	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2018-0110617 (43) 공개일자 2018년10월10일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C22C 30/02 (2006.01) C22C 45/10 (2006.01) (52) CPC특허분류 C22C 30/02 (2013.01) C22C 45/10 (2013.01)		(71) 출원인 연세대학교 산학협력단 서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교) 청주대학교 산학협력단 충청북도 청주시 청원구 대성로 298 (내덕동)
(21) 출원번호 10-2018-0035248 (22) 출원일자 2018년03월27일 심사청구일자 2018년03월27일 (30) 우선권주장 1020170040326 2017년03월29일 대한민국(KR)	(72) 발명자 김도향 서울특별시 서초구 방배로18길 67, 102동 1201호 (방배동, 방배자이아파트) 나민영 광주광역시 남구 방림로 31, 107동 701호(방림동, 방림휴먼시아) (74) 대리인 팬코리아특허법인	

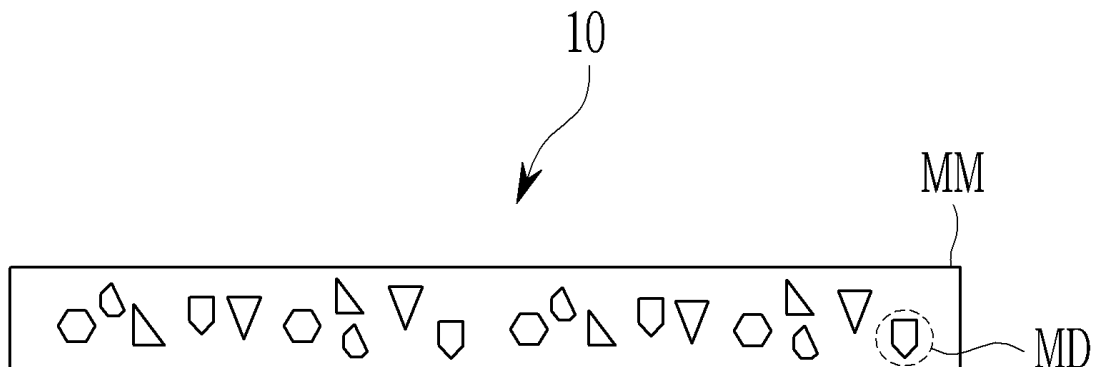
전체 청구항 수 : 총 21 항

(54) 발명의 명칭 금속 합금 조성물, 그 제조 방법, 및 이를 포함하는 성형품

(57) 요약

비정질 또는 결정질 금속 매트릭스, 및 금속 매트릭스 내에 분산되며, 상전이에 의한 초탄성을 갖는 금속 입자를 포함하는 금속 합금 조성물로서, 1종 이상의 조전이 금속 (early transition metal: ETM), 1종 이상의 만전이 금속 (Late transition metal: LTM), 및 0 초과 2 원자% 미만의 규소(Si)를 포함하는 금속 합금 조성물과 그 제조방법, 및 이를 포함하는 성형품이 제공된다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

김정수

대구광역시 북구 공항로15길 8, 102동 1103호(북현동, 북현2차서한타운)

김우철

서울특별시 은평구 증산로15길 67-7, 2동 202호(신사동, 신성아파트)

김영성

서울특별시 양천구 목동중앙북로 86, 306호(목동)

김원태

서울특별시 서초구 서초대로1길 30, 106동 504호(방배동, 방배1차현대아파트)

명세서

청구범위

청구항 1

비정질 또는 결정질 금속 매트릭스; 및

상기 금속 매트릭스 내에 분산되며, 상전이에 의한 초탄성을 갖는 금속 입자를 포함하는 금속 합금 조성물로서,

1종 이상의 조전이 금속 (early transition metal: ETM),

1종 이상의 만전이 금속 (Late transition metal: LTM), 및

0 초과 2 원자% 미만의 규소(Si)를 포함하는, 금속 합금 조성물.

청구항 2

제1항에서,

상기 금속 합금 조성물의 과냉각 액체 영역은 40 K 내지 100 K인, 금속 합금 조성물.

