

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2019년 3월 14일 (14.03.2019) WIPO | PCT



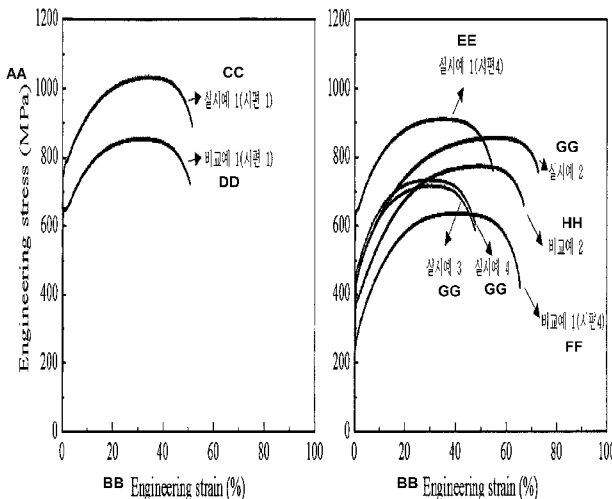
(10) 국제공개번호
WO 2019/050084 A1

- (51) 국제특허분류: C22C 30/00 (2006.01) C22C 30/02 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2017/012543
- (22) 국제출원일: 2017년 11월 7일 (07.11.2017)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2017-0115407 2017년 9월 8일 (08.09.2017) KR
- (71) 출원인: 포항공과대학교 산학협력단 (POSTECH ACADEMY-INDUSTRY FOUNDATION) [KR/KR]; 37673 경상북도 포항시 남구 청암로 77, Gyeongsangbuk-do (KR).
- (72) 발명자: 김형섭 (KIM, Hyoung Seop); 37673 경상북도 포항시 남구 지곡로 155, 9동 703호, Gyeongsangbuk-do (KR). 설재복 (SEOL, Jae Bok); 37771 경상북도 포항시 남구 중흥로 70번길 7-5, Gyeongsangbuk-do (KR). 배재웅 (BAE, Jae-Wung); 41716 대구시 서구 팔달로 216-6, Daegu (KR). 한중찬 (HAN, Jong Chan); 10496 경기도 고양시 덕양구 은빛로 12, 615동 1301호, Gyeonggi-do (KR).
- (74) 대리인: 유미특허법인 (YOU ME PATENT AND LAW FIRM); 06134 서울시 강남구 테헤란로 115, Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, 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).

(54) Title: BORON-DOPED HIGH-ENTROPY ALLOY AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(54) 발명의 명칭: 보론이 도핑된 고엔트로피 합금 및 그 제조방법

[도 3]



AA ... Engineering stress (MPa)
 BB ... Engineering strain (%)
 CC ... Example 1 (specimen 1)
 DD ... Comparative example 1 (specimen 1)
 EE ... Example 1 (specimen 4)
 FF ... Comparative example 1 (specimen 4)
 GG ... Example
 HH ... Comparative example 2

(57) Abstract: Disclosed is a boron-doped high-entropy alloy comprising boron (B) and four or more metals selected from iron (Fe), chromium (Cr), nickel (Ni), cobalt (Co), manganese (Mn), molybdenum (Mo), aluminum (Al), and copper (Cu), and having a single-phase FCC structure.

(57) 요약서: 철 (Fe), 크롬 (Cr), 니켈 (Ni), 코발트 (Co), 망간 (Mn), 몰리브덴 (Mo), 알루미늄 (Al) 및 구리 (Cu) 중에서 선택되는 네 가지 이상의 금속 및 보론 (B) 을 포함하고, 단상의 FCC 구조를 갖는 보론이 도핑된 고엔트로피 합금을 소개한다.



WO 2019/050084 A1

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

【명세서】

【발명의 명칭】

보론이 도핑된 고엔트로피 합금 및 그 제조방법

【기술분야】

- 5 본 발명은 보론 도핑을 통한 고엔트로피 합금의 상온 기계적 특성을 향상시키는 방법에 관한 것으로서, 결정립계의 응집강도를 향상시키는 보론을 첨가하여 고엔트로피 합금 고유의 특성을 유지하면서도 상온 기계적 특성이 향상된 보론이 도핑된 고엔트로피 합금에 관한 것이다.

【발명의 배경이 되는 기술】

- 10 오랜 시간 동안 이어져 온 전통적인 합금 설계는 한 가지 혹은 두 가지 주요 금속 원소를 바탕으로 이종 원소들을 소량 첨가하여 용도에 맞게 재료의 물성치를 향상시키는 방향으로 설계되었다. 철강, 니켈 합금, 티타늄 합금, 알루미늄 합금 등의 상용 합금들이 그 대표적인 예에 해당한다.

- 15 그러나 최근 새롭게 개발된 고엔트로피 합금(high-entropy alloy, HEA)은 기존 합금 설계와는 매우 대조적으로 주 원소 없이 다섯 가지 이상의 구성 원소를 등원자조성 혹은 비슷한 비율로 합금화하는 다성분 주요원소로 이루어진 합금이다. 이는 다원소의 치환형 특성을 통한 합금 내의 혼합 엔트로피를 높임으로써 금속간화합물 또는 중간상을 형성시키지
20 않고 면심입방격자(face-centered cubic, FCC) 또는 체심입방격자(body-centered cubic, BCC)와 같은 단상(single phase) 조직을 형성시키는 금속 소재이다.

- 이러한 고엔트로피 합금은 최소 다섯 가지 이상의 원소들의 혼합으로 구성되어야 하며, 각각의 합금 구성 원소는 조성 비율은 5 ~ 35 원자%의
25 조성 비율을 함유해야 한다. 만약 주 원소 외에 다른 합금 원소를 첨가할 경우, 그 첨가량은 5 원자% 이하가 되어야 한다.

- 위의 정의를 통해 설계된 고엔트로피 합금 중 FCC계 고엔트로피 합금은 우수한 기계적 특성을 나타내는데 Fe-Mn-Cr-Co-Ni 계열 고엔트로피 합금의 경우, 극저온 변형 간 기계적 쌍정의 발현으로 기존 구조 재료에서
30 볼 수 없던 우수한 극저온 물성과, 높은 파괴인성과 내식성을 가짐으로써

극한환경에서의 구조재료로 적용할 수 있는 소재로 주목받고 있다.

그러나 상온에서는 극저온과는 달리 기계적 쌍정의 형성이 활발하지 않아 상용 구조재료에 비하여 매우 낮은 기계적 특성을 나타낸다. 뿐만 아니라 구조재료의 적용에 있어 중요한 요소 중 하나인 항복 강도를
5 고려하면 FCC계 금속의 한계인 낮은 항복 강도를 고엔트로피 합금 또한 나타내며, 이는 구조재료로서의 적용 범위를 제한하고 기존의 상용 소재를 대체하기에는 한계가 있다.

