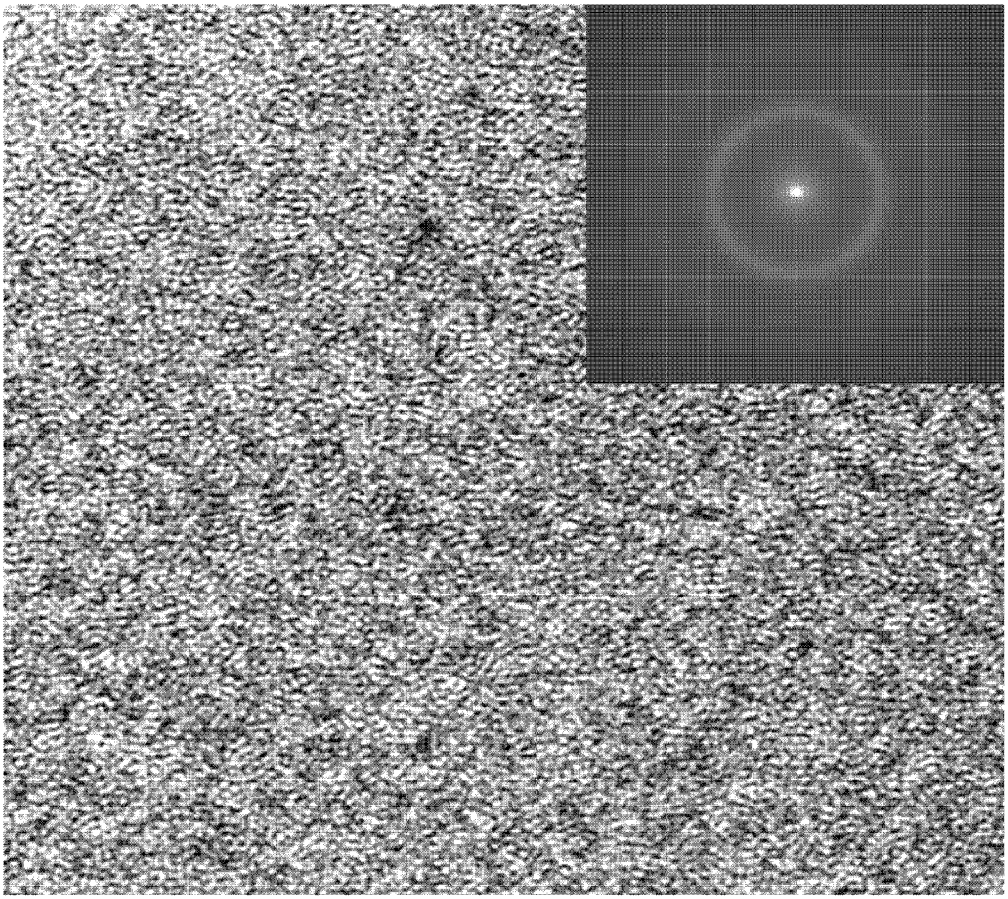
[도12]


Plasma spray
HVOF spray
VPS
Coating layer
Coating layer
Coating layer
100μm
50μm
25μm