청구항 3

제1항에서,

상기 조전이 금속은 티타늄(Ti), 바나듐(V), 지르코늄(Zr), 니오븀(Nb), 하프늄(Hf), 몰리브덴(Mo), 탄탈륨(Ta), 크롬(Cr), 이트륨(Y) 및 텅스텐(W)으로 구성된 군으로부터 선택되는, 금속 합금 조성물.

청구항 4

제1항에서,

상기 만전이 금속은 니켈(Ni), 철(Fe), 구리(Cu), 코발트(Co), 구리(Cu) 및 망간(Mn)으로 구성된 군으로부터 선택되는, 금속 합금 조성물.

청구항 5

제1항에서,

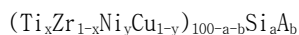
상기 조전이 금속과 상기 만전이 금속의 총합에 대한 상기 만전이 금속의 원자수 비는 0.4 내지 0.6인, 금속 합금 조성물.

청구항 6

제1항에서,

상기 금속 합금 조성물은 하기 화학식 1로 표현되어지는, 금속 합금 조성물.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

A는 보론(B), 인(P), 인듐(In), 란타넘(La), 알루미늄(Al), 은(Ag), 주석(Sn), 게르마늄(Ge), 갈륨(Ga) 중에서 선택된 1종 이상의 원소이고,

$0.25 \leq x \leq 0.45$, $0.3 \leq y \leq 0.5$, $0 < a < 2$ 및 $0 \leq b \leq 2$ 이다.

청구항 7

제1항에서,

상기 금속 입자의 마르텐사이트 전이 응력 (martensitic transformation stress)은 1000 MPa 내지 2300 MPa 인, 금속 합금 조성물.

청구항 8

제1항에서,

상기 금속 입자의 최대 탄성 회복 응력(maximum recovery stress)은 1500 MPa 내지 2500 MPa 인, 금속 합금 조성물.

청구항 9

제1항에서,

변형율(strain) 8 % 조건에서 측정된 상기 금속 입자의 최대 탄성 회복 변형율(maximum recovery strain)은 5 % 내지 8 % 인, 금속 합금 조성물..

청구항 10

제1항에서,

상기 금속 입자는 0 °C 내지 50 °C에서 오스테나이트 상(austenite phase)을 갖는, 금속 합금 조성물.

청구항 11

제10항에서,

상기 오스테나이트 상은 응력 인가에 의해 B19상, R상, B19'상 중 어느 한 상으로 전이 가능한, 금속 합금 조성물.

청구항 12

제10항에서,

상기 오스테나이트 상은 응력 인가에 의해 B19'상으로 전이되고, 상기 인가된 응력을 제거함에 따라 상기 오스테나이트 상으로 회복되는, 금속 합금 조성물.

청구항 13

제1항에서,

상기 금속 입자의 온도 변화에 대한 소성 변형 임계 응력 선과 마르텐사이트 상 유도 임계 응력 선의 교차점에 대응하는 온도는 50 °C보다 크고,

상기 마르텐사이트 변태 시작 온도, 마르텐사이트 변태 종료 온도, 오스테나이트 변태 시작 온도 및 오스테나이트 변태 종료 온도는 상기 0 °C보다 작은, 금속 합금 조성물.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 따른 금속 합금 조성물로 이루어진 성형품.

청구항 15

제14항에서,

상기 성형품의 두께는 100 마이크로미터 이상인, 성형품.

청구항 16

1종 이상의 조전이 금속 (early transition metal: ETM), 1종 이상의 만전이 금속 (Late transition metal: LTM), 및 0 초과 2 원자% 미만의 규소(Si)를 포함하는 모합금을 용융하고,

상기 용융된 모합금을 유리 천이 온도와 결정화 온도 사이의 과냉각 액체 영역에서 응고시켜 비정질 금속 합금

을 생성하고,

상기 비정질 금속 합금을 열처리하여 비정질 또는 결정질 금속 매트릭스와 상기 금속 매트릭스에 분산되며 상기 초탄성 특성을 갖는 금속 입자를 형성하는 과정을 포함하는, 금속 합금 조성물의 제조 방법.