이를 해결하고자 하는 많은 연구가 선행되었으며, 그 중 고 엔트로피 합금에 주 원소 이외의 다른 이종 원소를 미량 첨가하여 재료 내부에
10 석출물을 형성하여 기계적 특성을 향상시키는 방안이 있다.

Cu-Co-Ni-Cr-Al_{0.5}-Fe 계열 고엔트로피 합금에 보론의 함량을 3.5 내지 15.4 at%로 변화시킴에 따라 Boride 석출량이 증가되어 경도와 압축 항복 강도를 향상시켰지만, Boride 형성으로 인하여 낮은 연성 및 인성을
수반하는 한계를 보였다.

따라서 고엔트로피 합금의 다양한 분야의 구조재료로서의 적용을 위해서는 기존의 고엔트로피 합금이 나타내는 특성을 유지하면서도 항복 강도를 높이는 동시에 우수한 상온 기계적 특성을 확보하는 것이
필수적이다.

【발명의 내용】

20 【해결하고자 하는 과제】

본 발명의 목적은, 종래의 FCC 계열 고엔트로피 합금에 미량의 침입형 원소인 보론을 첨가하여 고엔트로피 합금이 나타내는 특성을 유지하면서도 높은 항복 강도 및 우수한 상온 기계적 성질을 구현할 수
있는 고엔트로피 합금을 제공하는데 있다.

25 【과제의 해결 수단】

본 발명에 따른 보론이 도핑된 고엔트로피 합금은 철(Fe), 크롬(Cr), 니켈(Ni), 코발트(Co), 망간(Mn), 몰리브덴(Mo), 알루미늄(Al) 및 구리(Cu) 중에서 선택되는 네 가지 이상의 금속 및 보론(B)을 포함하고, 단상의 FCC 구조를 갖는다.

30 상기 네 가지 이상의 금속의 함량은 각각 5 내지 35 at%이며, 상기

보론(B)의 함량은 3 at% 이하(0은 불포함)일 수 있다.

상기 합금은, 중량% 기준으로, 철(Fe): 18 내지 42%, 망간(Mn): 18 내지 42%, 크롬(Cr): 9 내지 22%, 코발트(Co): 9 내지 22%, 니켈(Ni): 9 내지 22% 및 보론(B): 0.001 내지 0.01%를 포함할 수 있다.

- 5 상기 합금은, 중량% 기준으로, 철(Fe): 18 내지 42%, 망간(Mn): 18 내지 42%, 크롬(Cr): 9 내지 22%, 코발트(Co): 9 내지 22% 및 보론(B): 0.001 내지 0.01%를 포함할 수 있다.

상기 합금은, 보론(B): 0.004 내지 0.005%를 포함할 수 있다.

상기 합금은, 결정립계로 편석된 보론(B)을 포함할 수 있다.

- 10 상기 결정립계로 편석된 보론(B)의 최대 농도는 0.20 at%일 수 있다.
상기 결정립계로 편석된 보론(B)은 전체 보론(B) 중, 95% 이상일 수 있다.

상기 합금의 평균 결정립 크기는 $60\mu\text{m}$ 이하일 수 있다.

상기 합금의 항복 강도는 450MPa 이상일 수 있다.

- 15 본 발명에 따른 보론이 도핑된 고엔트로피 합금 제조방법은 철(Fe), 크롬(Cr), 니켈(Ni), 코발트(Co), 망간(Mn), 몰리브덴(Mo), 알루미늄(Al) 및 구리(Cu) 중에서 선택되는 네 가지 이상의 금속의 원료 물질 및 보론(B)의 원료 물질을 준비하는 단계; 상기 원료 물질들을 용해하여 잉곳을 주조하는 단계; 상기 잉곳을 냉간압연시켜 합금재를 제조하는 단계;
20 및 상기 합금재를 소둔하는 단계;를 포함하며, 상기 합금재는 단상의 FCC 구조를 갖는다.

상기 잉곳을 주조하는 단계 이후에는, 상기 잉곳을 균질화 열처리하는 단계; 및 상기 잉곳의 표면에 생성된 산화물을 제거하는 단계;를 더 포함할 수 있다.

- 25 상기 합금재를 소둔하는 단계에서는, 소둔 온도가 650 내지 1100°C일 수 있다.

상기 합금재를 소둔하는 단계 이후에는, 상기 합금재의 변형에 의해 기계적 쌍정이 형성되는 단계;를 더 포함할 수 있다.

【발명의 효과】

- 30 본 발명에 따른 보론이 도핑된 고엔트로피 합금은 침입형 원소인

보론을 극미량 첨가하여 결정립계로 편석시킴에 따라 결정립계의 성장을 억제함과 동시에 응집강도를 향상시킨다.

또한, FCC계 고엔트로피 합금의 주요 강화 기구인 기계적 쌍정의 형성에는 영향을 미치지 않으며, 이에 따라 높은 항복 강도 및 인장 강도를 얻으면서도 연신율이 높은 우수한 특성을 갖는다.

【도면의 간단한 설명】

도 1은 실시예 1의 시편 1 내지 7 및 비교예 1의 시편 1 내지 7에 대해 온도 조건을 달리하여 소둔처리한 경우의 평균 결정립 크기 변화를 나타낸 그래프이다.

도 2는 실시예 2에 따라 원자탐침 분광분석으로 결정립계로 편석된 보론을 나타낸 것이다.

도 3은 실시예와 비교예의 상온 인장 특성을 나타낸 그래프이다.

도 4는 실시예 2와 비교예 2의 인장 변형 후, 기계적 쌍정의 형성 여부에 대한 EBSD 분석결과를 나타낸 것이다.

【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】

이하, 첨부한 도면을 참고로 하여 본 발명의 여러 구현예들에 대하여 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 구현예들에 한정되지 않는다.

본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 동일 또는 유사한 구성요소에 대해서는 동일한 참조 부호를 붙이도록 한다.

또한, 도면에서 나타난 각 구성의 크기 및 두께는 설명의 편의를 위해 임의로 나타내었으므로, 본 발명이 반드시 도시된 바에 한정되지 않는다. 도면에서 여러 층 및 영역을 명확하게 표현하기 위하여 두께를 확대하여 나타내었다. 그리고 도면에서, 설명의 편의를 위해, 일부 층 및 영역의 두께를 과장되게 나타내었다.