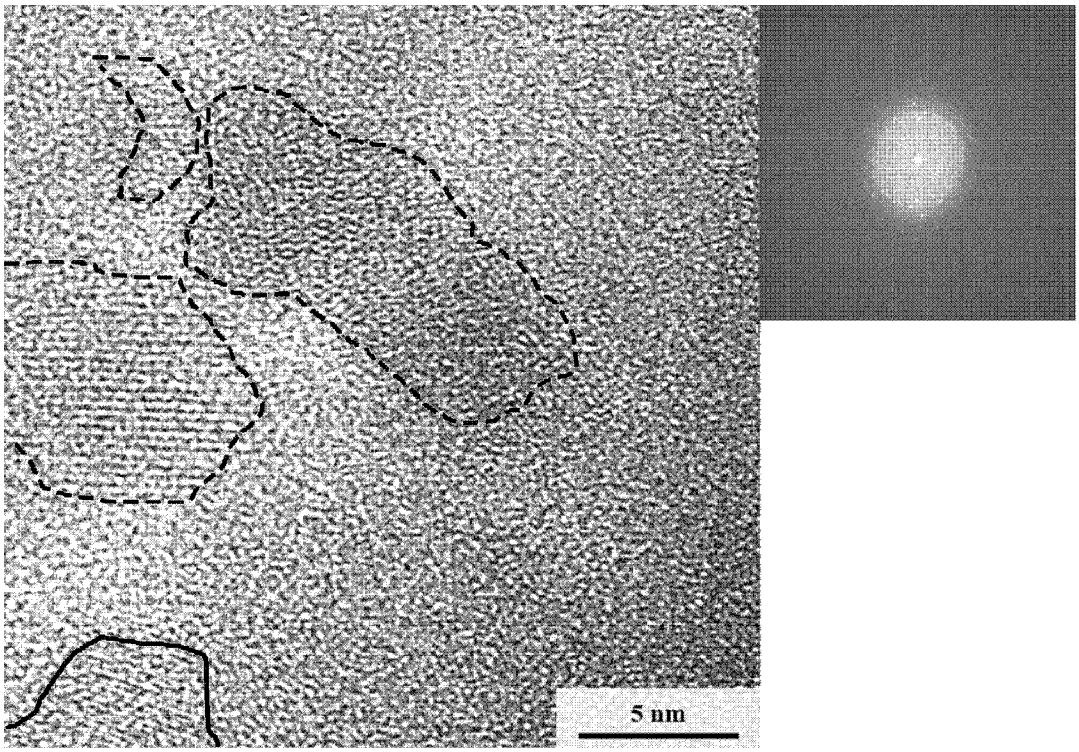
[도13]


Intensity [a.u.]
VPS
HVOF
Plasma
Powder
30
40
50
60
70
80
90
2-theta [degree]

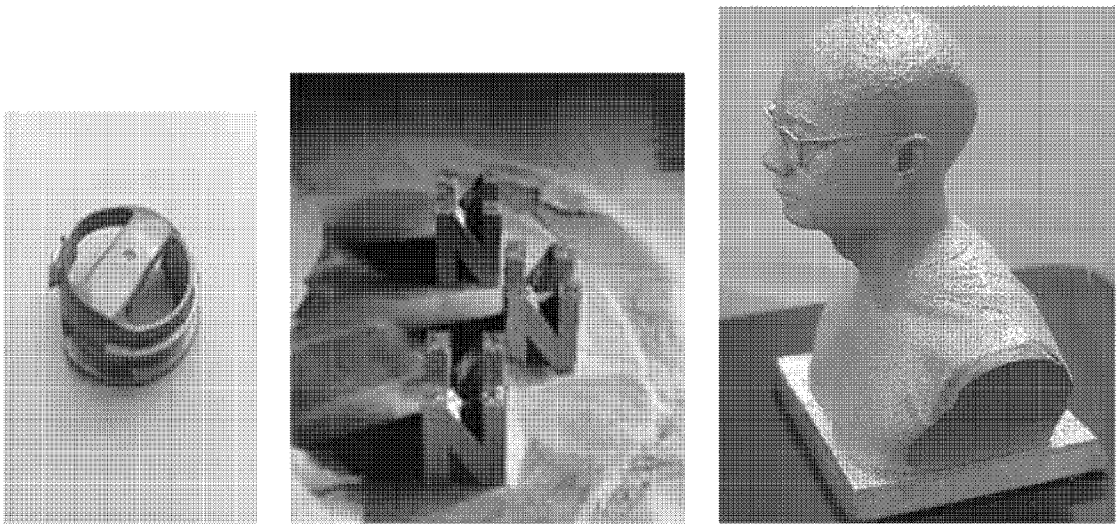
[도14]