청구항 17

제16항에서,

상기 비정질 금속 합금 생성 시, 상기 생성된 비정질 금속 합금의 비정질 분율은 70 부피% 이상인, 금속 합금 조성물의 제조 방법.

청구항 18

제17항에서,

상기 생성된 비정질 금속 합금의 비정질 분율은 100 부피%인, 금속 합금 조성물의 제조 방법.

청구항 19

제16항에서,

상기 모합금 용융 시, 상기 모합금을 구성하는 원소들을 아크 용해법을 이용하여 용해하는 과정을 포함하는, 금속 합금 조성물의 제조 방법.

청구항 20

제16항에서,

상기 모합금은 보론(B), 인(P), 인듐(In), 란타넘(La), 알루미늄(Al), 은(Ag), 주석(Sn), 게르마늄(Ge), 갈륨(Ga) 중에서 선택된 1종 이상의 원소를 더 포함하는, 금속 합금 조성물의 제조 방법.

청구항 21

제16항에서,

상기 비정질 금속 합금의 열처리 전, 생성된 상기 비정질 금속 합금을 소정의 형태로 성형하는 과정을 더 포함하는, 금속 합금 조성물의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 금속 합금 조성물, 그 제조 방법, 및 이를 포함하는 성형품에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 스마트폰 및 노트북 같은 IT 기기용 외장재로서, 금속 재료가 각광받고 있다. 특히, 모바일용 IT 기기 외장재는 기기의 유연성 및 중량을 고려하여 초기에는 플라스틱 재료가 주류를 형성하였지만, 제품의 차별화 및 외관의 심미성 향상을 위하여 현재는 경량 금속 재료로 대체되고 있다.

[0003] 현재 메탈 케이스에 사용되는 알루미늄, 또는 마그네슘 합금은 경량성을 가지나, 저장도이며, 소성 변형에 의한 성형이 제한되는 단점이 있다. 또한, 상기 알루미늄 합금은 다양한 색상 구현이 가능하나 마이크로 혹은 나노 스케일의 표면 개질이 어렵고, 특히 내스크래치 특성 및 내굽힘 특성이 현저히 열등하여 낙하 같은 외부적 충격에 의하여 쉽게 파손되는 심각한 문제가 야기될 수 있다.