또한, 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "위에" 또는 "상에" 있다고 할 때, 이는 다른 부분 "바로 위에" 있는 경우뿐 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다. 반대로 어떤 부분이 다른 부분

"바로 위에" 있다고 할 때에는 중간에 다른 부분이 없는 것을 뜻한다. 또한, 기준이 되는 부분 "위에" 또는 "상에" 있다고 하는 것은 기준이 되는 부분의 위 또는 아래에 위치하는 것이고, 반드시 중력 반대 방향 쪽으로 "위에" 또는 "상에" 위치하는 것을 의미하는 것은 아니다.

- 5 또한, 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.

보론이 도핑된 고엔트로피 합금

- 본 발명에 따른 보론이 도핑된 고엔트로피 합금은 철(Fe), 크롬(Cr),
10 니켈(Ni), 코발트(Co), 망간(Mn), 몰리브덴(Mo), 알루미늄(Al) 및 구리(Cu) 중에서 선택되는 네 가지 이상의 금속 및 보론(B)을 포함하고, 단상의 FCC 구조를 갖는다.

네 가지 이상의 금속의 함량은 각각 5 내지 35 at%이며, 상기 보론(B)의 함량은 3 at% 이하(0은 불포함)일 수 있다.

- 15 고엔트로피 합금은 극저온 환경에서 기계적 특성이 우수하다. 반면, 고엔트로피 합금의 한계로 지적되는 낮은 항복 강도 및 상온 기계적 특성을 향상시키고자 연구하였다.

- 그 결과, 침입형 원소인 보론을 극미량 첨가할 경우, 결정립계 응집응력 향상뿐만 아니라 결정립 성장 저항성이 향상되어 결정립 미세화
20 효과로 인해 높은 항복 강도와 우수한 상온 기계적 특성을 얻을 수 있음을 밝혀내었다.

- 특히, 보론을 첨가할 경우, 기계적 쌍정의 발현을 주요 강화기구로 가지는 FCC계 고엔트로피 합금의 특성을 그대로 유지하면서도 보론의 결정립계로의 편석으로 인한 효과로 상온 기계적 특성이 더 향상될 수
25 있음을 밝혀내고 본 발명에 이르게 되었다.

본 발명에 따른 보론이 도핑된 고엔트로피 합금에서 그 조성에 특별한 제한은 없다. 다만, FCC 단상이 구현되며, 극저온 기계적 특성은 우수하여 극저온 구조재료로의 응용 가능성은 높으나 낮은 항복 강도와 상온 기계적 특성을 가지므로 개선이 요구되는 고엔트로피 합금이면 족하다.

- 30 이를 테면, 철(Fe), 크롬(Cr), 니켈(Ni), 코발트(Co), 망간(Mn),

몰리브덴(Mo), 알루미늄(Al) 및 구리(Cu) 중에서 선택되는 네 가지 이상의 금속을 포함하되, 각각의 금속 함량은 5 내지 35 at%로서, 등원자조성 혹은 비슷한 비율일 수 있다.

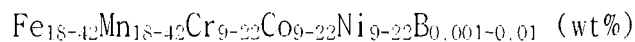
5 이에 따라 금속 원소들의 치환형 특성에 의해 합금 내의 혼합 엔트로피가 증가하여 금속간화합물 또는 중간상이 형성되지 않고, FCC 조직이 형성되는 합금일 수 있다.

보론은 합금에 첨가되어 결정립계 응집응력 및 결정립 성장 저항성을 향상시키는 역할을 수행한다. 보론은 3 at% 이하로 첨가될 수 있다. 이에 따라 결정립이 미세화되고, 기존의 고엔트로피 합금이 갖는 낮은 항복 강도
10 및 충분하지 못한 상온 기계적 특성의 향상이 가능하다.

다만, 첨가되는 보론의 양이 과다할 경우, 합금 내에서 취성이 약한 보론 화합물이 형성되므로 기계적 특성에 치명적으로 작용할 수 있다.

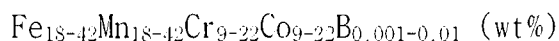
구체적으로, 본 발명에 따른 보론이 도핑된 고엔트로피 합금은 중량% 기준으로, 철(Fe): 18 내지 42%, 망간(Mn): 18 내지 42%, 크롬(Cr): 9 내지
15 22%, 코발트(Co): 9 내지 22%, 니켈(Ni): 9 내지 22% 및 보론(B): 0.001 내지 0.01%를 포함할 수 있으며, 하기 조성식 1과 같이 표현될 수 있다.

[조성식 1]



또한, 구체적으로, 본 발명에 따른 보론이 도핑된 고엔트로피 합금은
20 중량% 기준으로, 철(Fe): 18 내지 42%, 망간(Mn): 18 내지 42%, 크롬(Cr): 9 내지 22%, 코발트(Co): 9 내지 22% 및 보론(B): 0.001 내지 0.01%를 포함할 수 있으며, 하기 조성식 2와 같이 표현될 수 있다.

[조성식 2]



25 상기 조성식 1 및 조성식 2에서와 같이 보론은 0.001 내지 0.01%가 첨가될 수 있다.

보론이 0.001% 미만 첨가될 경우, 결정립 미세화 효과가 크지 않고, 0.01%를 초과하여 첨가될 경우, 합금 내에서 취성이 약한 보론 화합물이 형성될 수 있다.

30 보다 구체적으로는, 보론 화합물의 형성을 최대한 방지하며, 결정립

미세화 효과를 최대화하기 위해 보론이 0.004 내지 0.005%가 첨가될 수 있다.

본 발명에 따른 보론이 도핑된 고엔트로피 합금은 결정립계로 편석된 보론을 포함할 수 있다.

5 침입형 원소인 보론의 첨가에 따라 보론이 결정립계로 편석되어 결정립계의 성장을 억제함과 동시에 응집강도를 향상시킨다.

구체적으로는 도 2에서 확인할 수 있는 바와 같이, FCC 결정립과 FCC 결정립 사이의 결정립계(grain boundary)에 보론의 농도가 최대 0.20 at%일 수 있다. 또한, 결정립계로 편석된 보론은 전체 보론 중, 95% 이상일 수
10 있다.

반면, FCC 결정립의 보론 농도는 최대 0.075 at%에 그침을 확인할 수 있다. 첨가된 보론의 95% 이상이 결정립계에 집중되어 결정립의 성장을 억제한다.

또한, FCC계 고엔트로피 합금의 주요 강화 기구인 기계적 쌍정의
15 형성에는 영향을 미치지 않으며, 이에 따라 높은 항복 강도 및 인장 강도를 얻으면서도 연신율이 높은 우수한 특성을 갖는다.

보론의 첨가에 의한 본 발명에 따른 보론이 도핑된 고엔트로피 합금의 평균 결정립 크기는 $60\mu\text{m}$ 이하일 수 있다. 구체적으로는, $8\mu\text{m}$ 이하일 수 있고, 보다 구체적으로는 $4\mu\text{m}$ 이하일 수 있다. 상기에서도
20 언급한 바와 같이 결정립의 미세화에 따라 우수한 항복 강도와 상온 기계적 특성을 기대할 수 있다.

