



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년09월02일
(11) 등록번호 10-2701318
(24) 등록일자 2024년08월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C23C 14/58 (2006.01) C22C 19/03 (2006.01)
C22C 22/00 (2006.01) C22C 27/06 (2006.01)
C22C 35/00 (2006.01) C22C 9/00 (2006.01)
C23C 14/14 (2006.01) C23C 14/28 (2006.01)
C23C 14/30 (2006.01) C23C 14/34 (2006.01)
C23C 30/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C23C 14/5806 (2013.01)
C22C 19/03 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0127511

(22) 출원일자 2021년09월27일
심사청구일자 2021년09월27일

(65) 공개번호 10-2023-0045694

(43) 공개일자 2023년04월05일

(56) 선행기술조사문헌
Maya K. Kini. 외 11인. Nanocrystalline equiatomic CoCrFeNi alloy thin films: Are they single phase fcc. Surface & Coatings Technology, 410 (2021) 126945, pp.1-8.*

KR1020200095162 A

JP2006342418 A

KR101955370 B1

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
서울대학교산학협력단
서울특별시 관악구 관악로 1 (신림동)
국민대학교산학협력단
서울특별시 성북구 정릉로 77 (정릉동, 국민대학교)

(72) 발명자
박은수
서울특별시 관악구 관악로 1 서울대학교
최현주
서울특별시 관악구 관악로 1 서울대학교
(뒷면에 계속)

(74) 대리인
강문호

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 구분승

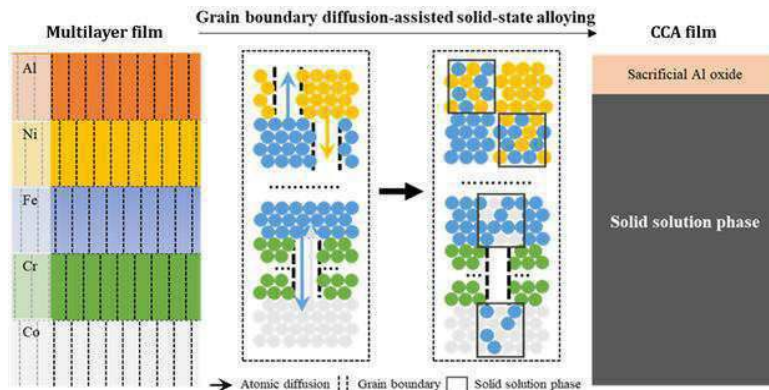
(54) 발명의 명칭 **킴플렉스 고용합금의 고상 합금화 방법과 이에 적합한 킴플렉스 고용 합금**

(57) 요약

본 발명은 solid-state alloying을 통해 CCA를 제조하는 방법과 이에 적합한 CCA를 제공한다. 특히, 본 발명은 기존 단일계면 고체상태 합금화시 열역학적 매개변수 (즉, 깁스 에너지) 및 동역학적 매개변수 (즉, 상호확산 속도)를 고려하여 예측가능한 상태를 벗어난 상호확산의 복잡성이 증대된 다층 박막에서 고용체 상 형성을 촉진하

(뒷면에 계속)

대표도 - 도8



는 제조 방법과 고상 합금화를 위한 고온 열처리시 다층 박막의 산화 거동을 효과적으로 억제할 수 있는 방법을 제공한다. 부연하면, 본 발명은 solid-state alloying을 통해 FCC 고용체상을 형성하는 3차원 CCA를 제조하는 방법으로서, 타겟 조성에 맞춰 다층 박막을 제조하는 단계; 산화 방지를 위해 최상부 표면에 산화 희생층을 코팅하고 최적화하는 단계; 고상 열처리를 통해 CCA 합금화를 행하는 단계; 및 표면 oxide층을 제거하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

상술한 바와 같이 구성된 본 발명은, solid-state alloying을 통해 다양한 굴곡을 가진 표면에 커다란 형태 변형이나 열응력 인가 없이 박막 형태의 CCA 뿐 아니라 3차원 구조의 CCA를 효과적으로 적층 제조하는 것이 가능하도록 한다. 이와 같이, 적층된 CCA는 기존 소재 대비 월등히 우수한 기계적 특성으로 인해, 표면 개질만으로도 제품의 기계적 특성이 월등히 향상되는 효과가 있다.

(52) CPC특허분류

- C22C 22/00 (2013.01)
- C22C 27/06 (2013.01)
- C22C 35/005 (2021.01)
- C22C 9/00 (2013.01)
- C23C 14/14 (2013.01)
- C23C 14/30 (2013.01)
- C23C 14/34 (2013.01)
- C23C 14/58 (2013.01)
- C23C 30/00 (2013.01)

김상준

서울특별시 관악구 관악로 1 서울대학교

(72) 발명자

남승진

서울특별시 관악구 관악로 1 서울대학교

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711127118
과제번호	2019M3D1A1079215
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	원천기술개발사업
연구과제명	지능형 자가변환 기반 자가치유 센테니얼 합금 합성기술 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	서울대학교
연구기간	2021.01.01 ~ 2021.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

고상 합금화 방법을 통해 FCC 고용체상을 형성하는 3차원 컴플렉스 고용합금을 제조하는 방법으로서,

타겟 조성에 맞춰 다층 박막을 제조하는 단계;

산화 방지를 위해 최상부 표면에 산화 희생층을 코팅하여 최적화하는 단계;

고상 열처리를 통해 CCA 합금화를 행하는 단계; 및

표면 oxide 층을 제거하는 단계를 포함하는 것이되,

타겟 조성에 맞춰 다층 박막을 제조하는 단계가 Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu로 구성된 FCC 고용체상 형성이 용이한 원소 그룹에서 선택된 2종 이상의 원소가 다층 박막의 구성과 두께를 조절하는 것이며 (단, 각 원소가 5 at.%에서 95 at.%로 포함되도록 하는 동시에, 총 함량이 100 at.%);

상기의 코팅된 산화층이 FCC 고용체상 형성이 용이한 원소 그룹의 함량을 대체하여 Al, Si, Ti 등의 원소그룹에서 선택된 1종 이상으로 구성되는 것이면서 (단, 전체 원소를 기준으로 하여, Al으로 대표되는 산화층 구성 원소의 총량은 12 at.% 미만);

상기의 고상열처리 단계가 전체 합금을 기준으로 용점(Tm)대비 0.3 Tm 이상 0.8 Tm 이하의 고상이 안정한 온도 또는 순원소의 용융점을 기준으로 하여 0.26 T_m^i 이상 0.74 T_m^i 이하 (단, n_i 와 T_m^i 는 각각 n-component 합금

$$T_m^{mix} = \sum_i^n n_i \times T_m^i$$

의 ith component의 몰분율과 용점일 때,)의 온도에서 1 분 이상 100 시간 이하의 열처리 시간으로 행하는 것을 특징으로 하는 컴플렉스 고용합금의 고상 합금화 방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

청구항 1에 있어서,

타겟 조성에 맞춰 다층 박막을 제조하는 단계가 Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu로 구성된 그룹에서 선택된 3종 이상의 원소가 각각 5 at.%에서 35 at.%로 포함되도록 다층 박막의 구성과 두께를 조절하는 것을 특징으로 하는 컴플렉스 고용합금의 고상 합금화 방법. (단, 상기 그룹에서 구성되어 선택된 원소의 총 함량은 100 at.%)

청구항 5

청구항 1에 있어서,

C, N, B, Al, Ti, V 및 Mo의 첨가원소들 중에서 선택된 하나 이상의 원소를 10 at.% 이하로 더 포함하는 것으로 특징으로 하는 컴플렉스 고용합금의 고상 합금화 방법.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

타겟 조성에 맞춰 다층 박막을 제조하는 방법은 스퍼터링, e-beam evaporation, pulsed-laser deposition 등 물리적 방법으로 금속을 증착하는 것을 특징으로 하는 컴플렉스 고용합금의 고상 합금화 방법.

청구항 7

청구항 1에 있어서,

타겟 조성에 맞춰 다층 박막을 제조하는 단계가 타겟 조성에 맞춰 구성원소의 순금속 원소층 이나 일부 구성 원소에 대해 합금화된 원소층을 다층 박막으로 형성하는 것을 특징으로 하는 컴플렉스 고용합금의 고상 합금화 방법.

청구항 8

청구항 1에 있어서,

타겟 조성에 맞춰 다층 박막을 제조하는 단계가 확산 계수 차이가 작은 순서대로 다층 박막을 적층하는 것을 특징으로 하는 컴플렉스 고용합금의 고상 합금화 방법. (단, 확산 계수의 차이는 전체 시스템 중, 다양한 2원계 시스템을 포함하였을 때, 특정 원소를 기준으로 하여, 해당 용매에 대한 다른 용질 원소의 확산 계수 차이를 의미함.)

청구항 9

청구항 1에 있어서,

타겟 조성에 맞춰 적층된 다층 박막이 나노 구조 주상 결정립 (nanostructured columnar grain)의 미세구조를 가지는 것을 특징으로 하는 컴플렉스 고용합금의 고상 합금화 방법.

청구항 10

청구항 1에 있어서,

타겟 조성에 맞춰 다층 박막을 제조하는 단계가 다층 박막의 구성과 두께 제어를 통해 컴플렉스 고용합금 조성이 위치에 따라 점진적으로 변화하도록 제어하는 것을 특징으로 하는 컴플렉스 고용합금의 고상 합금화 방법.

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

청구항 1에 있어서,

표면 oxide 층을 제거하는 단계가 기계적 가공 내지 electro-chemical 공정을 통해 이루어지는 것을 특징으로 하는 컴플렉스 고용합금의 고상 합금화 방법.

