



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2007-0100215  
(43) 공개일자 2007년10월10일

(51) Int. Cl.

C22C 9/00 (2006.01) C22C 1/02 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0096084

(22) 출원일자 2007년09월20일

심사청구일자 2007년09월20일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울 성북구 안암동5가1 고려대학교 내

(72) 발명자

이재철

서울 도봉구 창1동 대우그린아파트 103동 2101호

김규현

서울 중랑구 묵1동 신내5단지 두산아파트 527동 704호

이승재

서울 강남구 역삼2동 777-44호 401호

(74) 대리인

이경란

전체 청구항 수 : 총 7 항

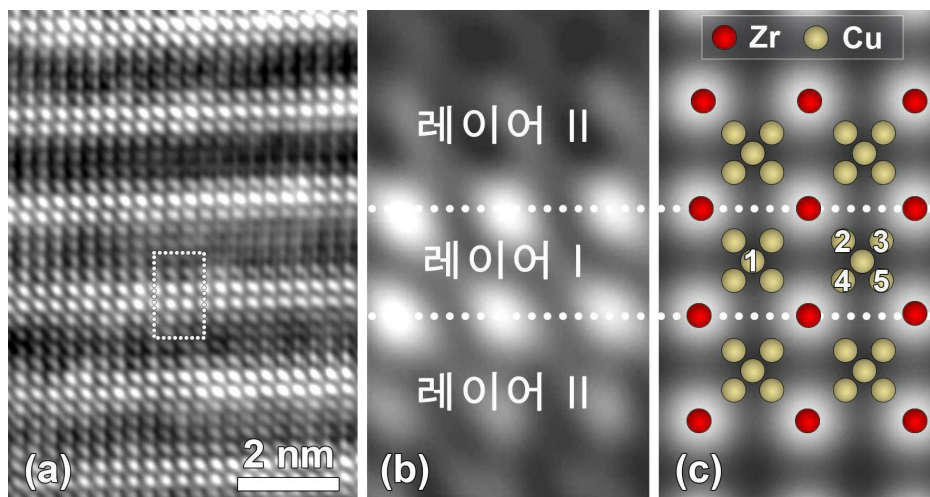
(54) 초격자상을 포함하는 Cu-Zr 2원계 복합재 및 그제조방법

### (57) 요약

본 발명은 초격자상을 포함하는 Cu-Zr 2원계 복합재 및 그 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는, Cu 및 Zr로 구성된 초격자상을 포함하는 구리계 복합재로서, 일반식  $Cu_{100-x}Zr_x$  (단,  $0 < x < 20$ )로 표시되는 초격자상을 포함하는 구리계 복합재 및 그 제조방법에 관한 것이다.

본 발명에 의하면, 본 발명에 따른 초격자상을 포함한 구리계 복합재는 가격이 저렴한 구리를 대부분 사용하면서도, 초격자상을 포함하는 미세한 복합구조에 의해 높은 강도를 유지함과 동시에 소성이 향상된 우수한 기계적 특성을 가지고 있어, 가격 경쟁력, 강도, 연신율을 동시에 확보할 수 있는 차세대 구조용 소재로서 활용가능하다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 07-GQ-1-0002

부처명 산업자원부

연구사업명 생산기반혁신기술개발사업

연구과제명 계면반응 제어를 통한 금속기지 복합재료의 개발 및 특성평가

주관기관 한국생산기술연구원

연구기간 2007년 01월 01일 ~ 2007년 12월 31일

---

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

Cu 및 Zr로 구성된 초격자상을 포함하는 구리계 복합체로서,  
일반식  $Cu_{100-x}Zr_x$  (단,  $0 < x < 20$ )로 표시되는 초격자상을 포함하는 구리계 복합체.

### 청구항 2

제1항에 있어서,  
상기 x는  $0 < x \leq 10$ 인 구리계 복합체.

### 청구항 3

제1항에 있어서,  
상기 x는  $8 < x < 9$ 인 구리계 복합체.

### 청구항 4

제1항에 있어서,  
상기 구리계 복합체는 상기 초격자상과 Cu결정상이 반복적으로 나타나는 층상구조의 공정 조직을 가지는 구리계 복합체.

### 청구항 5

제4항에 있어서,  
상기 층상구조의 층상간격은 55~65nm인 구리계 복합체.

### 청구항 6

Cu 및 Zr을 계량한 다음 아크용해하여 잉곳을 제조하는 단계; 및  
상기 제조된 잉곳을 구리몰드에 흡입주조하는 단계;  
를 포함하는, Cu 및 Zr로 구성된 초격자상을 포함하는 구리계 복합체의 제조방법.

### 청구항 7

제6항에 있어서,  
상기 Cu 및 Zr의 조성은 일반식  $Cu_{100-x}Zr_x$  (단,  $0 < x < 20$ )을 만족하는 Cu 및 Zr로 구성된 초격자상을 포함하는 구리계 복합체의 제조방법.

## 명세서

### 발명의 상세한 설명

#### 기술 분야

<1> 본 발명은 초격자상을 포함하는 Cu-Zr 2원계 복합체에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 강화상으로 작용하는 초격자상을 포함하는 매우 미세한 공정 조직이 형성된 구리계 복합체 및 그 제조방법에 관한 것이다.

#### 배경 기술

<2> 최근 기계부품의 소형화, 경량화, 다기능화 추세에 따라 기존 구조용 소재의 기계적 특성 및 기능성을 향상시킨 복합기능화 구조용 금속소재가 요구되고 있다. 이와 같은 시대의 요구에 부응하는 혁신소재로서 벌크 비정질 재료와 벌크 나노재료가 세계적으로 매우 활발히 연구되고 있다. 원자구조를 비정질화한 벌크 비정질 금속 소재는 1993년 미국의 캘리포니아 공대(Caltech)에서 최초로 보고된 이래 기존 금속 소재의 물성한계를 증가하는

차세대 구조용 금속소재로서 주목되고 있다. 이와 함께, 2003년 독일에서 J. Eckert 연구팀에 의해 Ti계 벌크 나노복합재료의 개발을 통해 기존 재료로는 얻을 수 없는 고강도 합금을 개발하기 이르렀다.