[0004] 전술한 메탈 케이스는 대부분 다이 캐스팅(die casting) 또는 컴퓨터 수치 제어(computer numerical control, CNC) 가공을 통해 생산되고 있다. 상기 다이 캐스팅은 생산성이 높고, 치수 정밀도가 높은 장점이 있으나, 제품 강도가 낮고 표면 처리가 어려운 단점이 있다. 그리고 상기 CNC 가공은 복잡한 형상 가공에 유리하나 복수의 단계들, 예컨대 20 단계 이상을 걸치는 가공 공정으로 생산성이 매우 낮아 성형 단계를 최소화할 수 있는 소재 및 공정 개발이 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0005] 형상 조절능과 비정질 형성능이 모두 우수한 금속 합금 조성물과 그 제조 방법을 제공하고자 한다.
- [0006] 또한, 상기 금속 합금 조성물을 통하여 기계적 특성이 우수한 성형품을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0007] 일 구현예에 따르면, 비정질 또는 결정질 금속 매트릭스; 및 상기 금속 매트릭스 내에 분산되며, 상전이에 의한 초탄성을 갖는 금속 입자를 포함하는 금속 합금 조성물로서, 1종 이상의 조전이 금속 (early transition metal: ETM), 1종 이상의 만전이 금속 (Late transition metal: LTM), 및 0 초과 2 원자% 미만의 규소(Si)를 포함하는, 금속 합금 조성물이 제공된다.
- [0008] 상기 금속 합금 조성물의 과냉각 액체 영역은 40 K 내지 100 K일 수 있다.
- [0009] 상기 조전이 금속은 티타늄(Ti), 바나듐(V), 지르코늄(Zr), 니오븀(Nb), 하프늄(Hf), 몰리브덴(Mo), 탄탈륨(Ta), 크롬(Cr), 이트륨(Y) 및 텅스텐(W)으로 구성된 군으로부터 선택될 수 있다.
- [0010] 상기 만전이 금속은 니켈(Ni), 철(Fe), 구리(Cu), 코발트(Co), 구리(Cu) 및 망간(Mn)으로 구성된 군으로부터 선택될 수 있다.
- [0011] 상기 조전이 금속과 상기 만전이 금속의 총합에 대한 상기 만전이 금속의 원자수 비는 0.4 내지 0.6일 수 있다.
- [0012] 상기 금속 합금 조성물은 하기 화학식 1로 표현되어질 수 있다.
- [0013] [화학식 1]
- [0014] $(\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x}\text{Ni}_y\text{Cu}_{1-y})_{100-a-b}\text{Si}_a\text{A}_b$
- [0015] 상기 화학식 1에서, A는 보론(B), 인(P), 인듐(In), 란타늄(La), 알루미늄(Al), 은(Ag), 주석(Sn), 게르마늄(Ge), 갈륨(Ga) 중에서 선택된 1종 이상의 원소이고, $0.25 \leq x \leq 0.45$, $0.3 \leq y \leq 0.5$, $0 < a < 2$ 및 $0 \leq b \leq 2$ 이다.
- [0016] 상기 금속 입자의 마르텐사이트 전이 응력 (martensitic transformation stress)은 1000 MPa 내지 2300 MPa 일 수 있다.
- [0017] 상기 금속 입자의 최대 탄성 회복 응력(maximum recovery stress)은 1500 MPa 내지 2500 MPa 일 수 있다.
- [0018] 변형율(strain) 8 % 조건에서 측정된 상기 금속 입자의 최대 탄성 회복 응력(maximum recovery strain)은 5 % 내지 8 % 일 수 있다.
- [0019] 상기 금속 입자는 0 °C 내지 50 °C에서 오스테나이트 상(austenite phase)을 가질 수 있다.
- [0020] 상기 오스테나이트 상은 응력 인가에 의해 B19상, R상, B19'상 중 어느 한 상으로 전이 가능할 수 있다.
- [0021] 상기 오스테나이트 상은 응력 인가에 의해 B19'상으로 전이되고, 상기 인가된 응력을 제거함에 따라 상기 오스테나이트 상으로 회복될 수 있다.
- [0022] 상기 금속 입자의 온도 변화에 대한 소성 변형 임계 응력 선과 마르텐사이트 상 유도 임계 응력 선의 교차점에 대응하는 온도는 50 °C보다 크고,
- [0023] 상기 마르텐사이트 변태 시작 온도, 마르텐사이트 변태 종료 온도, 오스테나이트 변태 시작 온도 및 오스테나이트 변태 종료 온도는 상기 0 °C보다 작을 수 있다.
- [0024] 한편, 전술한 금속 합금 조성물로 이루어진 성형품이 제공될 수 있다.
- [0025] 상기 성형품의 두께는 100 마이크로미터 이상일 수 있다.
- [0026] 한편, 전술한 금속 합금 조성물의 제조방법으로, 1종 이상의 조전이 금속 (early transition metal: ETM), 1종 이상의 만전이 금속 (Late transition metal: LTM), 및 0 초과 2 원자% 미만의 규소(Si)를 포함하는 모합금을 용융하고, 상기 용융된 모합금을 유리 천이 온도와 결정화 온도 사이의 과냉각 액체 영역에서 응고시켜 비정질

금속 합금을 생성하고, 상기 비정질 금속 합금을 열처리하여 비정질 또는 결정질 금속 매트릭스와 상기 금속 매트릭스에 분산되며 상기 초탄성 특성을 갖는 금속 입자를 형성하는 과정을 포함하는 금속 합금 조성물의 제조 방법이 제공된다.