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 컴플렉스 고용합금의 고상 합금화 (solid-state complex concentrated alloying) 방법에 관한 것으로, 더욱 자세하게는 solid-state alloying을 통해 컴플렉스 고용합금 (complex-concentrated alloy, CCA)를 제조하는 방법과 이에 적합한 CCA에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 일반적으로 합금(alloy)은 순금속에 다른 순금속 또는 원소를 합쳐서 얻는 금속 성질을 띤 물질을 말하며, 각테 일 효과를 통해 원래의 금속과는 다른 특성을 나타내도록 개량하기 위하여 다양한 조성의 합금이 개발되고 있다.

[0004] 최근 종래의 일반적인 합금과는 다른 원리의 합금으로서 하이엔트로피 합금 등이 개발되고 있다. 하이엔트로피 합금(high entropy alloy)은 여러 개의 금속 원소가 유사한 분율로 구성되어 첨가된 모든 원소가 주 원소로서 작용하는 합금 시스템으로, 합금 내에 유사한 원자 분율로 인하여 높은 혼합 엔트로피가 유발되고 이에 금속간 화합물 혹은 중간체화합물 대신에 고온에서 안정한 고용체를 형성한다.

[0005] 이러한 하이엔트로피 합금의 개념에서 출발하여 최근에 보다 확장된 개념으로 기존 상용합금들에서 기지 원소로 둘러싸인 용질에 의해 특성이 변화되는 것과 달리 용질원소간 상호작용이 특성에 큰 영향을 미치는 CCA가 알려 지고 있다. CCA는 치환형 고용 원소의 분율이 각 원소별로 5 at% ~ 95 at% 범위까지 확장 가능하며 용질원소간 긴밀한 상호작용을 하면서도 미세구조가 고용체상을 나타내는 특징이 있다. 이러한 특성으로 인하여 CCA는 고농도 용매상태의 고용체상을 나타내거나 금속간 화합물 등의 석출을 동반하는 전통적인 합금들과는 다른 특성을 나타낼 것으로 기대되고 있으며, CCA의 특성에 대한 활발한 연구가 최근 이어지고 있다.

[0006] 이러한 다성분 고용체상 CCA 제조는 대부분의 경우 아크 용융, 인덕션 주조 등의 액상 공정 및 분말 야금법 등의 고상공정으로 제조된다. 비록 액상 공정으로 대량의 3차원 벌크 형태 합금을 경제적으로 제조할 수 있다는 이점이 있지만, 합금 원소 사이의 서로 다른 용점으로 인해 응고 중 불균일한 미세구조가 형성될 수 있다. 또한 분말 야금법의 경우, 고에너지 볼밀링 (high-energy ball-milling) 중 합금을 구성하는 분말이 반복되는 저온 용접 및 파괴로 기계적 합금화 되어 보다 미세해진 구조를 갖는 준안정상을 형성하지만, 불순물 유입으로 탄화

물 또는 산화물이 형성될 수 있다. 한편, 최근 스퍼터링 및 기상 증착 등의 기상 공정을 통해 CCA, 특히 고엔트로피 합금을 박막 형태로 제조하려는 연구가 보고됨에 따라 취성 세라믹 코팅층을 대체하는 극한환경용 보호 코팅 재료로서의 활용이 기대된다. 이러한 CCA 박막 제조 방법으로는 단일 타겟 또는 다중 타겟으로부터 스퍼터링을 수행하는 것이 보고되고 있다. 단일 타겟 마그네트론 스퍼터링의 경우, 다성분 박막 시스템의 상대적인 조성 균일성 때문에 CCA 박막제조가 용이하지만, CCA 단일 타겟 제조를 위해 추가로 고비용이 발생하며 위치에 따른 점진적 조성조절 등이 용이하지 않은 단점을 가지는 반면, 다중 타겟 동시 증착 (Co-sputtering)의 경우 구성 원소의 휘발성의 차이, 공정 제어 변수에 따른 조성 민감도, 각 원소 원자의 증착량 실시간 모니터링의 어려움으로 인해 조성의 제어 정밀도에 한계가 있을 수 있다. 정리하면, 현재까지 다양한 액상공정, 고상공정, 기상공정을 통해 CCA를 제조하는 방법이 제시되고 있으나, 각각의 공정이 장·단점을 가지고 있어 최적화 단계에 있으며, 아직까지 고상 합금화 (solid-state alloying) 등 기존 상용합금에서 특성향상을 위해 개발된 제조기술들을 접목하여 CCA를 효과적으로 제조하기 위한 방법론이 체계적으로 제시되지는 못하고 있는 실정이다.

선행기술문헌

비특허문헌

- [0008] (비특허문헌 0001) Formation of new materials in the solid state by mechanical alloying, Materials & Design 16 1995 33-39
- (비특허문헌 0002) Defect-induced melting and solid-state amorphization, Nature. 356 1992 133-135
- (비특허문헌 0003) Mechanical alloying and milling, Progress in Materials Science, 46 2001, 1-184

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 본 발명은 전술한 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로서 solid-state alloying을 통해 CCA를 제조하는 방법과 이에 적합한 CCA를 제공하는데 그 목적이 있다. 특히, 본 발명은 기존 단일계면 고체 상태 합금화시 열역학적 매개변수 (즉, 깁스 에너지) 및 동역학적 매개변수 (즉, 상호확산 속도)를 고려하여 예측가능한 상태를 벗어난, 상호확산의 복잡성이 증대된 다층 박막에서 고용체상 형성을 촉진하는 제조 방법과 고상 합금화를 위한 고온 열처리시 다층 박막의 산화 거동을 효과적으로 억제할 수 있는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0011] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명에 의한 Solid-state complex-concentrated alloying 방법은,
- [0012] FCC 고용체상을 형성하는 3차원 CCA를 제조하는 방법으로서,
- [0013] 타겟 조성에 맞춰 다중 박막 (Multi-layer thin film)을 제조하는 단계;
- [0014] 산화 방지를 위해 최상부 표면에 산화 희생층을 코팅하고 최적화하는 단계;
- [0015] 고상 열처리를 통해 CCA 합금화를 행하는 단계; 및
- [0016] 표면 oxide 층을 제거하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0018] 부연하면,
- [0020] 본 발명의 타겟 조성에 맞춰 다중 박막을 제조하는 단계는 단일 원소 층이나 일부 조성에 대해 합금화된 원소층의 다중 박막을 형성하는 것으로, 스퍼터링, e-beam evaporation, pulsed-laser deposition 등 물리적 방법으로 금속을 증착하는 다양한 장치를 활용하여 적층하는 것이 가능하다. 특히, 본 발명의 다중 박막 구조는 내부에 나노구조의 주상 결정립 (nanostructured columnar grain) 형태로 제조되어 각 계면의 열역학 및 동역학 기반 평형상 예측에 관계없이 상호확산의 복잡성이 극대화 되어 다층 박막 전체 조성이 확산을 통해 균질화되고 FCC 고용체상 3차원 CCA를 형성하기 위한 확산 경로 네트워크를 제공하는 역할을 한다.
- [0021] 이 때, 제조하고자 하는 3차원 CCA 조성은 다중 박막의 구성과 두께 제어를 통해 단일 CCA 조성으로 뿐 만 아니라 위치에 따라 점진적으로 조성이 변화하도록 조절가능하다.

[0024] 다음으로, 고상 열처리시 산화 방지를 위해 최상부 표면에 산화 희생층을 코팅하고 최적화하는 단계에서, 산화 희생층은 Al, Si, Ti 등 CCA의 구성 합금대비 산소친화도가 우수하고, 치밀한 산화막을 형성하며, 산화막이 쉽게 제거될 수 있는 원소 그룹에서 선택된 1종 이상으로 하는 것이 바람직하다. 이 때, 산화 희생층의 코팅 두께는 제조하고자 하는 CCA 조성과 고상 열처리 조건에 따라 산화층 형성 후 한계 고용도 이내로 포함되도록 조절하는 것이 바람직하다.

[0026] 다음으로 고상 열처리를 통해 합금화를 행하는 단계는 제조하고자 하는 CCA 합금의 용융점 (T_m)을 알고 있는 경우 $0.3 T_m$ 이상 $0.8 T_m$ 이하의 고상이 안정한 온도 혹은 제조하고자 하는 CCA 합금의 용융점을 모르는 경우는

$$T_m^{mix} = \sum_i^n n_i \cdot T_m^i$$

순원소의 용융점을 활용하여 (여기서, n_i 와 T_m^i 는 각각 n-component 합금의 i^{th}

component의 몰분율과 용융점이다.)의 계산을 통해 $0.26 T_m^{mix}$ 이상 $0.74 T_m^{mix}$ 이하의 고상이 안정한 온도에서 다층 박막간 화학적 조성 차이에 의해 이루어지는 상호확산이 다층 박막내 결정립 계면을 따라 촉진되어 합금화되는 것을 특징으로 한다. 이 때, 고상 열처리 공정을 1 분 이상 100 시간 이내로 하는 것이 바람직하다.

[0028] 마지막으로 표면 oxide 층을 제거하는 단계는 고상 열처리시 희생 산화막으로 형성된 표면 oxide 층을 제거하는 단계이다. 이 때, oxide 층의 제거는 기계적 가공을 통해 손쉽게 제거하는 것이 가능하나 electro-chemical 공정을 통해 CCA와의 계면을 분리해내는 것도 가능하다.