- <3> 그러나 벌크 비정질 재료의 경우, 강도가 매우 높으나 대부분 연신율이 낮아 구조재료로서의 이용에 한계를 지니고 있다. 이에, 벌크 비정질 재료를 복합화하는 방법으로서, 제2상으로 강화시키는 복합화 기술을 들 수 있다. 이 방법은 높은 강도를 가진 모재(matrix)에 모재와는 서로 다른 영율과 강도를 갖는 결정상을 첨가시키는 기술로서 다중 전단파의 생성을 유도함과 동시에 균열의 전파를 효율적으로 억제하는 것으로, 비정질 합금을 제조할 때 Ta, Ti, Zr 등을 다량 함유한 결정상을 정출시키는 기술이 그 대표적인 예이다. 상기와 같은 기술을 이용하여 벌크 비정질 재료의 연신율을 확보하고자 하였으나, 제조방법이 간단하지 않고, 제조된 시료의 크기가 매우 제한되어 (약 지름 1~2mm) 산업적 응용에 어려움을 지니고 있다.
- <4> 또한, 주원소재가 지르코늄, 티타늄 등 고가의 원소소재로서 제조단가가 매우 높다는 단점이 있다. 최근 개발된 벌크 나노복합재료의 경우 나노구조의 기지상 내부에 수지상을 석출시켜 높은 연신율을 얻는데 성공했으나 역시 값비싼 티타늄을 이용했기 때문에 가격 경쟁력에서 단점이 있다 ("Novel Ti-base nanostructure-dendrite composite with enhanced plasticity" G. He et al., Nature materials, vol. 2, p.33-37, 2003).
- <5> 일반적으로, 결정립의 크기를 미세화할 경우 합금의 강도가 크게 향상되는데, 최근 연구되는 나노구조재료가 나타내는 고강도 또한 이러한 강화기구에 근거하고 있다. 그러나 대부분의 고강도 합금들은 상온에서 매우 낮은 연신율을 보여 그 응용에 많은 제약이 따르며, 이에 따라 소성변형율이 낮은 고강도재료의 변형거동을 이해하고 소성을 향상시키기 위한 다양한 연구가 진행되고 있다.
- <6> 비정질 합금과는 달리 최근에는 결정질 합금에서도 매우 미세한 크기의 공정조직을 형성시킴으로써 강도와 소성을 동시에 향상시키는 기술이 보고되고 있다. 이 합금들은 높은 강도와 소성을 나타낼 뿐만 아니라 비정질 합금보다 냉각속도의 영향을 비교적 덜 받아 열적, 기계적 특성이 더욱 안정하다는 장점을 가지고 있다.
- <7> 매우 미세한 공정조직을 이용하여 높은 강도와 소성을 나타내는 기술이 최근 Cu기 합금에도 적용되었고, Lee 등은 Cu-Zr-Al 조성을 이용하여 매우 미세한 복합재료를 개발하였고, 높은 강도를 가지고 있으나, 소성변형 중 초정으로 정출된 조대한 초격자상에서 미세균열이 우선적으로 생성되고 이 균열이 초정/기지상의 계면을 따라 쉽게 전파하여 높은 소성을 얻기는 어려웠다.
- <8> 따라서, 강도를 증가시키면서도 취성이 동시에 향상되는 새로운 복합조직의 합금에 대한 개발이 요구되고 있다.

## 발명의 내용

### 해결 하고자하는 과제

- <9> 본 발명의 목적은 초격자상을 포함한 미세한 복합구조를 가짐으로써 높은 강도를 유지함과 동시에 소성이 향상된 구리계 복합재 및 그 제조방법을 제공한다.

### 과제 해결수단

- <10> 상기 기술적 과제를 해결하기 위하여, 본 발명에서는,
- <11> Cu 및 Zr로 구성된 초격자상을 포함하는 구리계 복합재로서, 일반식  $Cu_{100-x}Zr_x$  (단,  $0 < x < 20$ )로 표시되는 구리계 복합재를 제공할 수 있다.
- <12> 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 x는  $0 < x \leq 10$ 일 수 있다.
- <13> 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 x는  $8 < x < 9$ 이다.
- <14> 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 구리계 복합재는 상기 초격자상과 Cu결정상이 반복적으로 나타나는 층상구조의 공정 조직을 가질 수 있다.
- <15> 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 층상구조의 층상간격은 55~65nm일 수 있다.
- <16> 또 다른 측면에서, 본 발명은,
- <17> Cu 및 Zr을 계량한 다음 아크용해하여 잉곳을 제조하는 단계; 및
- <18> 상기 제조된 잉곳을 구리몰드에 흡입주조하는 단계;

- <19> 를 포함하는, Cu 및 Zr로 구성된 초격자상을 포함하는 구리계 복합재의 제조방법을 제공한다.
- <20> 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 Cu 및 Zr의 조성은 일반식  $Cu_{100-x}Zr_x$  (단,  $0 < x < 20$ )을 만족할 수 있다.

### 효 과

- <21> 상술한 바와 같이 본 발명에 따른 초격자상을 포함한 구리계 복합재는 가격이 저렴한 구리를 대부분 사용하면서도, 초격자상을 포함하는 미세한 복합구조에 의해 높은 강도를 유지함과 동시에 소성이 향상된 우수한 기계적 특성을 가지고 있어, 가격 경쟁력, 강도, 연신율을 동시에 확보할 수 있는 차세대 구조용 소재로서 활용가능하다.