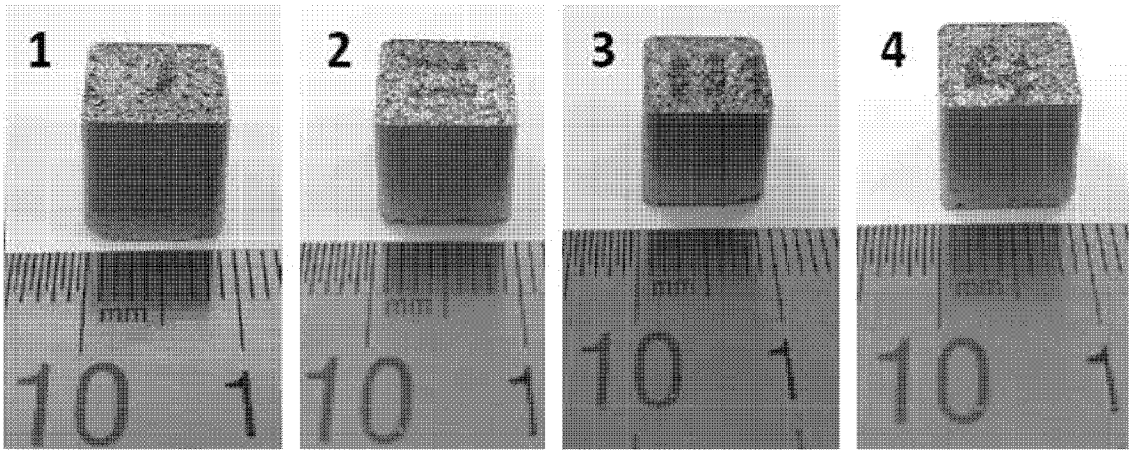
[도15]



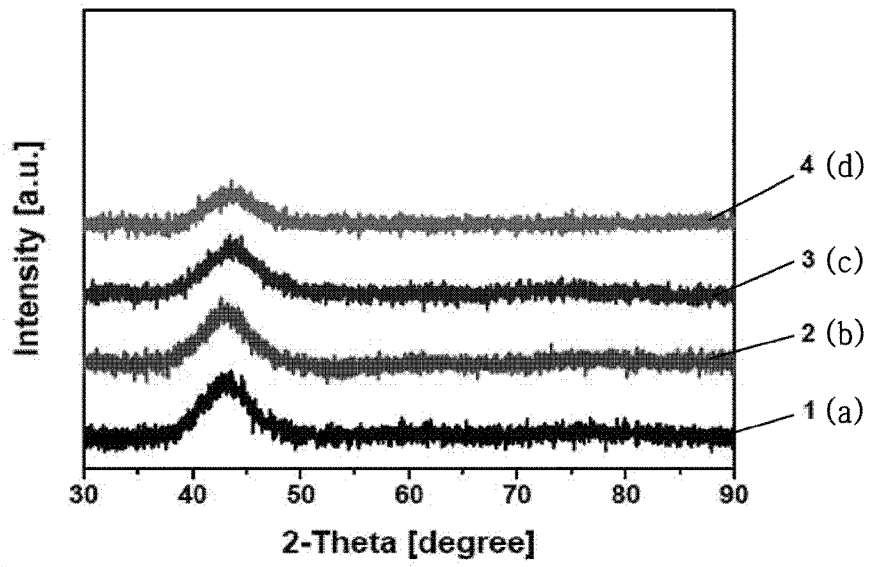
[도16]



[도17]


1
2
3
4
10
1

(a) (b) (c) (d)


Intensity [a.u.]
4 (d)
3 (c)
2 (b)
1 (a)
30
40
50
60
70
80
90
2-Theta [degree]

(e)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2019/008571

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B22F 3/10(2006.01)i, C22C 1/04(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)

B22F 3/10; B22F 1/00; C22C 18/00; C22C 38/20; C22C 45/02; C22C 9/00; C23C 4/06; H01F 1/00; C22C 1/04

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: iron (Fe), chrome (Cr), molybdenum (Mo), amorphous, glass transition temperature

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2012-0139821 A (CRUCIBLE INTELLECTUAL PROPERTY LLC.) 27 December 2012 See paragraphs [0006]-[0011], [0026]-[0044], [0061]-[0110]; and claims 1-7, 36, 42-44.	1,3-5,8-12,14-16
Y		2,6-7,13
Y	KR 10-0313348 B1 (CALIFORNIA INSTITUTE OF TECHNOLOGY) 28 December 2001 See page 2, lines 52-58; and claim 1.	2,6-7,13
A	US 4822415 A (DORFMAN et al.) 18 April 1989 See claims 1-3.	1-16
A	JP 2004-140322 A (ALPS ELECTRIC CO., LTD.) 13 May 2004 See paragraph [0064]; and claims 1-6.	1-16
A	JP 2008-045203 A (NIPPON STEEL CORP.) 28 February 2008 See paragraph [0019]; and claims 1-7.	1-16