[0030] 이 때, 상대적으로 고가인 Co를 제외한 Cr, Mn, Fe, Ni, Cu로 구성된 그룹에서 선택된 2종 이상의 원소를 각각 5 at.% ~ 95 at.%로 포함되도록 하여 FCC 고용체상을 형성하는 3차원 CCA를 구성하는 경우, 다중 원소 복잡 구성에 의한 고용 강화 효과에 의한 고강도 특성은 유지하면서도 합금의 제조비용은 낮출 수 있는 장점이 있다.

[0031] 또한, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu로 구성된 그룹에서 선택된 3종 이상의 원소를 각각 원소의 분율이 5 at.%에서 35 at.%로 포함되도록 하는 경우, 구성 엔트로피 증가에 의한 고엔트로피 합금의 특성이 더 발현될 수 있다.

[0032] 한편, 본 발명의 CCA에 C, N, B, Al, Ti, V 및 Mo의 첨가원소들 중에서 선택된 하나 이상의 원소를 10 at.% 이하로 더 포함시킴으로써, 고용 강화 또는 석출 강화에 의한 특성 향상이 가능하다.

발명의 효과

[0034] 상술한 바와 같이 구성된 본 발명은, solid-state alloying을 통해 다양한 굴곡을 가진 표면에 커다란 형태 변형이나 열응력 인가 없이 박막 형태의 CCA 뿐 아니라 3차원 구조의 CCA를 효과적으로 적층 제조하는 것이 가능하도록 한다.

[0035] 나아가 본 발명은 다층 박막의 종류 및 두께 제어를 통해 점진적으로 조성이 변하는 박막 형태의 CCA 뿐 아니라 3차원 구조의 CCA를 효과적으로 적층 제조하는 것이 가능하도록 한다.

[0036] 이와 같이, 적층된 CCA는 기존 소재 대비 월등히 우수한 기계적 특성으로 인해, 표면 개질만으로도 제품의 기계적 특성이 월등히 향상되는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0038] 면 1은 Co-Cr-Fe-Ni 다층 박막의 계면에서 형성될 수 있는 각 이원 합금 시스템의 (a) 400 °C 및 (b) 800 °C에서 깃스 자유 에너지 대 조성 도면이다.

도면 2는 (a) 증착된 CoCrFeNi 다층 박막의 HAADF-STEM 이미지 및 증착된 CoCrFeNi 다층 박막을 800 °C에서 2시간 고상 열처리 후 형성된 합금 박막의 (b) HAADF-STEM 이미지, (c) EDS 원소 맵, 그리고 (d) X-선 회절 분석 결과이다.

도면 3은 증착된 $Al_x(CoCrFeNi)(100-x)$ ($x = 1, 2, 6, 12$ 및 16 at.%) 다층 박막을 800 °C에서 2시간 고상 열처리 후 형성된 합금 박막의 X-선 회절 분석결과이다.

도면 4은 증착된 $Al_x(CoCrFeNi)(100-x)$ ($x = 1, 2, 6, 12$ 및 16 at.%) 다층 박막을 800 °C에서 2시간 고상 열처리 후 형성된 합금 박막에서 Al 함량 변화에 따른 FCC 및 BCC 상의 격자상수 변화를 나타낸 것이다.

도면 5는 $Al_{16}(CoCrFeNi)_{94}$ 조성으로 증착된 다층 박막과 증착 후 800°C에서 2시간 고상 열처리 후 형성

된 CCA 박막의 (a, c) HAADF-STEM 이미지 및 EDS 원소 맵 그리고 (b, d) TOF-SIMS 스펙트럼을 보여준다.

도면 6은 CoCrFeNi CCA 조성에서 Thermo-Calc 계산을 통해 얻은 온도 변화에 따른 안정상 분율 변화를 나타낸 도면이다.

도면 7은 Al₆(CoCrFeNi)₉₄ 조성으로 증착된 다층 박막과 증착 후 다양한 조건에서 고상 열처리 후 X-선 회절 분석 결과이다.

도면 8은 AlCoCrFeNi 기반 다층 박막에서 입계 확산 기반 고체 상태 합금화거동의 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0039] 첨부한 도면을 참고로 하여 본 발명의 실시예에 대해 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다. 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 동일 또는 유사한 구성요소에 대해서는 동일한 도면부호가 사용되었다. 또한 널리 알려져 있는 공지기술의 경우 그 구체적인 설명은 생략한다. 한편, 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0041] 본 발명에 의한 solid-state alloying을 통해 FCC 고용체상을 형성하는 3차원 CCA를 제조하는 방법은, 타겟 조성에 맞춰 다층 박막 (Multi-layer thin film)을 제조하는 단계; 산화 방지를 위해 최상부 표면에 산화 희생층을 코팅하고 최적화하는 단계; 고상 열처리를 통해 CCA 합금화를 행하는 단계; 및 표면 oxide 층을 제거하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0043] 부연하면, 본 발명의 타겟 조성에 맞춰 다층 박막을 제조하는 단계는 단일 원소 층이나 일부 조성에 대해 합금화된 원소층의 다층 박막을 형성하는 것으로, 스퍼터링, e-beam evaporation, pulsed-laser deposition 등 물리적 방법으로 금속을 증착하는 다양한 장치를 활용하여 적층하는 것이 가능하다. 특히, 본 발명의 다층 박막 구조는 내부에 나노구조의 주상 결정립 형태로 제조되어 각 계면의 열역학 및 동역학 기반 평형상 예측에 관계없이 상호확산의 복잡성이 극대화 되어 다층 박막 전체 조성이 확산을 통해 균질화되고 FCC 고용체상 3차원 CCA를 형성하기 위한 확산 경로 네트워크를 제공하는 역할을 한다.

[0045] 본 발명의 Solid-state concentrated alloying에 적합한 CCA 합금은, FCC 고용체상 형성이 용이한 Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu로 구성된 그룹에서 선택된 2종 이상의 원소가 각각 5 at.% ~ 95 at.%로 포함되도록 구성하는 것이 바람직하다. 이 때, 상대적으로 고가인 Co를 제외한 Cr, Mn, Fe, Ni, Cu로 구성된 그룹에서 선택된 2종 이상의 원소를 각각 5 at.% ~ 95 at.%로 포함되도록 하여 FCC 고용체상을 형성하는 3차원 CCA를 구성하는 경우, 다중 원소 복잡 구성에 의한 고용 강화 효과에 의한 고강도 특성은 유지하면서도 합금의 제조비용은 낮출 수 있는 장점이 있다. 또한, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu로 구성된 그룹에서 선택된 3종 이상의 원소를 각각 원소의 분율이 5 at.%에서 35 at.%로 포함되도록 구성하는 경우, 구성 엔트로피 증가에 의한 고엔트로피 합금의 특성이 더 발현될 수 있다. 한편, 본 발명의 CCA에 C, N, B, Al, Ti, V 및 Mo의 첨가원소들 중에서 선택된 하나 이상의 원소를 10 at.% 이하로 더 포함시킴으로써, 고용 강화 또는 석출 강화에 의한 특성 향상이 가능하다. 하지만, 상기와 같은 첨가원소가 10 at.% 이상으로 포함되는 경우 FCC 고용상 이외에 제 2 상 석출 양 및 크기의 증가로 급격한 취성을 유발하여 바람직하지 않다.

[0048] *이 때, 제조하고자 하는 3차원 CCA 조성은 다층 박막의 구성과 두께 제어를 통해 단일 CCA 조성으로 뿐 만 아니라 위치에 따라 점진적으로 조성이 변화하도록 조절가능하다.

[0050] 다음으로, 고상 열처리시 산화 방지를 위해 최상부 표면에 산화 희생층을 코팅하고 최적화하는 단계에서, 산화 희생층은 Al, Si, Ti 등 CCA의 구성 합금대비 산소친화도가 우수하고, 치밀한 산화막을 형성하며, 산화막이 쉽게 제거될 수 있는 원소 그룹에서 선택된 1종 이상으로 하는 것이 바람직하다. 이 때, 산화 희생층의 코팅 두께는 제조하고자 하는 CCA 조성의 고상 열처리 조건에 따라 산화층 형성 후 한계 고용도 이내로 포함되도록 조절하는 것이 바람직하다. 산화 희생층 구성원소가 한계 고용도 이상으로 과량 코팅되는 경우, FCC 고용체상 내에 BCC 상 등 이종 석출상을 유발하여 취성을 나타낼 수 있어 바람직하지 않다.

[0052] 다음으로 고상 열처리를 통해 합금화를 행하는 단계는 제조하고자 하는 CCA 합금의 용융점 (T_m)을 알고 있는 경우 0.3 T_m 이상 0.8 T_m 이하의 고상이 안정한 온도 혹은 제조하고자 하는 CCA 합금의 용융점을 모르는 경우는

순원소의 용융점을 활용하여 $T_m^{mix} = \sum_i^n n_i \cdot T_m^i$ (여기서, n_i 와 T_m^i 는 각각 n-component 합금의 i^{th} component의 몰분율과 용융점이다.)의 계산을 통해 0.26 T_m^{mix} 이상 0.74 T_m^{mix} 이하의 고상이 안정한 온도

에서 다층 박막간 화학적 조성 차이에 의해 이루어지는 상호확산이 다층 박막내 결정립 계면을 따라 촉진되어 합금화되는 것을 특징으로 한다. 이 때, 고상 열처리 공정을 1 분 이상 100 시간 이내로 하는 것이 바람직하다. 고상 열처리 공정이 1분 이내로 수행하는 경우 충분한 확산이 일어나지 못해 국부적 조성 불균일성이 유발될 수 있으며, 100 시간 이상으로 열처리하는 경우에는 평형상인 저온 안정상이 석출되어 급격한 취화를 유발할 수 있어 바람직하지 않다.