### 발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- <22> 이하, 본 발명에 따른 초격자상을 포함한 구리계 복합재에 대해서 보다 상세하게 설명하기로 한다.
- <23> 또한, 본 발명의 바람직한 실시예들을 상세히 설명하기에 앞서 본 발명에서 사용되는 용어에 대해서 먼저 설명하기로 한다.
- <24> 여기서, 초격자상(superlattice)이란 몇 개의 단위포(單位胞, unit cell)가 모여 초구조(超構造; superstructure)를 형성하고, 이것이 하나의 단위포 역할을 하는 경우의 격자를 뜻한다.
- <25> 공정(eutectic)은 냉각 과정에서 하나의 용액에서 두 개 이상의 고상(固相)이 밀접하게 혼합된 조직으로의 변화 또는 그 반응으로 생긴 조직을 의미한다. 평균상태 그림으로서 공정성분(共晶性分)보다 합금원소 농도가 적을 때에는, 아공정(亞共晶), 많을 때에는 과공정(過共晶)이라 한다.
- <26> 본 발명에 따른 구리계 복합재는 빠른 냉각속도를 가진 흡입 주조법 또는 인젝션 주조법 등을 이용하여 제조가 가능한 구리계 합금이다.
- <27> 본 발명의 구리계 복합재는  $Cu_5Zr$ 를 기본으로 하는 초격자상(superlattice) 및 Cu 결정상으로 이루어진 매우 미세한 복합재로, 기존에 Cu 및 Zr을 포함하는 합금은 Cu가 초정으로 형성되는 것이고, 이는 합금의 강도가 크게 저하될 수 있으며, 조대한 Cu 초정상과 모재상 사이의 계면을 따라 균열의 전파가 용이하게 되어 소성변형률이 크게 저하되는 것에 비해, 본 발명에 따른 구리계 복합재는 높은 강도의 초격자상과 연성이 높은 Cu상이 매우 미세한 공정조직을 형성하여 합금의 기계적 특성을 효과적으로 향상시킨다.
- <28> 또한, 초격자상에 의해 강도가 매우 높아지는 경우, 취성이 강하여, 소성 구간에서는 먼저 균열이 발생하게 된다. 이는 크기가 큰 초격자상에 우선적으로 응력이 집중되어 균열이 먼저 발생하고, 이 균열이 점차적으로 커짐에 따라 재료가 거시적인 파괴를 일으키기 때문이다. 이에 따라, 초격자상이 소성구간에서 결국 역할을 제대로 하지 못하게 되어, 소성가공 하는데 어려움이 있다. 다시 말해, 상기 초격자상이 초정으로 형성될 경우, 조대한 초격자상에서 미세균열이 우선적으로 생성되고, 이 균열이 초정/기지상의 계면을 따라 쉽게 전파되어 결과적으로 높은 소성을 얻기 힘든 구조를 가지게 되는 것이므로, 초격자상이 조대한 초정으로 생성되는 것을 억제할 필요가 있다.
- <29> 본 발명은 상기 초격자상과 Cu 상이 미세하게 공정조직을 형성하게 되는 것으로, 상기 미세한 공정조직이 복합재 내에 걸리는 응력을 재료 내에 효율적으로 분산시키는 역할을 하여 강화상으로 작용하는 초격자상에 균열이 나타나지 아니하고, 소성구간에서 파괴가 일어나지 않아 본래 강화상의 역할을 충실하게 되어 소성가공이 가능하게 하고, 이에 따라 상업적 응용성도 더욱 향상시킨 것이다.
- <30> 본 발명에 따른 구리계 복합재는 Cu 및 Zr로 구성된 초격자상을 포함하는 2원계 구리계 복합재로서, 일반식  $Cu_{100-x}Zr_x$  (단,  $0 < x < 20$ )로 표시된다.
- <31> 상기 x는  $0 < x < 20$ 의 경우에, 본 발명에 따른 초격자상이 생성되고, 특히,  $0 < x \leq 10$ 인 경우, 초격자상을 포함하여 강도가 향상되면서도, 소성가공이 가능한 구리계 복합재의 제조가 가능하다. 더욱 바람직하게는,  $8 < x < 9$ 의 경우에, 초정의 형성이 억제되고 매우 미세한 공정조직으로만 합금이 제조되어 소성변형률이 더욱 증가된다.  $x > 20$ (in. at%)의 경우, Cu-Zr의 금속간화합물의 함유량이 점차 증가하게 되어 제조되는 복합재의 취성이 급격하게 증가되며, 특히,  $33 \leq x \leq 53$ 인 경우 비정질합금이 형성되어, 제조되는 합금의 제조 가능한 크기 및 소성이 크게 저하된다.
- <32> 또한, 상기 구리계 복합재는 상기 초격자상과 Cu결정상이 반복적으로 나타나는 층상구조의 공정 조직을 가지는

것으로, 상기 초격자상은  $\text{Cu}_5\text{Zr}$ 을 단위셀로 하고 있다.