본 발명에 따른 보론이 도핑된 고엔트로피 합금의 항복 강도는 440MPa 이상일 수 있다. 구체적으로는, 650MPa 이상일 수 있다.

보론이 도핑된 고엔트로피 합금 제조방법

25 본 발명에 따른 보론이 도핑된 고엔트로피 합금의 제조방법은 철(Fe), 크롬(Cr), 니켈(Ni), 코발트(Co), 망간(Mn), 몰리브덴(Mo), 알루미늄(Al) 및 구리(Cu) 중에서 선택되는 네 가지 이상의 금속의 원료 물질 및 보론(B) 원료 물질을 준비하는 단계, 원료 물질들을 용해하여 잉곳을 주조하는 단계, 잉곳을 냉간압연시켜 합금재를 제조하는 단계 및 합금재를 소둔하는 단계를
30 포함한다.

먼저, 원료 물질을 준비하는 단계에서는 원료 물질로서, 순도 99.9% 이상의 철(Fe), 크롬(Cr), 니켈(Ni), 코발트(Co), 망간(Mn), 몰리브덴(Mo), 알루미늄(Al) 및 구리(Cu) 중에서 선택되는 네 가지 이상의 금속의 원료 물질을 준비하고, 보론(B) 원료 물질을 준비한 후, 단상의 FCC 구조를 가지는 혼합 비율이 되도록 칭량할 수 있다.

다음으로, 잉곳을 주조하는 단계에서는 준비한 원료 물질들을 도가니에 장입하고, 1400 내지 1800°C의 온도로 가열하여 용해시킨 다음 주형을 통해 잉곳을 주조할 수 있다.

이후, 압하율이 50 내지 80%이 되도록 잉곳을 냉간압연하여 합금재를 제조하고, 냉간압연을 통해 제조한 합금재를 소둔처리할 수 있다.

소둔처리가 실시되는 동안 보론이 높은 에너지를 가지는 결정립계에 우선적으로 편석되어 항복 강도 및 상온 기계적 특성이 향상될 수 있다.

소둔 온도는 650 내지 1100°C의 온도일 수 있다. 구체적으로는, 700 내지 800°C의 온도일 수 있다. 소둔 시간은 10 내지 100분일 수 있다.

일반적으로 소둔처리 시의 온도가 증가할수록 결정립의 크기가 성장하지만 보론의 첨가로 인해 보론이 결정립계로 편석됨으로써 결정립의 성장을 억제하게 된다. 이에 따라 결정립 미세화로 인해 우수한 항복 강도와 상온 기계적 특성이 발현될 수 있다.

잉곳을 주조하는 단계 이후에는 잉곳을 균질화 열처리 하는 단계 및 잉곳의 표면에 생성된 산화물을 제거하는 단계를 더 포함할 수 있다.

균질화 열처리하는 단계에서는 조직을 균질화시키기 위해 산화물이 제거된 잉곳을 1000 내지 1200°C의 온도에서 4 내지 8시간 동안 균질화 열처리(homogenizing)를 실시할 수 있다.

산화물을 제거하는 단계에서는 주조한 잉곳의 표면을 연마(grinding)함으로써 잉곳의 표면에 형성된 산화물을 제거할 수 있다.

한편, 합금재를 소둔하는 단계 이후에는 합금재의 변형에 의해 기계적 쌍정이 형성되는 단계를 더 포함할 수 있다.

합금재를 의도적으로 변형시킬 수 있고, 또는 제품에 적용 후, 사용 환경에서 자연적으로 변형될 수 있다. 변형의 방법에 구애 받지 않는다.

보론의 첨가에도 불구하고, 기계적 쌍정의 발현을 주요 강화기구로

가지는 FCC계 고엔트로피 합금의 특성을 그대로 유지할 수 있다.

이하 본 발명의 구체적인 실시예를 기재한다. 그러나 하기 실시예는, 본 발명의 구체적인 일 실시예일뿐 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

5 실시예 및 비교예에 따른 고엔트로피 합금의 제조

 [실시예 1]

 순도 99.9% 이상의 철(Fe), 망간(Mn), 크롬(Cr), 코발트(Co), 니켈(Ni) 및 보론(B)의 원료 물질을 아래 표 1과 같은 혼합 비율이 되도록 준비하였다.

10 이상과 같은 비율로 준비된 금속을 도가니에 장입한 후, 1550℃로 가열하여 용해하고, 주형을 사용하여 두께 7.8mm, 폭 33mm, 길이 80mm, 두께 7.8 mm의 직육면체 형상인 복수의 잉곳(ingot)을 주조하였다.

 주조된 잉곳의 표면에 생성된 산화물을 제거하기 위해 표면 연마(grinding)를 하였으며, 연마된 잉곳의 두께는 7mm가 되었다.

15 표면 연마된 두께 7mm의 잉곳을 1100℃의 온도에 6시간 동안 균질화 열처리를 실시한 후, 두께 7mm에서 1.5mm까지 냉간압연을 진행하여 복수의 합금 판재(실시예 1의 시편 1 내지 7)를 준비하였다.

 다음으로, 각 합금 판재들을 아래 표 2의 조건으로 소둔(annealing)처리하였다.

20 [실시예 2]

 순도 99.9% 이상의 철(Fe), 망간(Mn), 크롬(Cr), 코발트(Co) 및 보론(B)의 원료 물질을 아래 표 1과 같은 혼합 비율이 되도록 준비하였다.

 이상과 같은 비율로 준비된 금속을 도가니에 장입한 후, 1550℃로 가열하여 용해하고, 주형을 사용하여 두께 7.8mm, 폭 33mm, 길이 25 80mm, 두께 7.8 mm의 직육면체 형상의 잉곳을 주조하였다.

 주조된 잉곳의 표면에 생성된 산화물을 제거하기 위해 표면 연마(grinding)를 하였으며, 연마된 잉곳의 두께는 7mm가 되었다.

 표면 연마된 두께 7mm의 잉곳을 1100℃의 온도에 6시간 동안 균질화 열처리를 실시한 후, 두께 7mm에서 1.5mm까지 냉간압연을 진행하여 합금 30 판재를 준비하였다. 다음으로, 합금 판재를 800℃에서 60분 동안

소둔처리하였다.

[실시예 3]

순도 99.9% 이상의 철(Fe), 망간(Mn), 크롬(Cr), 코발트(Co),
니켈(Ni) 및 보론(B)의 원료 물질을 아래 표 1과 같은 혼합 비율이 되도록
5 준비하였다.