[0055] 마지막으로 표면 oxide 층을 제거하는 단계는 고상 열처리시 희생 산화막으로 형성된 표면 oxide 층을 제거하는 단계이다. 이 때, oxide 층의 제거는 기계적 가공을 통해 손쉽게 제거하는 것이 가능하나 electro-chemical 공정을 통해 CCA와의 계면을 분리해내는 것도 가능하다.

[0057] 이하에서는 본 발명에 따른 실시예로 AlCoCrFeNi-기반 다층 박막으로부터 고상 열처리를 통한 합금화를 통해 CoCrFeNi CCA를 제조하는 방법에 대해 첨부도면을 참고하여 상세히 설명한다.

[0058] 계면 혼합 (interfacial mixing)을 통한 solid-state alloying은 계면에서 합금 구성원소 사이의 열역학적 및 운동학적 매개변수에 따라 반응 단계를 예측할 수 있다. 따라서, 본 발명에서는 표 1에 요약된 바와 같이 CoCrFeNi 합금 원소들 사이의 확산 계수를 고려하여 그 차이가 작은 순서대로 적층 순서를 결정하여, 본 발명 실시예의 경우 Co-Cr-Fe-Ni 순서로 적층하였다.

표 1

[0059] Diffusion coefficient [$10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$]/Activation energy [kJ/mol] (at melting temperature [T_m])

Solute	Solvent			
	Co	Cr	Fe	Ni
Co	-	-	1.35/305 (0.83)	2.26/284 (0.86)
Cr	0.084/254 (0.8)	-	10.8/292 (0.8)	5.2/289 (0.86)
Fe	0.21/263 (0.84)	0.47/332 (0.76)	-	0.92/268 (0.88)
Ni	0.43/282 (0.85)	-	3/314 (0.84)	

[0060] 다음으로 CALPHAD 방법을 사용하여 Thermo-Calc 프로그램을 통해 다층 시스템의 각 계면에서 형성될 수 있는 안정상을 열역학적으로 계산하였다. 도면 1은 Co-Cr-Fe-Ni 다층 박막의 계면에서 형성될 수 있는 각 이원 합금 시스템의 (a) 400 °C 및 (b) 800 °C에서 깃스 자유 에너지 대 조성 도면이다. 도면에서 알 수 있는 바와 같이 400 °C에서 Co-Cr-Fe-Ni 다층 박막의 열처리를 행하는 경우, Co와 Cr 사이의 낮은 확산 계수로 오랜 시간이 걸리겠지만 안정상으로 Sigma 상이 형성될 수 있다. 또한, Cr 및 Fe 순원소 층은 상대적으로 안정적이며 Fe-Ni 층에 L12 상이 형성될 수 있음을 알 수 있다. 또한, 각 계면에서 형성된 상은 800 °C 열처리를 행하는 경우 더 다양해 질 수 있음을 예측할 수 있다. 단, 위의 계산은 독립된 경계면에서 열역학적 계산을 수행하여, 중간층의 경우 상부와 하부의 서로 다른 경계가 존재하고 두 경계에서의 반응이 상호 영향을 미치기 때문에 다층 박막에서는 예측된 결과와 실제 거동이 다를 수 있다.

[0061] 또한, solid-state alloying을 위한 고상 열처리 중 금속층의 산화는 다층막으로부터 설계된 고용체상의 형성을 방해한다. 따라서, 산화물 형성 여부를 확인하기 위하여 고진공 분위기에서 CoCrFeNi 다층 박막을 열처리하여 산화 경향을 확인하였다. CoCrFeNi-기반 다층 박막을 제조하기 위하여, 먼저 2 μm 두께의 열 산화층을 갖는 (001) Si 기판을 아세톤, 아이소프로필 알코올, 그리고 증류수에서 초음파 처리하여 세척한 후, 질소 가스를 이

용하여 건조시켰다. 금속층을 증착하기 전에, 금속 층과 기판 사이의 반응을 방지하기 위하여 원자 층 증착법 (atomic layer deposition, ALD)를 통해 20 nm의 두께를 갖는 Al₂O₃을 증착한 후, 1000 °C에서 열처리함으로써 결정화시켰다. CoCrFeNi-기반 다층 박막은 전자빔 증착법(e-beam evaporation)을 이용하여 Si 기판 위에 증착하였다. Co, Cr, Fe, Ni 타겟 및 기판을 증착기 내에 장착한 후, 10⁻⁶ torr의 고진공 분위기에서 각 금속 증착을 수행하였다. 표면에 있을 수 있는 산화층을 제거하기 위하여 5분 동안 타겟을 기화시킨 후에 셔터를 열어 증착을 시켰으며, 박막 두께 계측기를 이용해 증착된 두께를 측정하여 목표로 한 두께에 도달하면 다시 셔터를 닫음으로써 증착을 멈추었다. 도면 2는 (a) 증착된 CoCrFeNi 다층 박막의 HAADF-STEM 이미지 및 증착된 CoCrFeNi 다층 박막의 800 °C에서 2시간 고상 열처리 후 형성된 합금 박막의 (b) HAADF-STEM 이미지, (c) EDS 원소 맵, 그리고 (d) X-선 회절 분석 결과를 보여준다. 도면 2 (a)와 (b)의 미세구조 비교를 통해 800 °C에서 2시간 고상 열처리를 통해 다층 박막의 합금화가 진행된 것을 확인할 수 있었으며, (c)의 EDS 성분 분석 결과 내부 합금층에 Cr 산화물이 형성되었음을 확인하였다. 이러한 결과는 도면 2(d)의 X-선 회절 분석 결과를 통해 FCC 고용체상과 Cr₂O₃ 상이 부분 석출된 것임을 확인하여 보다 구체적으로 알 수 있었다. 본 공정에서 고진공 열처리시에도 Cr 산화물이 형성된 것은 증착 중에 금속층에 남아 있을 수 있는 산소와 산소 친화도가 높은 금속의 반응으로 인해 이루어진 것으로 판단되며, 이를 통해 solid-state alloying을 통해 다원계 조성의 고용체상 합금화를 위해서는 공정 수행 중 진공도를 10⁻³~10⁻⁸ torr 범주에서 관리하는 것이 바람직한 것을 알 수 있으며, 예상치 못한 내부 산화물 형성 방지를 위한 다층 박막의 추가 공정제어가 필수적임을 확인할 수 있었다.

[0063] 상기 고찰을 바탕으로 CCA의 고상 합금화 열처리시 의도하지 않은 산화 반응을 억제하고 합금 박막내에 CCA 고용체상이 형성될 수 있도록 최적화하기 위하여, 본 발명의 CCA 구성원소들 대비 산소와의 친화도가 높은 Al을 최상부 표면층으로 추가하여 Al 산화물이 박막의 CCA 합금화 초기에 형성될 수 있도록 하였다. 하기 표 2는 AlCoCrFeNi 기반 다층 박막의 설계 조성인 Al_x(CoCrFeNi)_(100-x)(x = 1, 2, 6, 12 및 16 at.%)와 각 원소층의 해당 목표 증착 두께를 도시하였다.

표 2

[0065]

Alloys	Designed composition[at.%]					Target deposition thickness[nm]				
	Al	Co	Cr	Fe	Ni	Al	Co	Cr	Fe	Ni
CoCrFeNi	0.0	25.0	25.0	25.0	25.0	0.0	46.5	51.0	49.8	52.7
Al ₁ (CoCrFeNi) ₉₉	1.0	24.8	24.8	24.8	24.8	2.8	46.5	51.0	49.8	52.7
Al ₂ (CoCrFeNi) ₉₈	2.0	24.5	24.5	24.5	24.5	5.8	46.5	51.0	49.8	52.7
Al ₆ (CoCrFeNi) ₉₄	6.0	23.5	23.5	23.5	23.5	18.4	46.5	51.0	49.8	52.7
Al ₁₂ (CoCrFeNi) ₈₈	12.0	22.0	22.0	22.0	22.0	33.6	46.5	51.0	49.8	52.7
Al ₁₆ (CoCrFeNi) ₈₄	16.0	21.0	21.0	21.0	21.0	44.8	46.5	51.0	49.8	52.7

[0066] 표 2 를 통해 알 수 있는 바와 같이, 증착 두께를 조절함에 의해 다양한 CCA 조성의 합금을 제조하는 것이 가능하다. 도면 3은 증착된 Al_x(CoCrFeNi)_(100-x)(x = 1, 2, 6, 12 및 16 at.%) 다층 박막을 800 °C에서 2시간 고상 열처리 후 형성된 합금 박막의 X-선 회절 분석결과로, Al 함량에 따른 합금 박막에서 안정상 변화를 보여준다. Al의 함량이 6 at.%까지는 FCC 단일상이 관찰되는 반면에, Al₁₂(CoCrFeNi)₈₈ 합금 박막에서는 FCC 상과 BCC 상이 함께 관찰되었으며, Al₁₆(CoCrFeNi)₈₄ 합금 박막에서는 BCC (B2) 상만 관찰되었다.