- <33> 상기  $\text{Cu}_5\text{Zr}$ 의 결정학적 정보 및 열역학적 특성을 분석하여 보면, 아래와 같다.
- <34> 상기 초격자상을 정대축에서 HRTEM 영상을 기록한 결과 도1(a)와 같다.
- <35> 또한, 초격자상에서 나타나는 주기적인 명암 차이의 근원을 분석하기 위하여, 도1(a)의 밝은 부분과 어두운 부분의 경계를 확대하여 나타낸 것이 도1(b)와 같다. 여기서, 밝은 층과 어두운 층을 각각 레이어 I (Layer I), 레이어 II (Layer II)로 하고, 조성을 분석해보면, 레이어 I (Layer I)은 II에 비하여 Zr을 많이 포함하고 있다. 이는 레이어 I (Layer I)에 Zr 원자가 침입하여 있거나 또는 Zr이 기존의 Cu를 치환하여 존재하는 것이다. 이때 초격자 구조에서 관찰되는 밝은 층과 어두운 층의 배열이 매우 균일하게 유지되고 있는 것을 고려할 때, 특정한 장소의 원자들이 Zr으로 규칙적으로 치환되어 있는 규칙적 치환형 고용체(ordered solid solution)로 존재 가능하다.
- <36> 상기한 바에 따라, 정대축에서 관찰된 고분해능사진을 전산모사하고 이때의 Cu, Zr 원자 위치를 계산하여 나타낸 것이 도1(c)이다. 상기 도1(c)로부터 알 수 있듯이, Zr이 치환될 수 있는 Cu의 장소는 1에서 5로 표시된 곳이며, Zr 원자가 이 자리들을 치환되는 위치에 따라, 생성 엔탈피를 계산하여보면, 초격자구조는 Zr이 1번 자리의 Cu를 치환하는 경우에 가장 안정한 에너지를 가질 것으로 예측되어, 상기 초격자 구조는 도 1c의 1번 자리가 Zr으로 치환된 레이어 I (Layer I)과 본래의  $\text{Cu}_5\text{Zr}$ 의 구조를 가지는 레이어 II (Layer II)의 반복으로 이루어지는 구조일 때 바람직할 것이다. 또한 이 초격자상은 현재까지 알려진 Cu-Zr 평형 상태도에서 보고되지 않은 새로운 상이다.
- <37> 또한, 상기 층상구조의 층상간격은 55~65nm일 수 있으며, 강화상으로 작용하는 초격자상이 매우 미세한 크기로 재료 내에 균일하게 분포하고 있어 합금의 강도를 효과적으로 향상 시키며 합금의 소성변형률을 흡수하는 Cu상 또한 미세한 크기로 균일하게 분포되어 재료의 소성변형률을 크게 향상시킨다. 더욱이 이와 같이 미세하고 복잡한 공정조직에 의하여 재료 내에 발생된 균열의 전파가 용이하지 않게 되어 합금의 소성변형률은 더욱 향상된다.
- <38> 또한, 본 발명의 초격자상을 포함하는 복합재는, 하기의 방법으로 제한되는 것은 아니나, Cu 및 Zr을 계량한 다음 아크용해하여 잉곳을 제조하고, 상기 제조된 잉곳을 구리몰드에 흡입주조하여 제조가능하며, 흡입주조에 의해 시편을 빨리 냉각시킴으로써 초격자상 및 매우 미세한 규모의 공정조직을 형성시킨다. 상기 방법에 따라 제조된 복합재의 Cu 및 Zr의 조성은 일반식  $\text{Cu}_{100-x}\text{Zr}_x$  (단,  $0 < x < 20$ )을 만족한다. 특히, 쌍롤형 박판주조공정을 이용하는 경우 매우 고강도 고신율의 판재형 재료를 생산가능하다.
- <39> 또한, 상기 방법 중에, 당해 기술분야의 통상적인 범위 내에서 제조단계 중 일부의 생략이나 부가를 할 수 있다.

### 실시예

- <40> 본 발명은 다양한 변환을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변환, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.
- <41> 이하, 본 발명을 하기 실시예를 들어 예시하기로 하되, 본 발명의 보호범위가 하기 실시예로만 한정되는 것은 아니다.
- <42> **실시예 1 내지 3 : 본 발명에 따른 초격자상을 포함하는 구리계 복합재의 제조**
- <43> (1) 아공정조성의  $\text{Cu}_{93}\text{Zr}_7$ , 공정조성의  $\text{Cu}_{91.5}\text{Zr}_{8.5}$ , 과공정조성의  $\text{Cu}_{90}\text{Zr}_{10}$ 을 제조하기 위해, Cu(99.99%)와 Zr(99.7%) 원소를 각각 계량한 후 이것을 아크용해하여 잉곳으로 제조하였다. 잉곳 제조시 구성원소들이 균일하게 혼합되도록 여러 차례 반복 용해하였다. 제조된 잉곳은 구리 몰드에 흡입주조하여 직경 2mm의 봉상시편을 제작하였다. 이때, 실시예 1 내지 3에서 Cu:Zr의 비율은 각각 93:7, 91.5:8.5, 90:10으로 제조하였다.
- <44> 도 2는 상기 제조된  $\text{Cu}_{93}\text{Zr}_7$  조성의 복합재,  $\text{Cu}_{91.5}\text{Zr}_{8.5}$  조성의 복합재,  $\text{Cu}_{90}\text{Zr}_{10}$  조성의 복합재에 대한 미세조직

사진이다. 상기 아공정조성의  $\text{Cu}_{93}\text{Zr}_7$  복합재의 경우, 도2(a)에 나타난 바와 같이, Cu를 다량 함유한 수지상의 초정( $\alpha$ )과 미세한 층상구조(lamellae)를 갖는 공정으로 구성되어 있다. 상기 공정조성의  $\text{Cu}_{91.5}\text{Zr}_{8.5}$  복합재는 도2(b)와 같이 저배율(2500배)에서 관찰할 경우, 단상으로 구성되어 있는 것으로 보이지만 이를 확대할 경우 약 60 nm정도의 매우 미세한 층간 간격을 갖는 공정조직으로 관찰되었다. 현재까지 알려진 미세한 공정의 층간 간격이 160~500 nm임에 비추어 볼 때, 상기 공정조직은 매우 미세한 것임을 알 수 있다. 상기 과공정 조성의  $\text{Cu}_{90}\text{Zr}_{10}$ 의 경우, 도2(c)와 같이 침상의 초정(S)과 층상구조의 공정으로 형성되어 있는 것을 알 수 있다.

<45> (2) 상기 복합재들 중 하나인  $\text{Cu}_{91.5}\text{Zr}_{8.5}$  복합재의 관찰된 상의 구조를 분석하기 위하여, 주사전자현미경(SEM, Nano SEM, FEI, The Netherlands)을 이용하여 분석하였다. 미세조직을 세밀하게 관찰하기 위하여 30% 나이탈(33% Nitric acid + 67% Methanol) 용액으로 Cu상만을 선택적으로 부식하여 상을 구분하였다. 또한, 복합재를 구성하고 있는 상의 구조는 고분해능투과전자현미경(HRTEM, Tecnai G<sup>2</sup>, FEI, 200 keV, The Netherlands)을 이용하여 분석하였다.