☐ 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	Date of mailing of the international search report
29 OCTOBER 2019 (29.10.2019)	**30 OCTOBER 2019 (30.10.2019)**
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon, 35208, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-481-8578	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2019/008571

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2012-0139821 A	27/12/2012	CN 102859024 A	02/01/2013
		CN 106995906 A	01/08/2017
		EP 2558607 A1	20/02/2013
		EP 2558607 B1	09/08/2017
		KR 10-1450988 B1	15/10/2014
		US 10131978 B2	20/11/2018
		US 2013-0052361 A1	28/02/2013
		WO 2011-116350 A1	22/09/2011
KR 10-0313348 B1	28/12/2001	AU 6628794 A	24/10/1994
		AU 675133 B2	23/01/1997
		CA 2159618 A1	13/10/1994
		CN 1043059 C	21/04/1999
		CN 1122148 A	08/05/1996
		DE 69425251 T2	23/11/2000
		EP 0693136 A1	24/01/1996
		EP 0693136 A4	26/06/1996
		EP 0693136 B1	12/07/2000
		JP 08-508545 A	10/09/1996
		JP 4128614 B2	30/07/2008
		KR 10-1996-7002010 A	28/03/1996
		RU 2121011 C1	27/10/1998
		SG 43309 A1	17/10/1997
		US 5288344 A	22/02/1994
		US 5368659 A	29/11/1994
		WO 94-23078 A1	13/10/1994
US 4822415 A	18/04/1989	BR 8605732 A	18/08/1987
		CA 1291886 C	12/11/1991
		CN 86107901 A	20/05/1987
		DE 223202 T1	24/09/1987
		DE 3689512 T2	28/04/1994
		EP 0223202 A2	27/05/1987
		EP 0223202 A3	19/07/1989
		EP 0223202 B1	05/01/1994
		JP 62-130261 A	12/06/1987
JP 2004-140322 A	13/05/2004	CN 1312970 C	25/04/2007
		CN 1642400 A	20/07/2005
		KR 10-0542061 B1	11/01/2006
		KR 10-2004-0030235 A	09/04/2004
JP 2008-045203 A	28/02/2008	AU 2007-276073 A1	24/01/2008
		AU 2007-276073 B2	15/07/2010
		BR PI0714566 A2	02/04/2013
		BR PI0714566 B1	05/06/2018
		CA 2657779 A1	24/01/2008
		CA 2657779 C	09/09/2014
		CN 101490300 A	22/07/2009

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2019/008571

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
		CN 101490300 B	21/11/2012
		EP 2042617 A1	01/04/2009
		EP 2042617 A4	26/02/2014
		EP 2042617 B1	30/09/2015
		ES 2549861 T3	02/11/2015
		JP 5119465 B2	16/01/2013
		KR 10-1127241 B1	12/04/2012
		KR 10-2009-0023400 A	04/03/2009
		MY 145049 A	15/12/2011
		NZ 573271 A	26/10/2012
		RU 2009-105659 A	27/08/2010
		RU 2441094 C2	27/01/2012
		TW 200806800 A	01/02/2008
		TW I409342 B	21/09/2013
		US 2009-0246070 A1	01/10/2009
		US 8637163 B2	28/01/2014
		WO 2008-010603 A1	24/01/2008

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2019/008571

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

B22F 3/10(2006.01)i, C22C 1/04(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