[0067] 도면 4는 상기 합금 박막에서 Al 함량 변화에 따른 FCC 및 BCC 상의 격자상수 변화를 나타낸 것이다. 도면에서 알 수 있는 바와 같이, FCC 상의 격자상수가 일정하게 유지되다가 Al의 함량 12 at.% 일때 3.566 Å 에서 3.577 Å로 크게 증가한 것으로 나타났다. 이러한 결과는 Al 함량이 증가함에 따라 6 at.%까지는 표면에 우선적으로 Al 산화물을 형성한 후에 그 이상의 함량에서는 CCA내에 고용되어 FCC 상의 격자상수가 증가하다가 과량의 Al이 첨가되는 경우 BCC 상이 형성되는 것으로 볼 수 있다. 따라서, 다층 박막의 내부 산화물 형성 억제를 위하여 Al의 함량을 산화층이 형성된 이후 이중의 제 2 상인 BCC 상이 형성되기 전까지인 12 at.% 미만으로 유지하는 것이 바람직하며, 이 후 실시예에서는 Al 함량을 6 at.%로 하여 다층 박막을 준비하였다.

[0069] 도면 5는 Al₆(CoCrFeNi)₉₄ 조성으로 증착된 다층 박막과 증착 후 800°C에서 2시간 고상 열처리 후 형성된 CCA 합금 박막의 (a, c) HAADF-STEM 이미지 및 EDS 원소 맵 그리고 (b, d) TOF-SIMS 스펙트럼을

보여준다. 도면 5에서 알 수 있는 바와 같이 Al₆(CoCrFeNi)₉₄ 조성으로 증착된 다층 박막은 Al, Co, Cr, Fe 및 Ni의 개별 금속층이 기판에 잘 적층되었으며, 800°C에서 2시간 고상 열처리 후 표면 Al 산화물층과 Co, Cr, Fe, Ni가 서로 합금화 되어 구성된 나노구조의 FCC 고용상 CCA가 성공적으로 제조된 것을 확인할 수 있었다. 하기 표 3은 Al₆(CoCrFeNi)₉₄ 조성으로 증착된 다층 박막과 증착 후 800°C에서 2시간 고상 열처리 후 형성된 CCA 박막의 XRF를 통해 측정된 조성을 요약한 것이다. 표에서 알 수 있는바와 같이 CCA 박막의 Co-Cr-Fe-Ni 합금원소의 원자 농도비는 다층 박막의 비율과 잘 일치하였고, CCA 박막 내부에서 측정된 Al 함량은 1 at.% 미만이었다. 이를 통해, 본 발명을 통해 제조된 CoCrFeNi 기반 CCA의 FCC 상 안정성에 대한 Al의 영향은 무시할 수 있음을 확인할 수 있다.

표 3

[0071]

Concentration [at.%]		
Multilayer film	CCA film	
	Metallic layer	Al oxide layer
10.6	0.56	24.75
20.9	22	6.31
20.6	18.28	5.05
21.2	23.25	5.97
26.7	26.4	7.55
-	9.48	50.34

[0073]

본 발명의 solid-state alloying 조건의 최적화를 위해 다양한 고상 열처리 조건에서 열처리 후 Al₆(CoCrFeNi)₉₄ 다층 박막에서 안정상 형성 및 미세 구조 변화를 체계적으로 조사했다. 도면 6은 CoCrFeNi CCA 조성에서 Thermo-Calc 계산을 통해 얻은 온도 변화에 따른 안정상 분율 변화를 나타낸 도면이다. 도면에서 알 수 있는 바와 같이 CoCrFeNi CCA의 용융점 (T_m)은 1723K (= 1450°C)로 고상 열처리는 0.3 T_m (약 243°C) 이상 0.8 T_m (약 1105°C) 이하의 온도조건에서 1 분 내지 100 시간의 범주로 진행하는 것이 바람직하다.

[0074]

도면 7은 Al₆(CoCrFeNi)₉₄ 조성으로 증착된 다층 박막과 증착 후 다양한 조건에서 고상 열처리 후 X-선 회절 분석 결과를 보여준다. 증착된 다층 박막의 X-선 회절분석 결과는 개별 금속 원소에 해당하는 피크를 나타냈으며, 이러한 결과는 0.3 T_m 이하의 온도인 200°C에서 4시간 동안 열처리된 박막의 X-선 회절 분석 결과와 유사한 경향을 나타냈다. 그러나 0.3 T_m 이상의 온도인 300°C에서 12시간 열처리한 합금 박막의 X-선 회절 분석 결과에서는 FCC 고용체상에 해당하는 새로운 피크가 나타났다. 또한, 400°C에서 12시간 동안 열처리된 박막의 경우, 개별 합금 원소에 해당하는 피크가 사라지고, FCC 고용체상과 일부 준안정 B2 NiAl 상 석출이 관찰되었다. 특히, 600°C 및 800°C 조건에서 2시간 동안 열처리한 시편의 경우에는 준안정 결정상이 용해되고 FCC 고용체 상만이 관찰되었다. 이러한 결과는 HAADF-STEM 이미지와 EDS 원소 맵을 통해서도 분명히 확인할 수 있었다.

[0075]

[0076]

상기와 같은 다양한 조건의 고상 열처리 공정을 통해 본 발명의 solid-state complex concentrated alloying 기구를 보다 명확히 이해할 수 있었다. 부연하면, 본 발명에서 CCA 형성 기작은 입계확산 보조 solid-state alloying 거동 (grain boundary diffusion-assisted solid-state alloying behavior)에 의한 것으로, 도면 1에서 보인 것처럼 FCC 고용체상 형성시 Gibbs 에너지가 Sigma Co-Cr 상 형성시 에너지보다 낮기 때문에 입계 확산의 촉진시 다층 계면에서 Co가 Cr과 반응하는 것보다 Fe 및 Ni로 고용되는 것이 더 안정하게 된다. 특히, 다층 박막은 나노구조의 주상 결정립 구조를 나타내어 증착 방향과 평행한 입자 경계의 부피가 증가함을 알 수 있다. 결정질 물질의 확산 거동에 따르면, 구성 원자는 결정립계의 더 많은 vacancy로 인해 격자 내부에서 보다 훨씬 더 빨리 이동한다. 이것은 벌크 확산이 아닌 입계 확산이 고체 상태 합금에서 중요한 역할을 할 수 있음을 나타낸다. Co-Cr-Fe-Ni 중 이원계 합금계의 입계확산계수는 실험적으로 거의 연구되지 않았지만, FCC 금속의 입계확산계수는 0.5 T_m에서 격자확산계수의 약 10 배인 것으로 알려져 있다. 따라서 본 발명의 제조방법에 따른 다층 박막 금속층의 나노구조 주상 결정립계는 원자가 상대적으로 낮은 온도에서 계면으로부터 격자 확산을 겪지 않고 결정립계를 통해 우선적으로 확산되기 때문에 다층 박막 전반에 걸쳐 확산 경로의 네트워크로 작용할 수 있다. 도면 8은 AlCoCrFeNi 기반 다층 박막에서 입계 확산 기반 고체 상태 합금화 거동의 개략도를 나타낸다. 이 도면을 통해 알 수 있는 바와 같이 AlCoCrFeNi 다층 박막의 고상 합금화시 Fe와 Ni 원자가 입계를 통해 상호확산되어 초기에는 입계 주위에 고용상을 형성하고 전체 층으로 성장한다. 또한 열처리 시 Cr이 반응에 우선 참여하지 않음에도 불구하고 Co 원자는 입계확산에 의해 Cr층을 통과하여 Fe-Ni층으로 용해될 수 있다.

그 후, Cr 원자는 고용상으로 최종 용해되어 CCA가 형성되는 것으로 이해될 수 있다. 결과적으로, 본 발명의 독특한 결정립계 구성으로 촉진된 확산거동은 열역학 및 동역학 예측에 의한 2원계 합금간 선호 반응의 양상과 달리 다층 박막 전체에 걸쳐 균질화된 고용체 상의 형성을 유발하며 전체 구성원소의 CCA 합금화를 위한 확산 경로 네트워크로서 역할을 한다.

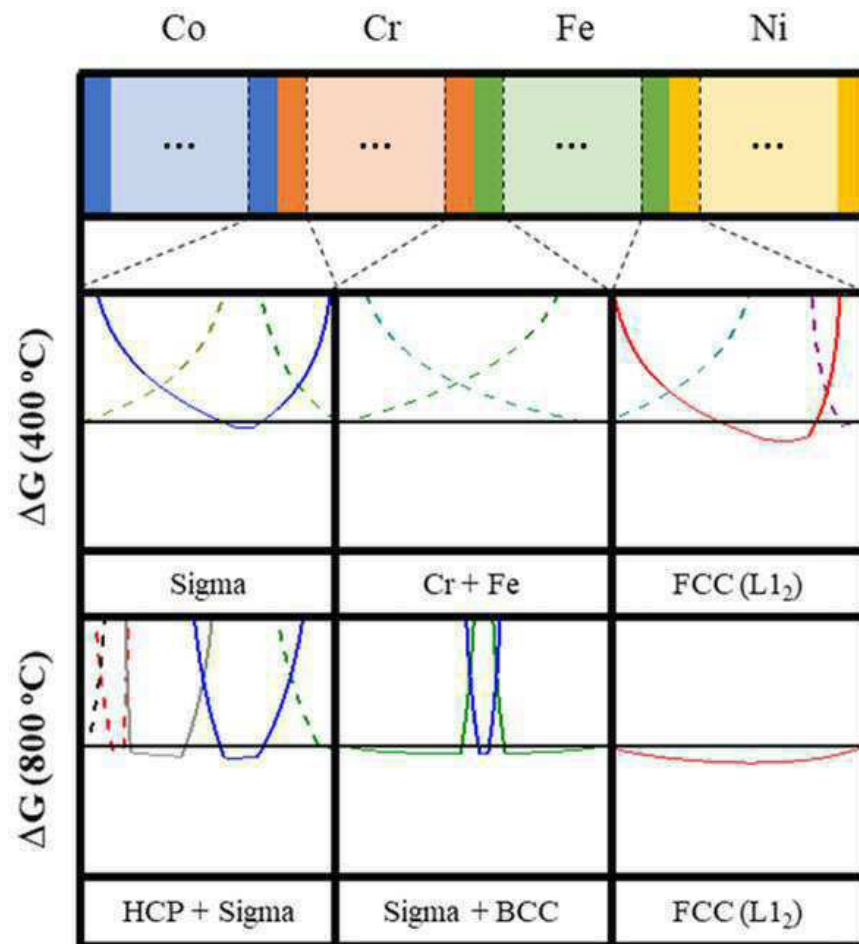
[0078] 마지막으로 고상 열처리시 희생 산화막으로 형성된 표면 Al oxide는 기계적 가공을 통해 손쉽게 제거하는 것이 가능하나, electro-chemical 공정을 통해 CCA와의 계면을 분리해내는 것도 가능하다. 결론적으로 본 발명의 solid-state alloying 제조 방법을 통해 타겟 조성의 CoCrFeNi CCA를 성공적으로 제조할 수 있음을 확인하였다.