이후, 상기 실시예 2와 동일한 과정을 거쳐 합금 판재를 준비하였다.

[실시예 4]

순도 99.9% 이상의 철(Fe), 망간(Mn), 크롬(Cr), 코발트(Co),
니켈(Ni) 및 보론(B)의 원료 물질을 아래 표 1과 같은 혼합 비율이 되도록
10 준비하였다.

이후, 상기 실시예 2와 동일한 과정을 거쳐 합금 판재를 준비하였다.

[비교예 1]

순도 99.9% 이상의 철(Fe), 망간(Mn), 크롬(Cr), 코발트(Co) 및
니켈(Ni)의 원료 물질을 아래 표 1과 같은 혼합 비율이 되도록 준비하였다.
15 이후, 상기 실시예 1과 동일한 과정을 거쳐 복수의 합금 판재(비교예
1의 시편 1 내지 7)를 준비하였다.

다음으로, 각 합금 판재들을 아래 표 2의 조건으로 소둔처리하였다.

[비교예 2]

순도 99.9% 이상의 철(Fe), 망간(Mn), 크롬(Cr) 및 코발트(Co)의
20 원료 물질을 아래 표 1과 같은 혼합 비율이 되도록 준비하였다.

이후, 상기 실시예 2와 동일한 과정을 거쳐 합금 판재를 준비하였다.

[표 1]

| | 원료 혼합 비율(중량%) | | | | | |
|-------|---------------|--------|--------|--------|--------|-------|
| | Fe | Mn | Cr | Co | Ni | B |
| 실시예 1 | 19.915 | 19.591 | 18.542 | 21.016 | 20.931 | 0.005 |
| 실시예 2 | 40.318 | 39.663 | 9.381 | 10.633 | - | 0.004 |
| 실시예 3 | 19.914 | 19.59 | 18.541 | 21.015 | 20.93 | 0.02 |
| 실시예 4 | 19.91 | 19.586 | 18.537 | 21.011 | 20.926 | 0.03 |
| 비교예 1 | 19.916 | 19.592 | 18.543 | 21.017 | 20.932 | - |
| 비교예 2 | 40.317 | 39.662 | 9.385 | 10.637 | - | - |

[표 2]

| 구분 | 소둔처리 조건 | | |
|-------------|---------|-------------|------------|
| 종류 | 시편 No. | 소둔처리 온도(°C) | 소둔처리 시간(분) |
| 실시예 1/비교예 1 | 시편 1 | 650 | 60 |
| | 시편 2 | 700 | 60 |
| | 시편 3 | 750 | 60 |
| | 시편 4 | 800 | 60 |
| | 시편 5 | 900 | 60 |
| | 시편 6 | 1000 | 60 |
| | 시편 7 | 1100 | 60 |

1. 결정립계 크기 분석 결과

5 도 1은 어닐링 처리한 실시예 1의 시편 1 내지 7 및 비교예 1의 시편 1 내지 7 의 합금의 EBSD(electron backscatter diffraction) 분석을 통하여 소둔처리 온도 변화에 따른 결정립 크기 변화를 나타낸 것이다.

10 도 1에서 확인되는 바와 같이, 실시예 1 및 비교예 1 모두 소둔처리 온도가 증가함에 따라 결정립 크기가 성장하지만 실시예 1의 경우, 보론이 더 첨가되기 때문에 결정립 크기가 비교예 1에 비하여 상대적으로 작다. 뿐만 아니라 소둔처리 온도가 증가할수록 실시예 1 및 비교예 1간의 결정립 크기의 차이가 점차 커지는 것을 확인할 수 있다.

즉, Fe-Mn-Cr-Co-Ni 합금계에서 다른 원소의 조성은 일정하게

유지하되, 보론이 0.005중량% 첨가되어 소둔처리 시 결정립 성장을 억제함으로써 최종적으로 비교예 1에 비하여 상대적으로 미세한 결정립을 가지는 것을 알 수 있다.

5 **2. 원자탐침 분광분석 결과**

도 2는 어닐링 처리한 실시예 2의 원자탐침 분광분석 결과를 나타낸 것이다. 원자탐침 분광분석은 원자단위의 원소별 이미지를 확인하는 방법으로 원뿔형으로 제작된 원자탐침 시료(~50 nm)에 전기적 펄스를 가하여 재료의 이온화 및 전기적 필드를 이용한 검출을 통해 원자의 분포를 10 분석하는 방법이다.

도 2에서 확인되는 바와 같이, 철(Fe), 망간(Mn), 크롬(Cr), 코발트(Co), 니켈(Ni)은 전체의 영역에 걸쳐 무작위로 골고루 분포되어 있는 반면, 0.004wt% 첨가된 보론은 특정 영역에 편석되어 있는 것을 알 수 있으며, 이 영역은 결정립계에 해당한다.

15 즉, 보론은 소둔처리 시, 기지에 비하여 상대적으로 높은 에너지를 가지는 결정립계에 우선적으로 편석되는 것을 알 수 있다.

3. 인장시험 결과

도 3과 아래 표 3은 각각 실시예 1의 시편 1 및 4, 실시예 2, 그리고 20 비교예 1의 시편 1 및 4, 비교예 2의 상온 인장시험 결과를 나타낸 것이다.

[표 3]

| 시편 | 항복 강도(MPa) | 인장 강도(MPa) | 연신율(%) |
|-------------|------------|------------|--------|
| 실시예 1의 시편 1 | 800 | 1035 | 51 |
| 비교예 1의 시편 1 | 652 | 854 | 50 |
| 실시예 1의 시편 4 | 650 | 910 | 55 |
| 비교예 1의 시편 4 | 275 | 635 | 65 |
| 실시예 2 | 441 | 858 | 73 |
| 비교예 2 | 380 | 773 | 67 |
| 실시예 3 | 451 | 734 | 47 |
| 실시예 4 | 476 | 716 | 48 |

도 3과 표 3에서 확인되는 바와 같이, 본 발명에 따른 보론이 도핑된 고엔트로피 합금의 실시예 1의 시편 4, 실시예 2, 실시예 3, 실시예 4, 비교예1 의 시편 4 및 비교예2는 모두 소둔처리를 800℃에서 수행한 것으로서 물성을 비교해보면, 실시예들의 인장강도가 보론이 첨가되지 않은 5 비교예 1의 시편 1 및 4, 비교예 2에 비하여 향상되어 우수한 기계적 특성을 나타내는 것을 알 수 있다.

또한, 실시예 1의 시편 1을 비교예 1의 시편 1과 비교해보아도 보론의 영향으로 인해 인장강도가 큰 폭으로 향상된 것을 알 수 있다.