<46> 도3(a)에서 알 수 있듯이 공정조직은 크게 I과 II의 두 가지 상으로 구성되어 있다. 이 두 영역의 결정구조를 HRTEM 및 HR 전산모사를 이용하여 분석하였다. 먼저 도3(b)는 도3(a)의 I영역에 해당하는 HRTEM 영상으로서 Cu 결정상(FCC,  $\bar{F}\bar{4}3m$ , 225)이었으며, 이는 도2(a)의 초정  $\alpha$ (Cu)과 같은 상이다. 도3(c)는 도3(a)의 II영역으로부터 기록한 사진으로서 어두운 층과 밝은 층이 주기적으로 반복되고 있는 전형적인 초격자(superlattice) 구조를 가지고 있다. 또한 이에 해당하는 제한시야회절도형(SADP)도 이 영역이 초격자 구조임을 반영하며, 도2(c)의 초정 S도 같은 상임을 확인하였다. HRTEM 사진 및 SADP를 통하여 초격자상의 구조를 분석한 결과, 이 상은 기본적으로  $\text{Cu}_5\text{Zr}$  구조(FCC,  $\bar{F}\bar{4}3m$ , 216)를 가지고 있는 것으로 나타났으며, 특정 장소의 Cu 원자가 Zr으로 치환되어 형성되는 것으로 예측되었다. 따라서 이들 복합재를 이루고 있는 공정조직은 Cu 결정상( $\alpha$ )과 초격자상(S)이 서로 반복적으로 나타나는 매우 미세한 층상구조인 것으로 나타났다.

#### <47> 실험예 1: 복합재의 강도 측정

<48> 본 발명에 따른 복합재는 결정학적인 특성 이외에도 매우 높은 강도를 가지고 있다.

<49> 상기 실시예 1에서 제조된 각 시편들에 대하여 상온에서 압축시험을 하였다. 도 4는  $\text{Cu}_{93}\text{Zr}_7$ (A),  $\text{Cu}_{91.5}\text{Zr}_{8.5}$ (B),  $\text{Cu}_{90}\text{Zr}_{10}$ (C) 복합재들에 대한 압축시험 결과이다. 상기 도 4에 나타난 바와 같이, 초격자상이 초정으로 형성된 복합재  $\text{Cu}_{90}\text{Zr}_{10}$ (C)가 1.76 GPa의 가장 높은 항복강도를 나타내고 있다. 제조된 복합재의 항복강도는 Cu의 조성이 증가할수록 즉, 초격자상의 분율이 감소함에 따라, 점차 감소하여  $\text{Cu}_{91.5}\text{Zr}_{8.5}$ (B),  $\text{Cu}_{93}\text{Zr}_7$ (A)는 각각 1.51 및 1.06 GPa의 항복강도를 나타내었다. 즉, 높은 강도를 가지는 초격자상이 복합재의 강도향상에 기여하는 것으로 나타났다. 초격자상의 분율이 가장 많은 과공정 조성의  $\text{Cu}_{90}\text{Zr}_{10}$ (C)가 가장 높은 압축강도를 보이며, 아공정 조성의  $\text{Cu}_{93}\text{Zr}_7$ (A)가 가장 낮은 압축강도를 보이는 것으로 나타났다.

#### <50> 실험예 2: 복합재의 소성 변형률 측정

<51> 본 발명의 복합재는 독특한 미세구조에 기인하여, 상기 높은 강도를 가지는 것과 동시에 우수한 상온 압축소성을 나타낸다.

<52> (1) 상기 실시예 1에서 제조된 각각의 복합재들에 대하여 압축시험하고 이에 따르는 압축변형거동을 관찰하였다. 합금의 압축-변형거동을 측정하기 위하여 직경과 높이가  $\phi 2 \text{ mm} \times h 4 \text{ mm}$ 의 크기인 봉상의 시편(sample)을 제작하였으며, 이 시편을 상온에서  $10^{-4} / \text{s}$ 의 변형속도로 압축시험 하였다.

<53> 기존에 보고된 고강도 합금과는 달리 본 발명의 복합재들은 매우 높은 압축 소성변형률을 나타내고 있으며, 특히 공정조성의  $\text{Cu}_{91.5}\text{Zr}_{8.5}$  복합재에서 가장 높은 32%의 소성변형률을 관찰할 수 있었다(도 4).

<54> 상기  $\text{Cu}_{91.5}\text{Zr}_{8.5}$  복합재가 가장 높은 소성변형률을 나타내는 이유는, 조대한 초정( $\alpha$  또는 S)이 형성될 경우 변형 과정에 생성된 균열은 초정/모재의 계면을 따라 전파하여 합금의 연신률을 저하시킬 수 있으므로, 조대한 초정의 생성을 억제하여, 초정/모재의 계면을 통한 균열의 생성을 억제하고, 결과적으로 합금의 소성변형률을 향상시킬 수 있는 것이다

- <55> (2) 도 5는 상기  $\text{Cu}_{91.5}\text{Zr}_{8.5}$  복합재를 20% 변형시킨 후 시편의 측면으로부터 관찰한 전단파의 분포 형상이다.
- <56> 도5(a)로부터 알 수 있는 것과 같이 매우 미세한 전단파들이 1~10  $\mu\text{m}$  간격으로 형성된 것을 확인할 수 있다. 이때 전단파는 직선이 아닌 굴곡된 형상으로 생성되었으며, 전단파 부분을 확대하여 도5(b)에 나타내었다.
- <57> 도5(b)로부터 알 수 있듯이, 소성변형이 매우 많이 일어났음에도 불구하고 초격자상 (화살표 I)에 균열이 존재하지 않으며, 대체로 본래의 형태를 유지하고 있는 것으로 나타났다. 그러나 Cu상 (화살표 II)의 경우에는 주조상태에서 약 60~70nm의 두께를 가지고 있었던 것에 비하여 변형 후에는 그 두께가 많이 얇아진 것으로 나타났다. 이를 통하여 시편에 인가된 소성변형에너지가 Cu의 변형에 의하여 흡수되는 것을 알 수 있었다.
- <58> 소성변형에너지가 Cu의 변형에 의하여 흡수된다는 사실은 압축시험으로부터 얻은 유동곡선에서 소성역의 기울기를 관찰함으로써 다시 한번 확인할 수 있었다. 즉, Cu의 분율이 가장 많은  $\text{Cu}_{90}\text{Zr}_{10}$ 가 가장 높은 가공경화량을 보이는 것은 이와 같은 사실을 반영하는 것이다.
- <59> 또한, 도5(b)의 굵은 화살표는 전단파의 전파형태로서 상기 전단파는 높은 강도를 가지는 초격자상을 통과하지 못하고 초격자상 주위에 위치한 Cu상을 따라 진행함을 관찰할 수 있었다. 이는 전단파의 전파가 먼 경로를 따라 진행하게 되고 이 결과 전단파의 전파에 더 많은 에너지가 소모되는 것을 나타내는 것으로, 결과적으로  $\text{Cu}_{91.5}\text{Zr}_{8.5}$ 에서의 복합미세구조는 소성변형에너지를 효과적으로 흡수하도록 유도하고 이 결과 높은 소성을 나타내도록 하는 것이다.
- <60> 실험결과 특히  $\text{Cu}_{91.5}\text{Zr}_{8.5}$ 의 경우, Cu의 조성이 매우 높은 2원계의 합금임에도 불구하고, 높은 강도(1.72 GPa)와 소성(32%)을 나타내었다.
- <61> [표 1]
- <62> 다양한 Cu-Zr 합금 및 다른 나노구조 복합재들의 기계적 성질 비교 .