[0080] 요약하면, 본 발명에서는 solid-state alloying을 통해 CCA를 제조하는 방법과 이에 적합한 CCA를 제공한다. 특히, 표면에 희생 산화층을 고용도 이내로 적층하여 예상치 못한 산화 거동을 방지하고 FCC 구조의 CCA를 형성하도록 최적화 하였다. 또한, 다층 박막에서 나노구조 주상 결정립 형성을 통해 확산 경로 네트워크의 제공을 통해 전체 다층이 효과적으로 FCC 고용체상을 형성하도록 하여, 고용체상의 조성이 각 층의 두께에 의해 결정되는 다층 박막의 원자비에 의해 잘 부합하도록 제어 할 수 있었다. 이는 본 발명의 입계 확산 보조 solid-state alloying 방법을 통해 다양한 다성분 CCA 합금 시스템에 대해 정밀하게 조성을 제어할 수 있음을 의미한다. 특히, 이러한 solid-state alloying을 통해 다양한 굴곡을 가진 표면에 커다란 형태 변형이나 열응력 인가 없이 박막 형태의 CCA 뿐 아니라 3차원 구조의 CCA를 효과적으로 적층 제조하는 것이 가능하고, 나아가 본 발명은 다층 박막의 종류 및 두께 제어를 통해 점진적으로 조성이 변하는 박막 형태의 CCA 뿐 아니라 3차원 구조의 CCA를 효과적으로 적층 제조하는 것이 가능하도록 한다. 이와 같이, 적층된 CCA는 기존 소재 대비 월등히 우수한 기계적 특성으로 인해, 표면 개질만으로도 제품의 기계적 특성이 월등히 향상되는 효과가 있다.

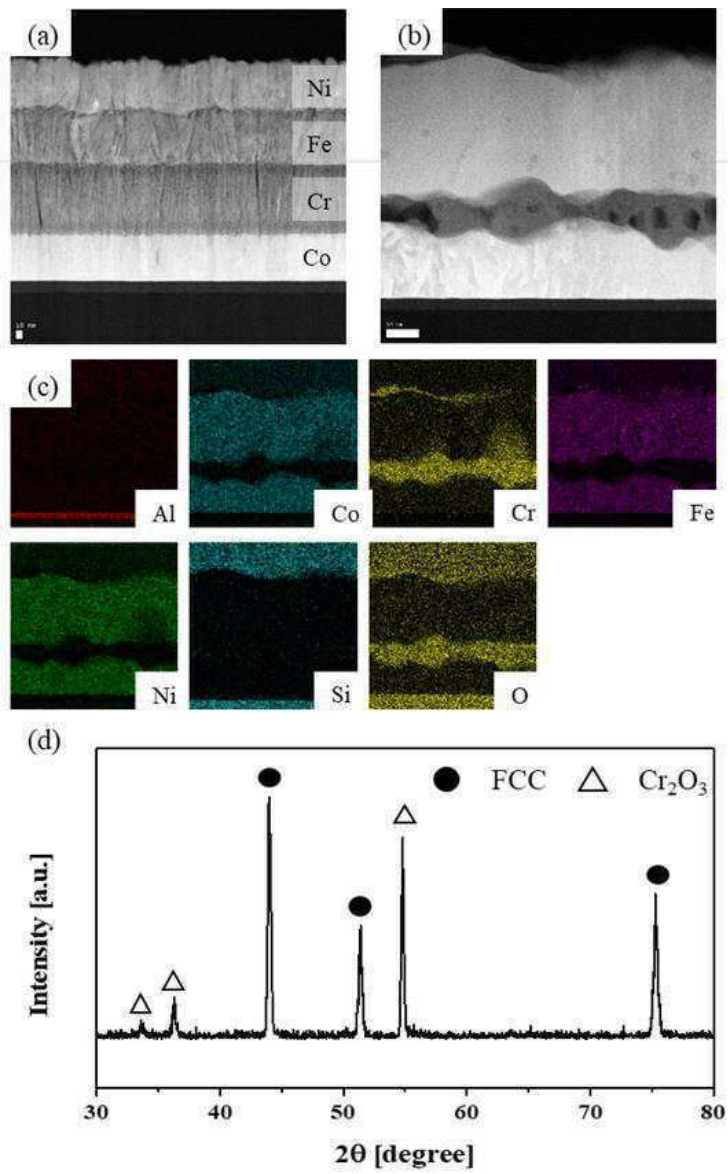
[0082] 이상 본 발명을 바람직한 실시예를 통하여 설명하였는데, 상술한 실시예는 본 발명의 기술적 사상을 예시적으로 설명한 것에 불과하며, 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 다양한 변화가 가능함은 이 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이해할 수 있을 것이다. 따라서 본 발명의 보호범위는 특정 실시예가 아니라 특허청구범위에 기재된 사항에 의해 해석되어야 하며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술적 사상도 본 발명의 권리범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