특히, 실시예 1의 시편 4를 비교예 1의 시편 4와 비교해보면, 보론이 10 첨가되어 항복 강도 및 인장 강도는 큰 폭으로 향상되면서도(항복 강도: 275MPa → 650MPa, 인장 강도: 635MPa → 910MPa) 연신율은 보론이 첨가되지 않은 경우와 비슷한 결과를 나타내는 것을 확인하였다.

또한, 실시예 2의 합금에서는 비교예 2의 합금에 비해 보론 첨가의 효과로 항복 강도 및 인장 강도가 향상됨과 동시에 연신율도 소폭 증가하는 15 결과를 확인하였다.

보론이 0.01% 이하로 첨가된 실시예 1의 시편 4 및 실시예 2와 0.01%을 초과하여 첨가된 실시예 3 및 실시예 4를 비교해보면, 실시예 3 및 실시예 4는 보론이 과다 첨가되어 항복 강도, 인장 강도 및 연신율 모두 감소되어 기계적 특성을 오히려 저하시킨다는 것을 확인하였다.

따라서 FCC계 고엔트로피 합금의 낮은 항복 강도를 해결하기 위한 수단으로 침입형 원소인 보론을 최적의 범위로 첨가하는 방법은 다른 20 수단보다 효과적으로 기계적 특성 향상 방법이라는 것을 확인하였다.

4. 기계적 쌍정 발현

도 4는 실시예 2 및 비교예 2에 따른 고엔트로피 합금의 인장 변형 시 기계적 쌍정 발현에 대한 t-EBSD(transmission-electron backscatter diffraction) 분석결과를 나타낸 것이다.

도 4에서 나타낸 바와 같이, 보론이 첨가된 실시예 2 합금에서도 보론이 첨가되지 않은 비교예 2와 같이 변형 간 기계적 쌍정이 동일한 30 수준으로 발현되는 것을 확인하였다.

따라서 보론을 첨가할 경우, 기계적 쌍정의 발현을 주요 강화기구로 가지는 FCC계 고엔트로피 합금의 특성을 그대로 유지하면서도 결정립계로 편석된 보론으로 인해 상온 기계적 특성이 더 향상됨을 알 수 있다.

본 발명은 상기 구현예 및/또는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 구현예 및/또는 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

【청구범위】

【청구항 1】

철(Fe), 크롬(Cr), 니켈(Ni), 코발트(Co), 망간(Mn), 몰리브덴(Mo), 알루미늄(Al) 및 구리(Cu) 중에서 선택되는 네 가지 이상의 금속 및
5 보론(B)을 포함하고,

단상의 FCC 구조를 갖는 보론이 도핑된 고엔트로피 합금.

【청구항 2】

제1항에 있어서,

상기 네 가지 이상의 금속의 함량은 각각 5 내지 35 at%이며,

10 상기 보론(B)의 함량은 3 at% 이하(0은 불포함)인 보론이 도핑된 고엔트로피 합금.

【청구항 3】

제1항에 있어서,

상기 합금은,

15 중량% 기준으로, 철(Fe): 18 내지 42%, 망간(Mn): 18 내지 42%, 크롬(Cr): 9 내지 22%, 코발트(Co): 9 내지 22%, 니켈(Ni): 9 내지 22% 및 보론(B): 0.001 내지 0.01%를 포함하는 보론이 도핑된 고엔트로피 합금.

【청구항 4】

제1항에 있어서,

20 상기 합금은,

중량% 기준으로, 철(Fe): 18 내지 42%, 망간(Mn): 18 내지 42%, 크롬(Cr): 9 내지 22%, 코발트(Co): 9 내지 22% 및 보론(B): 0.001 내지 0.01%를 포함하는 보론이 도핑된 고엔트로피 합금.

【청구항 5】

25 제3항 또는 제4항에 있어서,

상기 합금은,

보론(B): 0.004 내지 0.005%를 포함하는 보론이 도핑된 고엔트로피 합금.

【청구항 6】

30 제1항에 있어서,

상기 합금은,

결정립계로 편석된 보론(B)을 포함하는 보론이 도핑된 고엔트로피 합금.

【청구항 7】

5 제6항에 있어서,

상기 결정립계로 편석된 보론(B)의 최대 농도는 0.20 at%인 보론이 도핑된 고엔트로피 합금.

【청구항 8】

제6항에 있어서,

10 상기 결정립계로 편석된 보론(B)은 전체 보론(B) 중, 95% 이상인 보론이 도핑된 고엔트로피 합금.

【청구항 9】

제1항에 있어서,

15 상기 합금의 평균 결정립 크기는 $60\mu\text{m}$ 이하인 보론이 도핑된 고엔트로피 합금.

【청구항 10】

제1항에 있어서,

상기 합금의 항복 강도는 450MPa 이상인 보론이 도핑된 고엔트로피 합금.

20 **【청구항 11】**

철(Fe), 크롬(Cr), 니켈(Ni), 코발트(Co), 망간(Mn), 몰리브덴(Mo), 알루미늄(Al) 및 구리(Cu) 중에서 선택되는 네 가지 이상의 금속의 원료 물질 및 보론(B)의 원료 물질을 준비하는 단계;

상기 원료 물질들을 용해하여 잉곳을 주조하는 단계;

25 상기 잉곳을 냉간압연시켜 합금재를 제조하는 단계; 및

상기 합금재를 소둔하는 단계;를 포함하며,

상기 합금재는 단상의 FCC 구조를 갖는 보론이 도핑된 고엔트로피 합금 제조방법.

【청구항 12】

30 제11항에 있어서,

상기 잉곳을 주조하는 단계 이후에는,
 상기 잉곳을 균질화 열처리 하는 단계; 및
 상기 잉곳의 표면에 생성된 산화물을 제거하는 단계;를 더 포함하는
 보론이 도핑된 고엔트로피 합금 제조방법.

5 【청구항 13】

제11항에 있어서,
 상기 합금재를 소둔하는 단계에서는,
 소둔 온도가 650 내지 1100℃인 것인 보론이 도핑된 고엔트로피 합금
 제조방법.