<63>

| 조성                                                                          | $\sigma_{\text{yield}}$<br>[GPa] | $\sigma_{\text{max}}$<br>[GPa] | $\epsilon_p$<br>[%] | 출처 |
|-----------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|---------------------|----|
| $\text{Cu}_{47.5}\text{Zr}_{47.5}\text{Al}_5$                               | 1.54                             | 2.26                           | 16.0                | D  |
| $\text{Cu}_{43}\text{Zr}_{43}\text{Al}_7\text{Be}_7$                        | 2.02                             | 2.13                           | 6.0                 | E  |
| $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{42}\text{Al}_7\text{Y}_2$                         | 1.80                             | 1.88                           | 3.2                 | F  |
| $\text{Zr}_{56.3}\text{Ti}_{13.8}\text{Nb}_{5.6}\text{Be}_{2.3}\text{Ni}_1$ | 1.30                             | 1.60                           | 6.8                 | G  |
| $\text{Ti}_{60}\text{Cu}_{14}\text{Ni}_{12}\text{Sn}_4\text{Nb}_{10}$       | 1.31                             | 2.40                           | 14.5                | H  |
| $\text{Ti}_{60}\text{Cu}_{14}\text{Ni}_{12}\text{Sn}_4\text{Ta}_{10}$       | 1.75                             | 2.44                           | 4.7                 | I  |
| $\text{Ti}_{67.79}\text{Fe}_{28.36}\text{Sn}_{3.85}$                        | 1.79                             | 2.26                           | 9.6                 | J  |
| $\text{Cu}_{90}\text{Zr}_{10}$                                              | 1.76                             | 1.92                           | 17.0                | -  |
| $\text{Cu}_{91.5}\text{Zr}_{8.5}$                                           | 1.51                             | 1.72                           | 32.0                | -  |
| $\text{Cu}_{93}\text{Zr}_7$                                                 | 1.06                             | 1.32                           | 24.0                | -  |

<64>

$\sigma_{\text{yield}}$ : 항복강도

<65>

$\sigma_{\text{max}}$ : 최대압축강도

<66>

$\epsilon_p$ : 소성변형율

<67>

D: J. Eckert, J. Das, K. B. Kim, F. Baier, M. B. Tang, W. H. Wang, and Z. F. Zhang *Intermetallics*. 14 876 (2006)

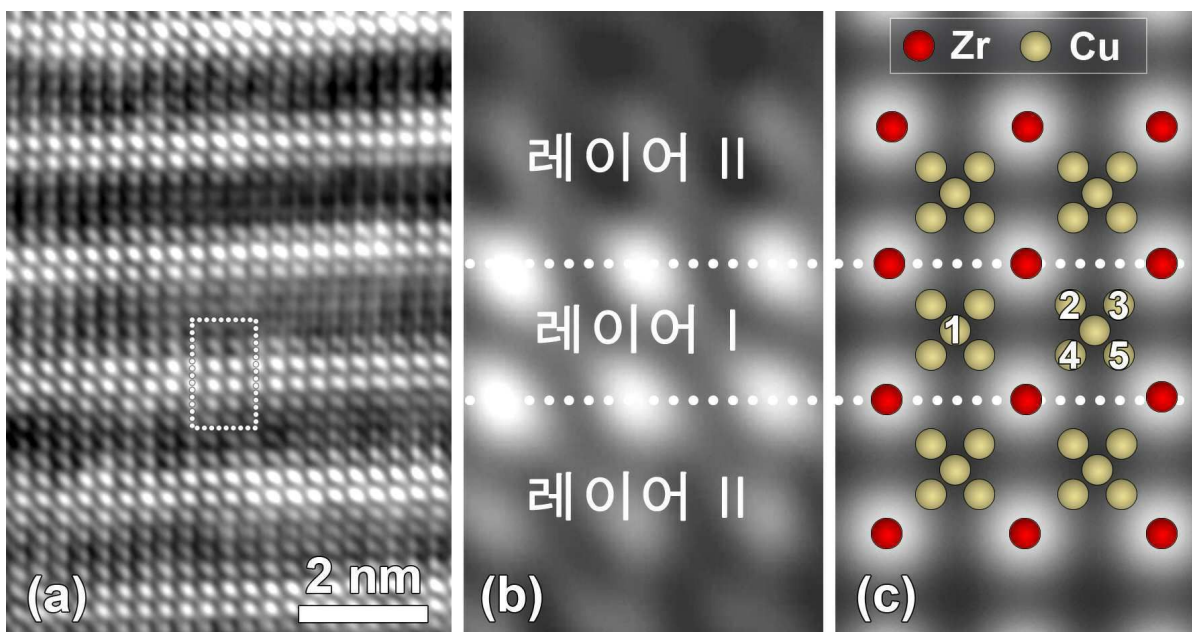
<68>

E: K. H. Kim, S. W. Lee, J. P. Ahn, Eric Fleury, Y. C. Kim, and J. C. Lee, *Metals and Mater Int.* 13, 21 (2007).