B22F 3/10; B22F 1/00; C22C 18/00; C22C 38/20; C22C 45/02; C22C 9/00; C23C 4/06; H01F 1/00; C22C 1/04

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: 철(Fe), 크롬(Cr), 몰리브덴(Mo), 비정질(amorphous), 유리전이온도(glass transition temperature)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2012-0139821 A (크루서블 인텔렉쥬얼 프라퍼티 엘엘씨.) 2012.12.27 단락 [0006]-[0011], [0026]-[0044], [0061]-[0110]; 및 청구항 1-7, 36, 42-44 참조.	1,3-5,8-12,14-16
Y		2,6-7,13
Y	KR 10-0313348 B1 (캘리포니아 인스티튜트 오브 테크놀로지) 2001.12.28 페이지 2, 라인 52-58; 및 청구항 1 참조.	2,6-7,13
A	US 4822415 A (DORFMAN 등) 1989.04.18 청구항 1-3 참조.	1-16
A	JP 2004-140322 A (ALPS ELECTRIC CO., LTD.) 2004.05.13 단락 [0064]; 및 청구항 1-6 참조.	1-16
A	JP 2008-045203 A (NIPPON STEEL CORP.) 2008.02.28 단락 [0019]; 및 청구항 1-7 참조.	1-16

☐ 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

"D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌

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

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

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

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

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

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

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

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2019년 10월 29일 (29.10.2019)	2019년 10월 30일 (30.10.2019)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관
방승훈
전화번호 +82-42-481-5560

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2019/008571

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2012-0139821 A	2012/12/27	CN 102859024 A	2013/01/02
		CN 106995906 A	2017/08/01
		EP 2558607 A1	2013/02/20
		EP 2558607 B1	2017/08/09
		KR 10-1450988 B1	2014/10/15
		US 10131978 B2	2018/11/20
		US 2013-0052361 A1	2013/02/28
		WO 2011-116350 A1	2011/09/22
KR 10-0313348 B1	2001/12/28	AU 6628794 A	1994/10/24
		AU 675133 B2	1997/01/23
		CA 2159618 A1	1994/10/13
		CN 1043059 C	1999/04/21
		CN 1122148 A	1996/05/08
		DE 69425251 T2	2000/11/23
		EP 0693136 A1	1996/01/24
		EP 0693136 A4	1996/06/26
		EP 0693136 B1	2000/07/12
		JP 08-508545 A	1996/09/10
		JP 4128614 B2	2008/07/30
		KR 10-1996-7002010 A	1996/03/28
		RU 2121011 C1	1998/10/27
		SG 43309 A1	1997/10/17
		US 5288344 A	1994/02/22
		US 5368659 A	1994/11/29
		WO 94-23078 A1	1994/10/13
US 4822415 A	1989/04/18	BR 8605732 A	1987/08/18
		CA 1291886 C	1991/11/12
		CN 86107901 A	1987/05/20
		DE 223202 T1	1987/09/24
		DE 3689512 T2	1994/04/28
		EP 0223202 A2	1987/05/27
		EP 0223202 A3	1989/07/19
		EP 0223202 B1	1994/01/05
		JP 62-130261 A	1987/06/12
JP 2004-140322 A	2004/05/13	CN 1312970 C	2007/04/25
		CN 1642400 A	2005/07/20
		KR 10-0542061 B1	2006/01/11
		KR 10-2004-0030235 A	2004/04/09
JP 2008-045203 A	2008/02/28	AU 2007-276073 A1	2008/01/24
		AU 2007-276073 B2	2010/07/15
		BR PI0714566 A2	2013/04/02
		BR PI0714566 B1	2018/06/05
		CA 2657779 A1	2008/01/24
		CA 2657779 C	2014/09/09
		CN 101490300 A	2009/07/22

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2019/008571

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
		CN 101490300 B	2012/11/21
		EP 2042617 A1	2009/04/01
		EP 2042617 A4	2014/02/26
		EP 2042617 B1	2015/09/30
		ES 2549861 T3	2015/11/02
		JP 5119465 B2	2013/01/16
		KR 10-1127241 B1	2012/04/12
		KR 10-2009-0023400 A	2009/03/04
		MY 145049 A	2011/12/15
		NZ 573271 A	2012/10/26
		RU 2009-105659 A	2010/08/27
		RU 2441094 C2	2012/01/27
		TW 200806800 A	2008/02/01
		TW I409342 B	2013/09/21
		US 2009-0246070 A1	2009/10/01
		US 8637163 B2	2014/01/28
		WO 2008-010603 A1	2008/01/24