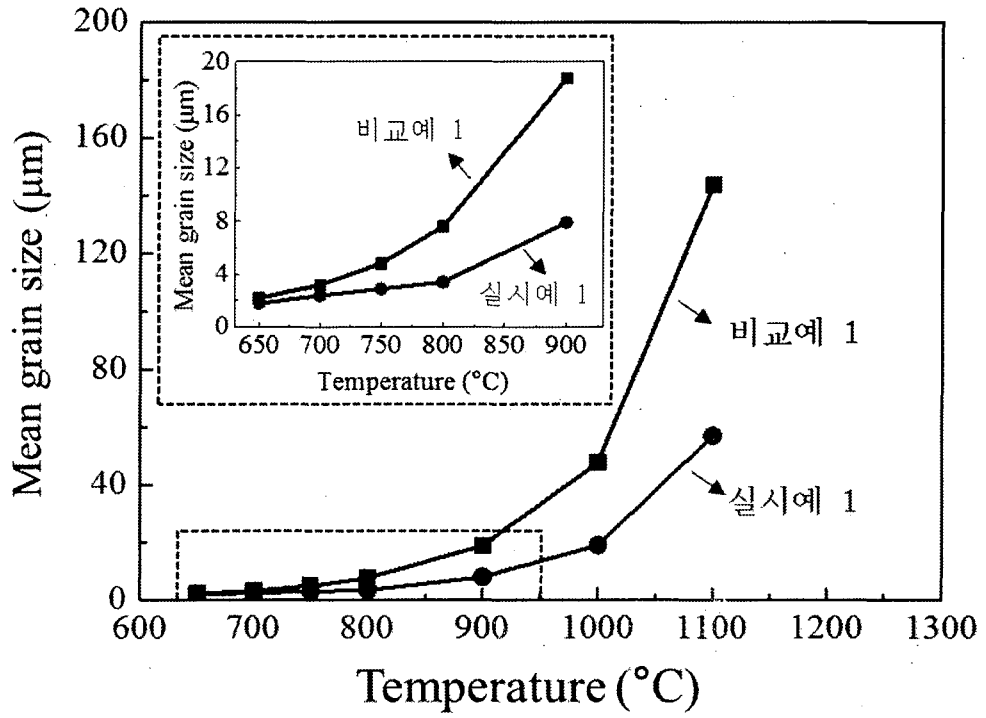
10 【청구항 14】

제11항에 있어서,
 상기 합금재를 소둔하는 단계 이후에는,
 상기 합금재의 변형에 의해 기계적 쌍정이 형성되는 단계;를 더
 포함하는 보론이 도핑된 고엔트로피 합금 제조방법.