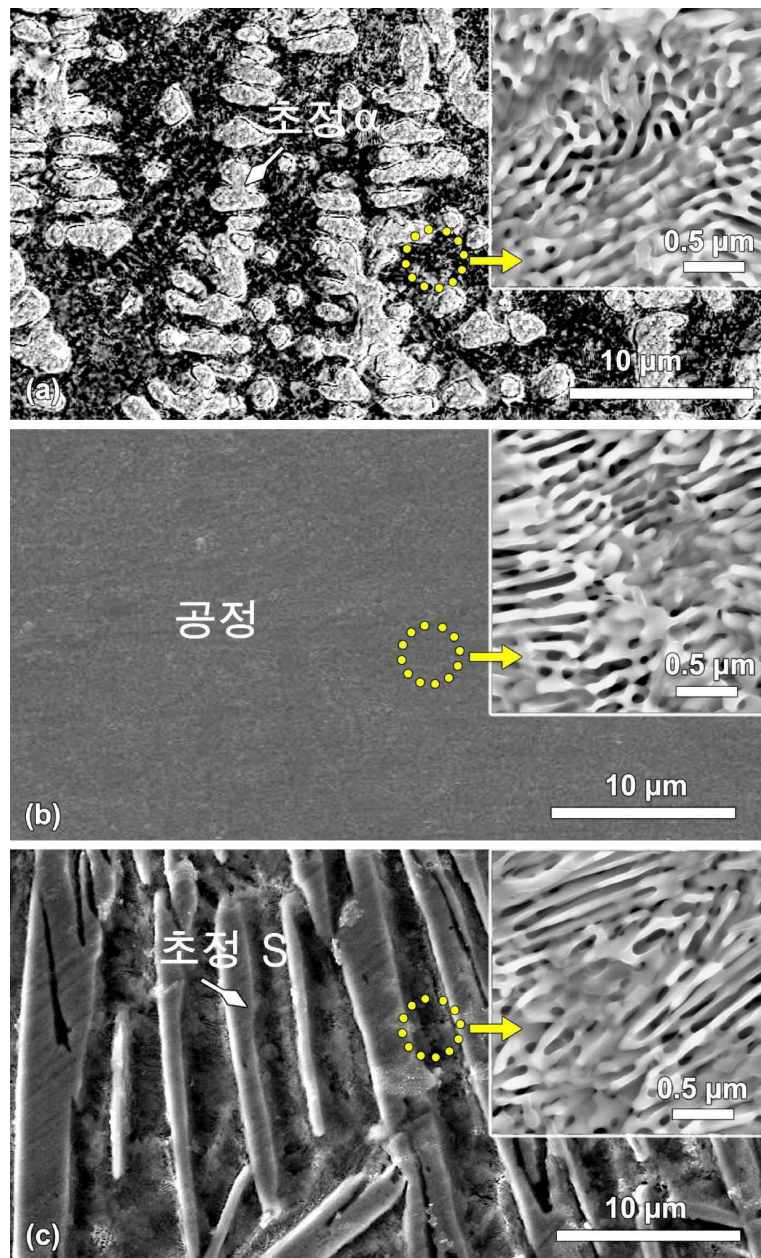
- <69> F: E. S. Park, and D. H. Kim *Acta Mater.* 54 2597 (2006)
- <70> G: C. C. Hays, C. P. Kim, and W. L. Johnson, *Phys. Rev. Lett.* 84, 2901 (2000).
- <71> H: G. He, J. Eckert, W. Loser, and L. Schultz, *Nature Mater.* 2, 33 (2003).
- <72> I: G. He, W. Loser, and J. Eckert *Acta Mater.* 51 5223 (2003)
- <73> J: J. Das, K. B. Kim, F. Baier, W. Loser, A. Gebert, and J. Eckert, *J. Alloy. Compd.* 434, 28 (2007).
- <74> 또한, 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 Cu-Zr 복합재는 Cu의 조성이 매우 높은 결정질 합금임에도 불구하고 기존에 보고된 나노복합재료 및 Cu계 비정질 합금에 상응하는 압축강도를 보이고 있으며 동시에 매우 높은 소성변형률을 나타내고 있음을 알 수 있다 (표 1).
- <75> 상기에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 하기의 특허 청구의 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.
- 도면의 간단한 설명**
- <76> 도 1은 본 발명에 따른 초격자상의 정대축에서의 HRTEM 사진(a), 사진(a) 내에 사각형 부분을 확대한 사진(b) 및 동일한 부분의 HR 사진(c)이다.
- <77> 도 2는 본 발명의 실시예 1 내지 3에서 제조된  $\text{Cu}_{93}\text{Zr}_7$ (a),  $\text{Cu}_{91.5}\text{Zr}_{8.5}$ (b) 및  $\text{Cu}_{90}\text{Zr}_{10}$ (c) 각각의 구리계 복합재의 미세구조를 나타낸 사진이다.
- <78> 도 3은 본 발명의 실시예 2에 따른  $\text{Cu}_{91.5}\text{Zr}_{8.5}$ 의 공정조직에 대하여 분석한 SEM 사진(a), 영역I(b) 및 영역II(c)의 HRTEM 및 SADP 결과이다.
- <79> 도 4는 본 발명의 실시예 1 내지 3에 따른 복합재들의 압축강도 시험결과를 나타낸 그래프이다.
- <80> 도 5는 본 발명의  $\text{Cu}_{91.5}\text{Zr}_{8.5}$ 의 복합재를 20% 변형시킨 후 시편의 측면으로부터 관찰한 전단파 분포의 형상을 나타낸 사진(a) 및 일부를 확대한 사진(b)이다.