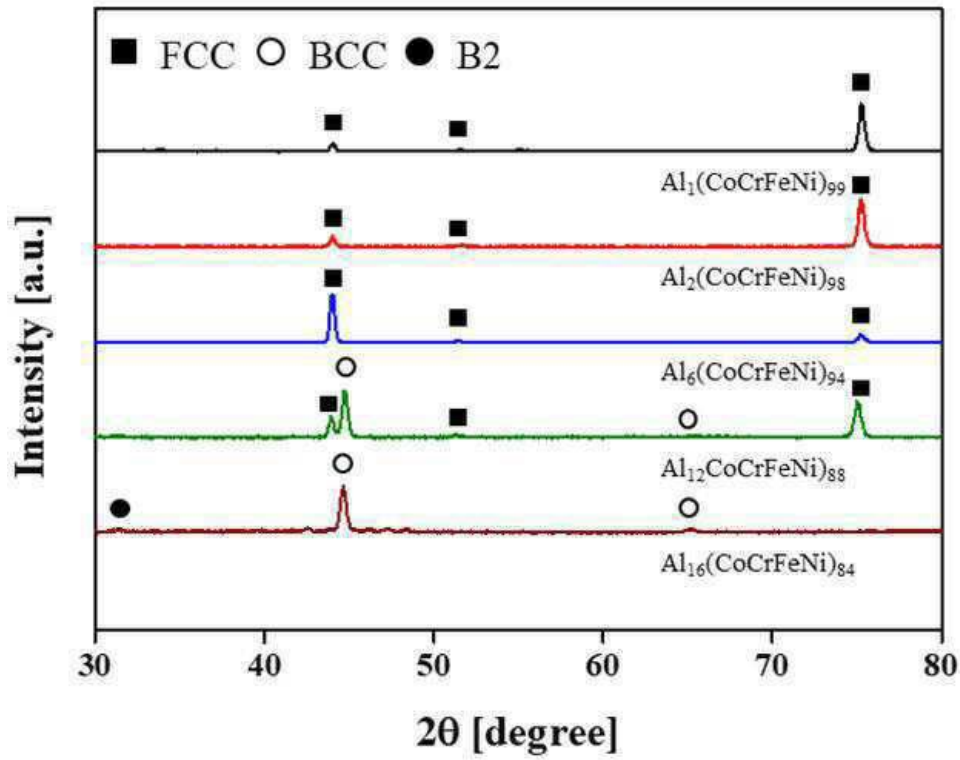
도면1



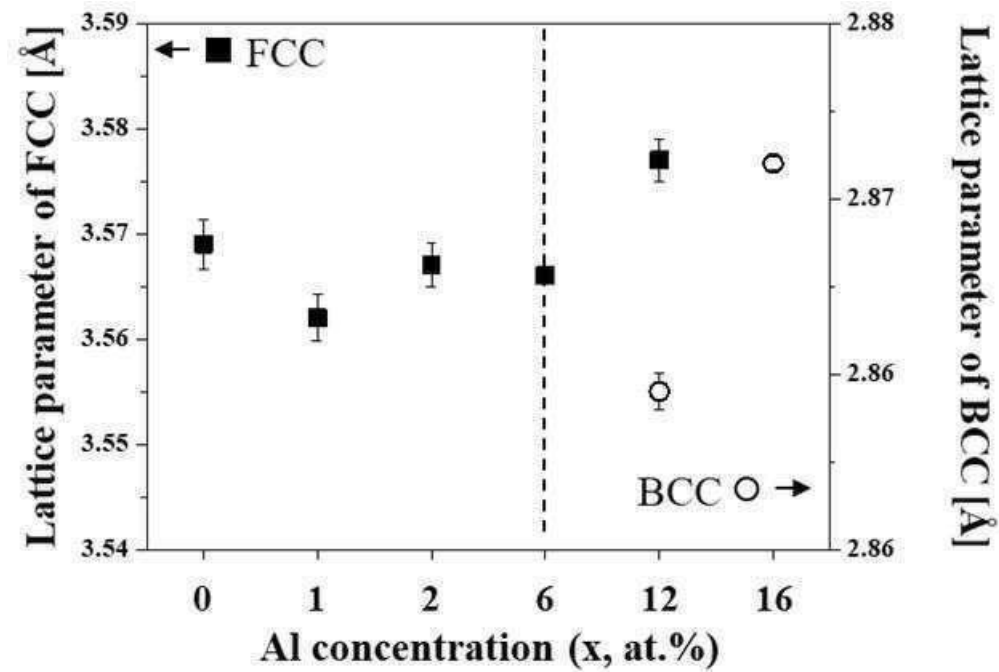
도면2



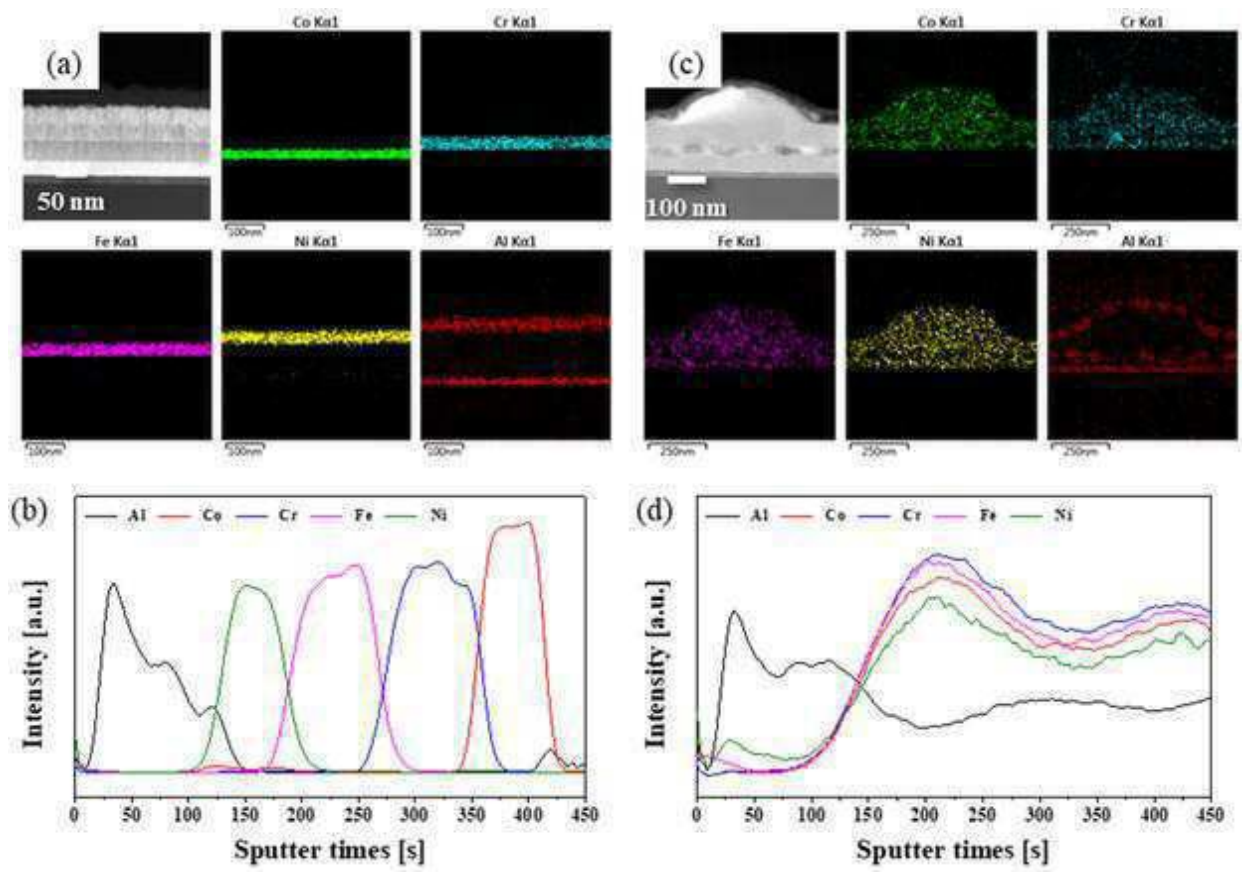
도면3



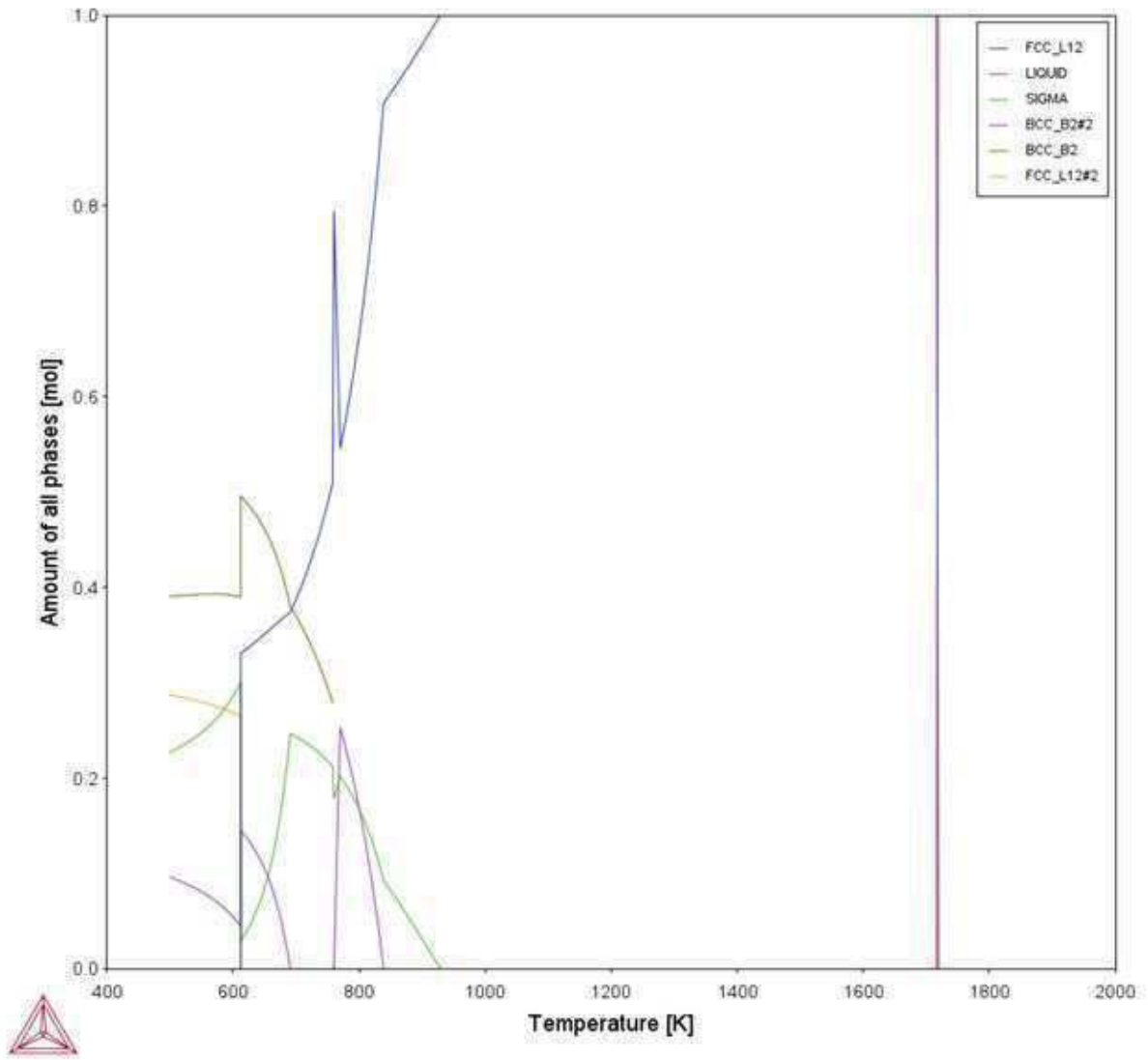
도면4



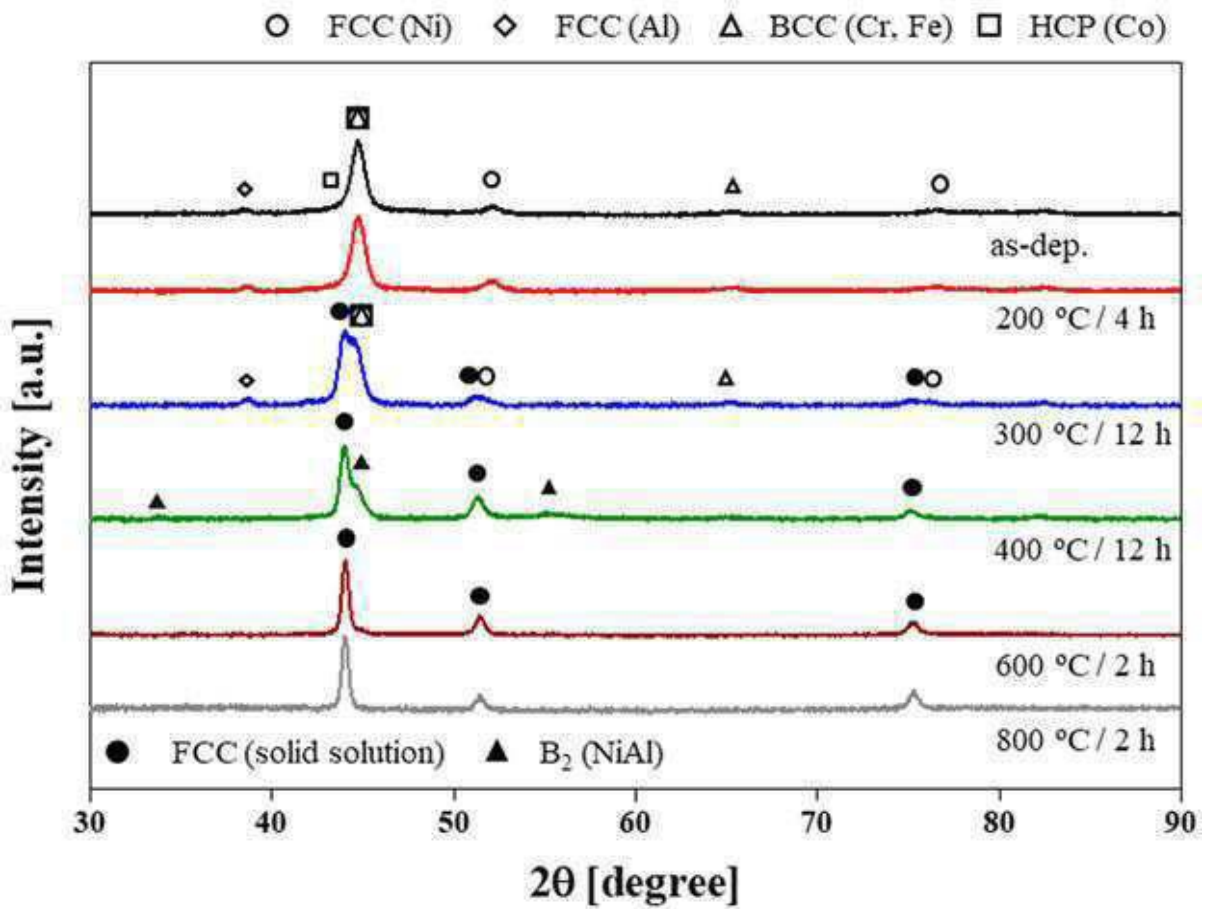
도면5



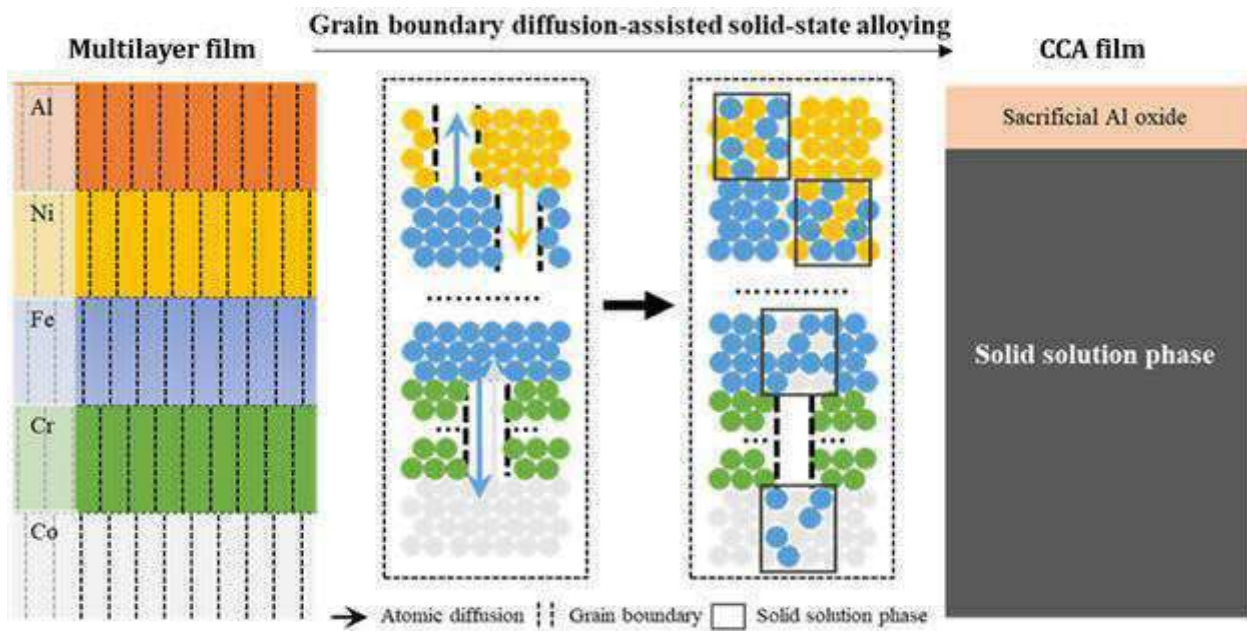
도면6



도면7



도면8



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 1

【변경전】

고상 합금화 방법을 통해 FCC 고용체상을 형성하는 3차원 킴플렉스 고용합금을 제조하는 방법으로서,

타겟 조성에 맞춰 다층 박막을 제조하는 단계;

산화 방지를 위해 최상부 표면에 산화 희생층을 코팅하고 최적화하는 단계;

고상 열처리를 통해 CCA 합금화를 행하는 단계; 및

표면 oxide 층을 제거하는 단계를 포함하는 것이되,

타겟 조성에 맞춰 다층 박막을 제조하는 단계가 Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu로 구성된 FCC 고용체상 형성이 용이한 원소 그룹에서 선택된 2종 이상의 원소가 다층 박막의 구성과 두께를 조절하는 것이며 (단, 각 원소가 5 at.%에서 95 at.%로 포함되도록 하는 동시에, 총 함량이 100 at.%);

상기의 코팅된 산화층이 FCC 고용체상 형성이 용이한 원소 그룹의 함량을 대체하여 Al, Si, Ti 등의 원소그룹에서 선택된 1종 이상으로 구성되는 것이면서 (단, 전체 원소를 기준으로 하여, Al으로 대표되는 산화층 구성 원소의 총량은 12 at.% 미만);

상기의 고상열처리 단계가 전체 합금을 기준으로 용점(T_m)대비 0.3 T_m 이상 0.8 T_m 이하의 고상이 안정한 온도 또는 순원소의 용융점을 기준으로 하여 0.26 T_m^i 이상 0.74 T_m^i 이하 (단, n_i 와 T_m^i

$$T_m^{mix} = \sum_i^n n_i \times T_m^i$$

는 각각 n-component 합금의 ith component의 몰분율과 용점일 때,)의 온도에서 1 분 이상 100 시간 이하의 열처리 시간으로 행하는 것을 특징으로 하는 킴플렉스 고용합금의 고상 합금화 방법.