- [0027] 상기 비정질 금속 합금 생성 시, 상기 생성된 비정질 금속 합금의 비정질 분율은 70 부피% 이상일 수 있다.
- [0028] 상기 생성된 비정질 금속 합금의 비정질 분율은 100 부피%일 수 있다. 즉, 상기 생성된 비정질 금속 합금은 완전한 비정정질로 이루어진 것일 수 있다.
- [0029] 상기 모합금 용융 시, 상기 모합금을 구성하는 원소들을 아크 용해법을 이용하여 용해하는 과정을 포함할 수 있다.
- [0030] 상기 모합금은 보론(B), 인(P), 인듐(In), 란타늄(La), 알루미늄(Al), 은(Ag), 주석(Sn), 게르마늄(Ge), 갈륨(Ga) 중에서 선택된 1종 이상의 원소를 더 포함할 수 있다.
- [0031] 상기 비정질 금속 합금의 열처리 전, 생성된 상기 비정질 금속 합금을 소정의 형태로 성형하는 과정을 더 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [0032] 형상 조절능과 비정질 형성능이 모두 우수한 금속 합금 조성물과 그 제조 방법을 제공할 수 있다. 또한, 상기 금속 합금 조성물을 포함하여 기계적 특성이 우수한 성형품을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0033] 도 1 내지 도 2는 일 구현예에 따른 금속 합금 조성물을 나타낸 개략도이고,
 도 3은 도 1 내지 도 2에 따른 금속 합금 조성물을 형성하기 위한 비정질 금속 매트릭스를 나타낸 개략도이고,
 도 4는 일 구현예에 따른 금속 입자의 가능한 상전이 경로를 나타낸 도면이고,
 도 5 내지 도 7은 일 구현예에 따른 금속 입자가 가질 수 있는 오스테나이트 상(B2)과 마텐사이트 상(B19 및 B19')을 각각 나타낸 것이고,
 도 8은 일 구현예에 따른 금속 입자가 나타내는 초탄성 거동을 나타내는 도면이고,
 도 9는 실시예 1과 실시예 5에 따른 비정질 금속 합금의 DSC 분석 결과이고,
 도 10과 도 11은 실시예 1과 비교예 1에 따른 비정질 금속 합금의 주사 전자 현미경 이미지를 각각 나타낸 것이고,
 도 12는 실시예 1과 실시예 6에 따른 비정질 금속 합금의 XRD 분석 결과이고,
 도 13은 실시예 7, 실시예 8과 비교예 3에 따른 봉상형 결정질 금속 합금에 대한 응력-변형률 선도(stress-strain curve)이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0034] 이하, 실시예에 대하여 본 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 그러나 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.
- [0035] 도면에서 여러 층 및 영역을 명확하게 표현하기 위하여 두께를 확대하여 나타내었다. 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 동일한 도면 부호를 붙였다. 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "위에" 있다고 할 때, 이는 다른 부분 "바로 위에" 있는 경우 뿐만 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.
- [0036] 한편, 본 명세서에서, “비정질(amorphous)”은 용융된 금속을 비정질상 형성을 위한 임계 냉각 속도 이상의 고속으로 급냉하여 응고시킬 때, 내부 금속 원자가 규칙적으로 배열되지 못하여 액체의 구조와 유사한 무질서한 상태의 고체 상을 갖는 것을 지칭한다.
- [0037] 본 명세서에서, “자가치유(self-healing)”는 외부로부터 열, 기계적 충격으로 손상받은 소재의 일부분이 어떤 외부의 간섭 없이 저절로 또는 외부의 자극(triggering)으로 인하여 자발적으로 치유되어 원래 소재가 가지고

있는 성질을 회복하는 것을 지칭한다.