## 도면

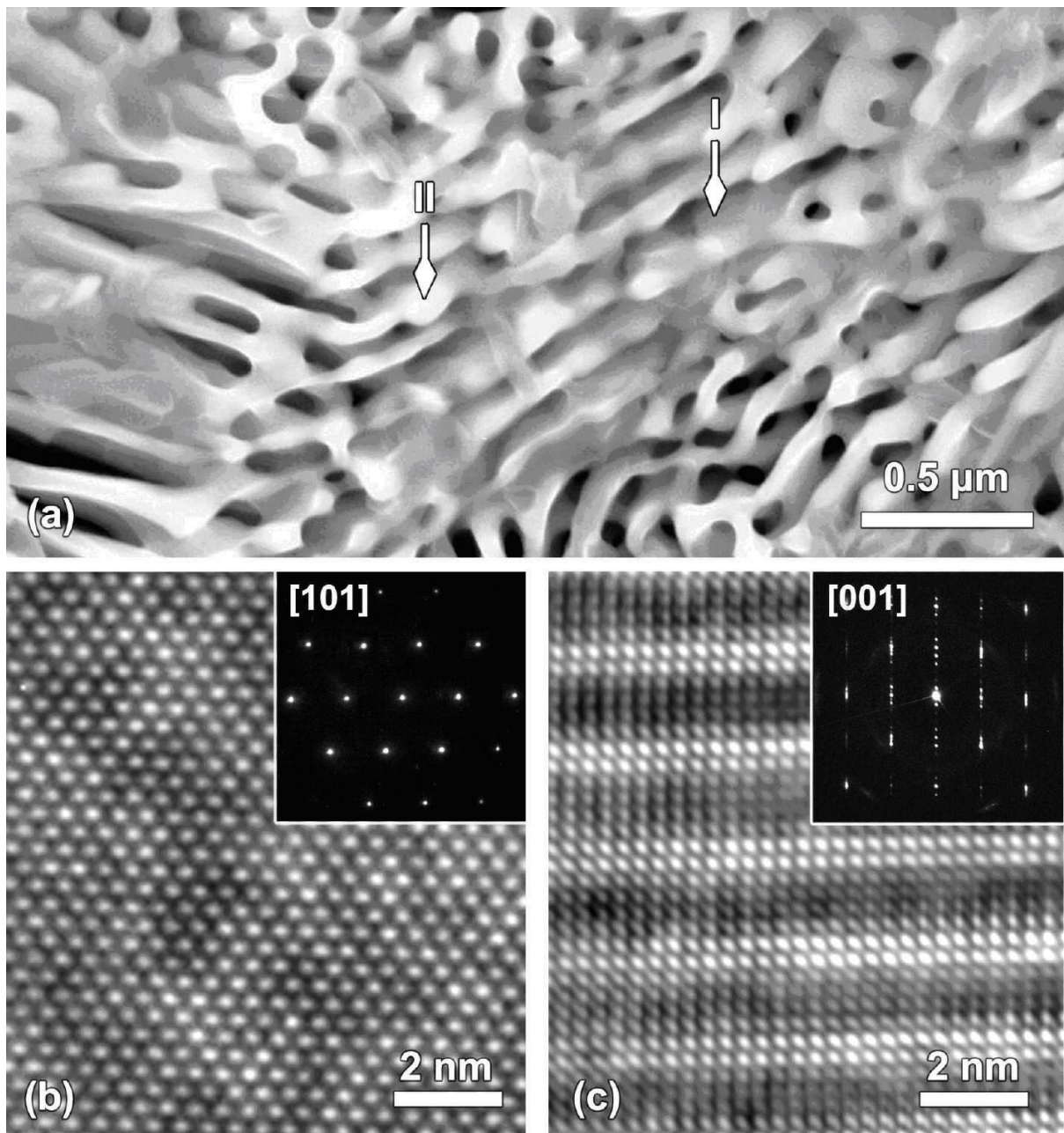
### 도면1



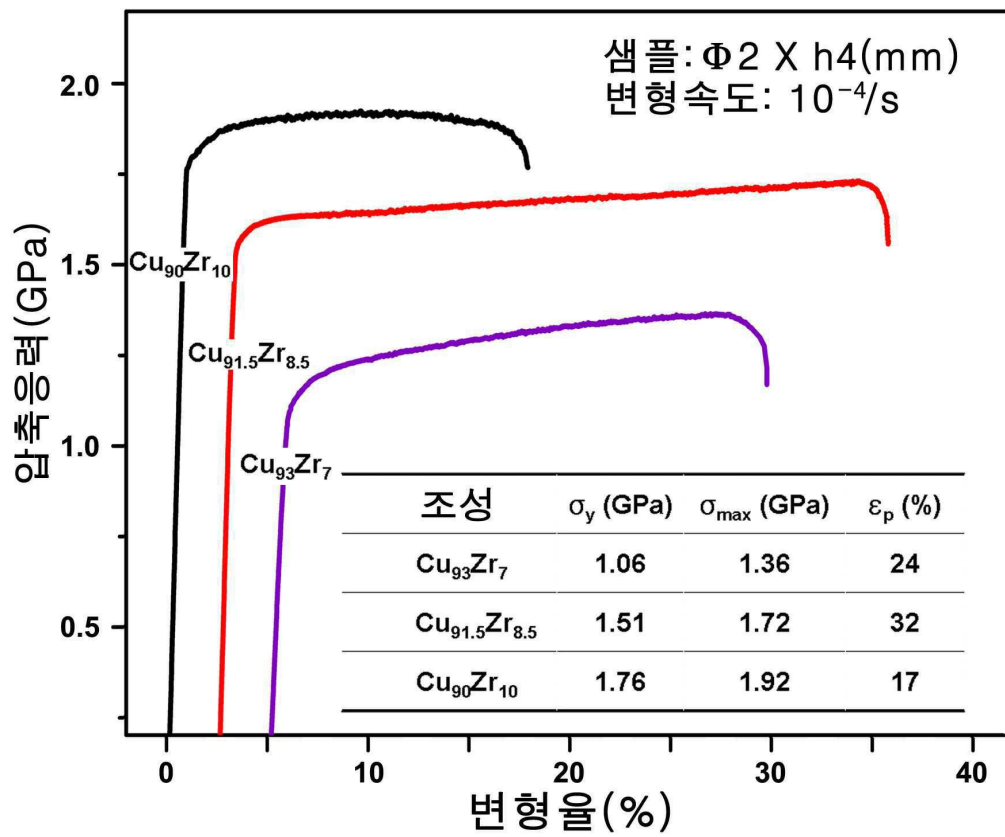
도면2



도면3



도면4



도면5