【변경후】

고상 합금화 방법을 통해 FCC 고용체상을 형성하는 3차원 킴플렉스 고용합금을 제조하는 방법으로서,

타겟 조성에 맞춰 다층 박막을 제조하는 단계;

산화 방지를 위해 최상부 표면에 산화 희생층을 코팅하여 최적화하는 단계;

고상 열처리를 통해 CCA 합금화를 행하는 단계; 및

표면 oxide 층을 제거하는 단계를 포함하는 것이되,

타겟 조성에 맞춰 다층 박막을 제조하는 단계가 Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu로 구성된 FCC 고용체상 형성이 용이한 원소 그룹에서 선택된 2종 이상의 원소가 다층 박막의 구성과 두께를 조절하는 것이며 (단, 각 원소가 5 at.%에서 95 at.%로 포함되도록 하는 동시에, 총 함량이 100 at.%);

상기의 코팅된 산화층이 FCC 고용체상 형성이 용이한 원소 그룹의 함량을 대체하여 Al, Si, Ti 등의 원소그룹에서 선택된 1종 이상으로 구성되는 것이면서 (단, 전체 원소를 기준으로 하여, Al으로 대표되는 산화층 구성 원소의 총량은 12 at.% 미만);

상기의 고상열처리 단계가 전체 합금을 기준으로 용점(T_m)대비 0.3 T_m 이상 0.8 T_m 이하의 고상이 안정한 온도 또는 순원소의 용융점을 기준으로 하여 0.26 T_m^i 이상 0.74 T_m^i 이하 (단, n_i

와 T_m^i

$$T_m^{mix} = \sum_i^n n_i \times T_m^i$$

는 각각 n-component 합금의 ith component의 몰분율과 융점일 때,
)의 온도에서 1 분 이상 100 시간 이하의 열처리 시간으로 행하는 것을 특징으로 하는 컴플렉스 고용합금의 고상 합금화 방법.

【직권보정 2】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 5

【변경전】

청구항 1에 있어서,

C, N, B, Al, Ti, V 및 Mo의 첨가원소들 중에서 선택된 하나 이상의 원소를 10 at.% 이하로 더 포함하는 것으로 특징으로 하는 컴플렉스 고용합금의 고상 합금화 방법.

【변경후】

청구항 1에 있어서,

C, N, B, Al, Ti, V 및 Mo의 첨가원소들 중에서 선택된 하나 이상의 원소를 10 at.% 이하로 더 포함하는 것으로 특징으로 하는 컴플렉스 고용합금의 고상 합금화 방법.