- [0038] 본 명세서에서, “비정질 형성능(Glass Forming Ability: G.F.A)”은 특정 조성의 합금이 얼마나 용이하게 비정질화될 수 있는 가를 나타내는 기준이다.
- [0039] 이하에서는 먼저 일 구현예에 따른 금속 합금 조성물의 개략적인 구성을 설명한다.
- [0040] 도 1 내지 도 2는 일 구현예에 따른 금속 합금 조성물을 나타낸 개략도이다.
- [0041] 도 1을 참조하면, 일 구현예에 따른 금속 합금 조성물(10)은 비정질 또는 결정질 금속 매트릭스(MM)와, 금속 매트릭스(MM) 내에 분산되며 상전이에 의한 초탄성을 갖는 금속 입자들 (MD)을 포함할 수 있다.
- [0042] 금속 합금 조성물(10)은 벌크 형태를 가질 수 있다. 금속 합금 조성물(10)은 리본형, 봉형, 판상형, 또는 이와 같은 형상에 구애받지 않고 용도에 따라 다양한 형상으로 성형될 수 있다.
- [0043] 한편, 금속 합금 조성물(10)은 유리 천이 온도와 결정화 온도 사이의 과냉각 액체 영역에서 전체 또는 일부가 소성된 금속 합금일 수 있다.
- [0044] 금속 매트릭스(MM)는 비정질, 또는 결정질일 수도 있다. 즉, 금속 매트릭스(MM)는 완전한 비정질을 나타낼 수도 있고, 일부 결정질을 포함하고 있을 수도 있으며, 완전한 결정질을 나타낼 수도 있다.
- [0045] 상기 금속 매트릭스(MM)의 물성은 후술할 비정질 금속 합금 제조 과정이나 열처리 과정에 의해 조절될 수 있다. 예를 들어, 금속 매트릭스(MM)는 도 1에 도시된 바와 같이 완전한 비정질을 나타내고, 그 사이에 결정질 금속 입자(MD)가 분산되어 있을 수 있다.
- [0046] 도 3은 도 1 내지 도 2에 따른 금속 합금 조성물을 형성하기 위한 비정질 금속 매트릭스를 나타낸 개략도이다.
- [0047] 일 구현예에 따른 금속 매트릭스(MM)는 적어도 60 % 이상, 적어도 70 % 이상, 적어도 80 % 이상, 적어도 90 % 이상의 비정질 분율, 또는 예를 들어 도 3에 도시된 바와 같이 완전한 비정질(100 % 비정질 분율)을 나타내고 있을 수도 있다. 즉, 일 구현예에 따른 금속 합금 조성물(10)은 도 3에 나타난 바와 같이 완전한 비정질을 갖도록 금속 매트릭스(MM)를 먼저 형성한 다음, 후술할 열처리 과정을 통해 비정질 금속 매트릭스(MM) 내부에 도 1 내지 도 2에 도시된 결정질 금속 입자(MD)를 결정화시키는 방법을 통해 형성할 수 있다.
- [0048] 상기와 같이 완전한 비정질을 갖는 금속 매트릭스(MM)를 먼저 형성한 다음 후속 열처리를 통해 결정질 금속 입자(MD)를 성장시킬 경우, 금속 매트릭스(MM) 내부의 결정질 금속 입자(MD) 형성 정도, 결정질 금속 입자(MD)가 갖는 결정 격자 구조, 그에 따른 물성 등을 정밀하게 제어할 수 있다.
- [0049] 또한 이와 같은 방법을 통해 결정질 금속 입자(MD) 형성이 정밀 제어된 성형품은 수 마이크로미터 이상, 수십 마이크로미터 이상, 심지어는 수백 마이크로미터 이상의 두께를 갖도록 성형되더라도, 상기 두께를 갖는 성형품이 초탄성 특성을 온전히 발현할 수 있게 된다.
- [0050] 다만, 일 구현예가 반드시 이에 제한되는 것은 아니고, 금속 매트릭스 형성 단계에서부터 금속 매트릭스(MM)가 도 2에 도시된 바와 같이 바로 완전한 결정질을 나타내는 금속 입자(MM)들로 채워지도록 형성할 수도 있다. 이 경우, 비정질 금속 매트릭스를 형성하는 경우와는 달리, 금속 입자의 결정화에 필요한 열처리 공정이 생략될 수 있다.
- [0051] 한편, 일 구현예에 따른 금속 입자(MD)는 결정질일 수 있다. 금속 입자(MD)는 일 구현예에 따른 금속 합금 조성물(10)이 초탄성 거동을 발현할 수 있도록 초탄성 특성을 갖는 결정상을 포함하고 있을 수 있다.
- [0052] 상기 초탄성 거동을 갖는 상은 오스테나이트 상(austenite phase)일 수 있다. 일 구현예에서, 금속 입자(MD)는 0 °C 내지 50 °C의 온도에서 오스테나이트 상을 가질 수 있다.
- [0053] 상기 초탄성 특성을 갖는 결정상은 상온 부근, 대략 0 °C 내지 50 °C의 온도에서 마르텐사이트 상과 오스테나이트 상 사이의 상전이가 이루어지며, 상온에서 상전이시 자가치유 특성을 갖는 상이다.
- [0054] 일 구현예에서는 금속 매트릭스(MM)내 에 상전이에 의한 초탄성 상을 갖는 금속 입자가 분산됨으로써 비정질 금속 합금 조성물(10)은 금속 매트릭스(MM)의 적어도 일부에 변형 또는 스크래치가 발생할 때, 금속 입자(MD)의 초탄성 상에 기반하여 상기 변형 또는 상기 스크래치를 자가 치유할 수 있다.
- [0055] 또한, 상기 오스테나이트 상은 금속 입자(MD)의 모상(parent phase)일 수 있으며, 금속 입자(MD)를 구성하는 합금 종류에 따라, 마르텐사이트 상과 오스테나이트 상의 형성 여부 및 형성 정도가 결정될 수 있다.