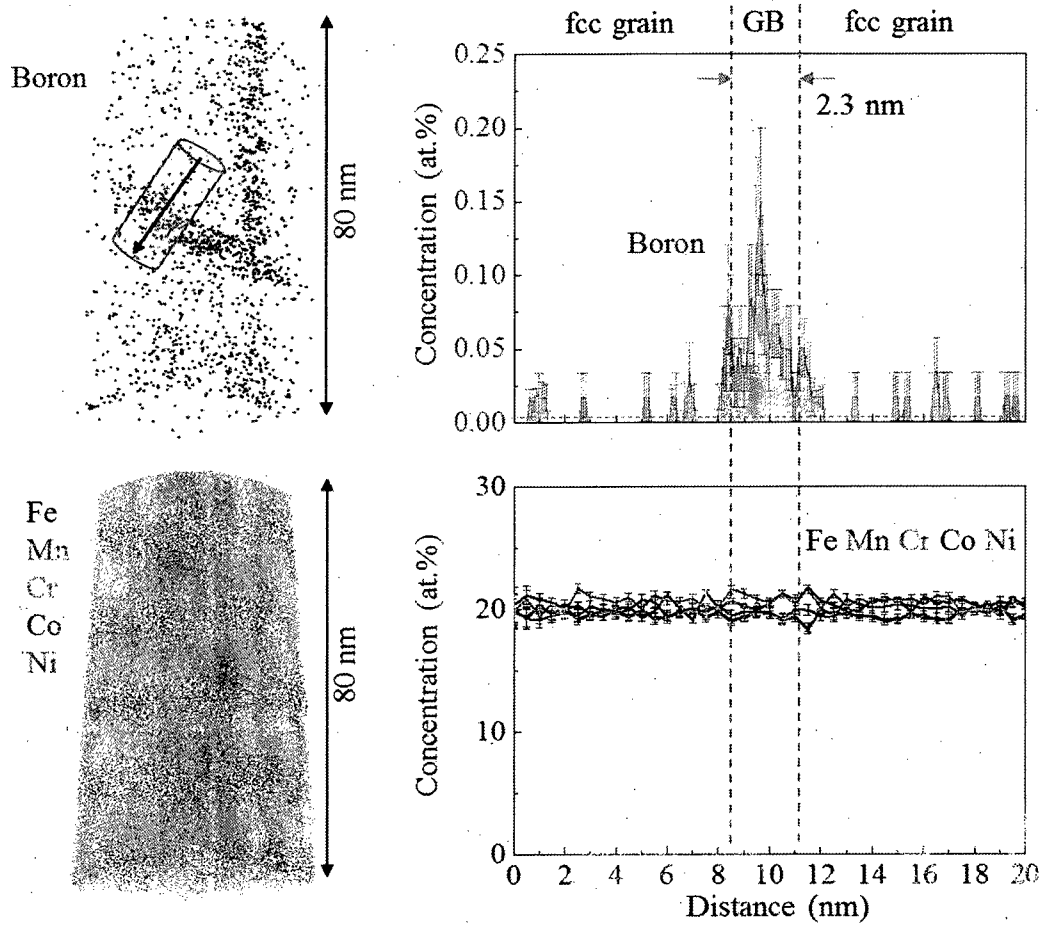
15

【도면】

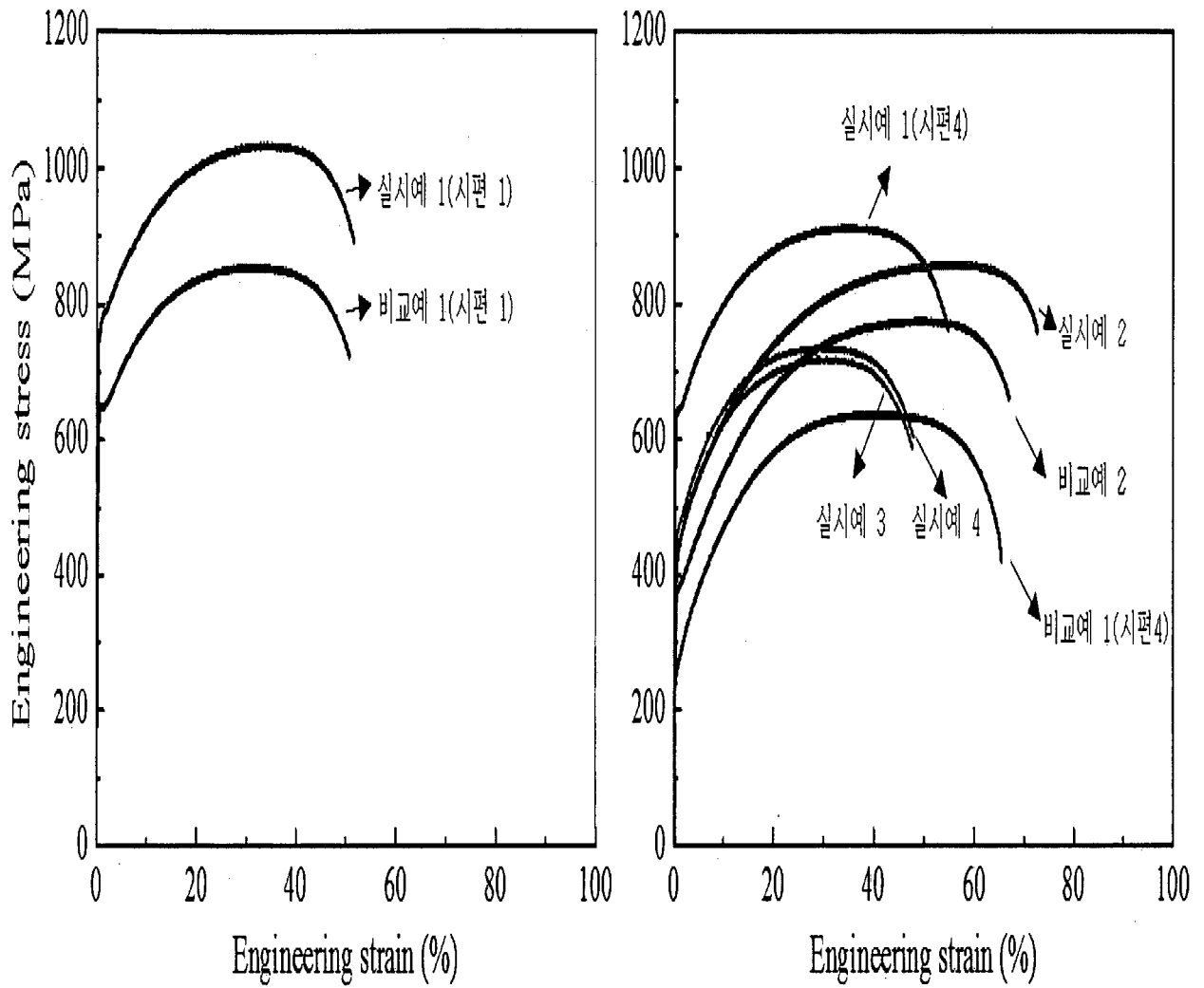
【도 1】



【도 2】



【도 3】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/012543

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C22C 30/00; C22C 38/06; C23C 24/10; B22F 1/00; C23C 24/08; C22C 30/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: single phase FCC, boron doping, high entropy, multiple component, yield strength, annealing

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| X | CN 103290404 A (ZHEJIANG UNIVERSITY OF TECHNOLOGY et al.) 11 September 2013 See paragraphs [0009], [0020]-[0022], [0059] and claim 1. | 1-3,5 |
| Y | | 6-14 |
| A | | 4 |
| Y | US 2017-0167003 A1 (THE TRUSTEES OF DARTMOUTH COLLEGE) 15 June 2017 See paragraphs [0040], [0064], [0074]. | 6-14 |
| A | CN 104561990 A (SHENYANG UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 29 April 2015 See paragraphs [0069]-[0070] and claim 1. | 1-14 |
| A | CN 105950947 A (ZHEJIANG ASIA GENERAL SOLDERING & BRAZING MATERIAL CO., LTD.) 21 September 2016 See paragraphs [0028]-[0029] and claim 1. | 1-14 |
| A | HSU, Chin-You et al., Wear Resistance and High-temperature Compression Strength of Fcc CuCoNiCrAl0.5Fe Alloy with Boron Addition, Metallurgical and Materials Transactions A, Volume 35A, May 2004, pages 1465-1469. See pages 1465-1469. | 1-14 |



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

05 JUNE 2018 (05.06.2018)

Date of mailing of the international search report

05 JUNE 2018 (05.06.2018)

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.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2017/012543

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member | Publication date |
|--|------------------|----------------------|------------------|
| CN 103290404 A | 11/09/2013 | CN 103290404 B | 18/11/2015 |
| US 2017-0167003 A1 | 15/06/2017 | NONE | |
| CN 104561990 A | 29/04/2015 | CN 104561990 B | 30/06/2017 |
| CN 105950947 A | 21/09/2016 | NONE | |

| A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C22C 30/00(2006.01)i, C22C 30/02(2006.01)i | | |
|--|--|---|
| B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C22C 30/00; C22C 38/06; C23C 24/10; B22F 1/00; C23C 24/08; C22C 30/02 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 단상 FCC, 보론 도핑, 고엔트로피, 다성분계, 항복강도, 소둔 | | |
| C. 관련 문헌 | | |
| 카테고리* | 인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재 | 관련 청구항 |
| X | CN 103290404 A (ZHEJIANG UNIVERSITY OF TECHNOLOGY 등) 2013.09.11 단락 [0009], [0020]-[0022], [0059] 및 청구항 1 참조. | 1-3,5 |
| Y | | 6-14 |
| A | | 4 |
| Y | US 2017-0167003 A1 (THE TRUSTEES OF DARTMOUTH COLLEGE) 2017.06.15 단락 [0040], [0064], [0074] 참조. | 6-14 |
| A | CN 104561990 A (SHENYANG UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 2015.04.29 단락 [0069]-[0070] 및 청구항 1 참조. | 1-14 |
| A | CN 105950947 A (ZHEJIANG ASIA GENERAL SOLDERING & BRAZING MATERIAL CO., LTD.) 2016.09.21 단락 [0028]-[0029] 및 청구항 1 참조. | 1-14 |
| A | CHIN-YOU HSU 등. Wear resistance and high-temperature compression strength of Fcc CuCoNiCrAl0.5Fe alloy with boron addition, Metallurgical and materials transactions A, Volume 35A, 2004년 5월, 페이지 1465-1469. 페이지 1465-1469 참조. | 1-14 |
| <input type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오. | | |
| * 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 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 2018년 06월 05일 (05.06.2018) | 국제조사보고서 발송일 2018년 06월 05일 (05.06.2018) | |
| ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578 | 심사관 이세경 전화번호 +82-42-481-8740 |  |

| 국제조사보고서에서 인용된 특허문헌 | 공개일 | 대응특허문헌 | 공개일 |
|-----------------------|------------|----------------|------------|
| CN 103290404 A | 2013/09/11 | CN 103290404 B | 2015/11/18 |
| US 2017-0167003 A1 | 2017/06/15 | 없음 | |
| CN 104561990 A | 2015/04/29 | CN 104561990 B | 2017/06/30 |
| CN 105950947 A | 2016/09/21 | 없음 | |