- [0056] 예컨대 Ti-Ni 기반 금속 합금 조성물의 경우, 오스테나이트 상인 B2 상이 모상이며, R 상, B19' 상 및 B19 상이 마르텐사이트 상일 수 있다. 즉, 상기 오스테나이트 상은 응력 인가에 의해 B19상, R상, B19' 상 중 어느 한 상으로 전이 가능한 것일 수 있다.
- [0057] 예를 들어, 상기 오스테나이트 상은 응력 인가에 의해 B19'상으로 전이되고, 상기 인가된 응력을 제거함에 따라 상기 오스테나이트 상으로 회복되는 것일 수 있다.
- [0058] 상기 상전이는 상온 부근의 온도 하에 오스테나이트 상에 응력이 가해짐으로써 일어날 수 있다.
- [0059] 한편, 금속 입자(MD)는 구 형상, 침 형상 또는 와이어 형상을 가질 수 있으나, 일 구현예가 이러한 형상에 한정되는 것은 아니다.
- [0060] 금속 입자(MD)는 이웃하는 금속 입자끼리 서로 완전히 고립된 형태를 갖거나 결정립의 성장에 의해 이웃하는 금속 입자끼리 서로 접하거나 응집되어 성장된 하나의 결정립이 될 수도 있다. 따라서, 전술한 바와 같이 금속 매트릭스(MM)가 금속 입자(MD)로 모두 채워진 형태의 금속 합금 조성물(10')이 얻어질 수도 있다.
- [0061] 이하에서는, 전술한 금속 입자(MD)가 갖는 초탄성 거동에 대하여 간략히 설명한다.
- [0062] 도 4는 일 구현예에 따른 금속 입자의 가능한 상전이 경로를 나타낸 도면이다.
- [0063] 예컨대, 일 구현예에 따른 금속 합금 조성물(10)이 Ti-Ni 기반의 합금인 경우, 금속 합금 조성물(10)은 B2 상에서 B19 상으로의 상전이(100), B2 상에서 B19' 상으로의 상전이(200), B2 상에서 R 상으로의 상전이 (300), R 상에서 B19' 상으로의 상전이(400) 및 B19에서 B19' 상으로의 상전이(500)를 포함할 수 있다.
- [0064] 이 중, B2 상에서 B19' 상으로의 상전이(200)는 형상 기억 효과 및 초탄성 효과와 관련이 있다.
- [0065] 도 5 내지 도 7은 일 구현예에 따른 금속 입자가 가질 수 있는 오스테나이트 상(B2)과 마르텐사이트 상(B19 및 B19')을 각각 나타낸 것으로, 도 5는 모상인 오스테나이트 상(B2)을, 도 6은 마르텐사이트 상인 B19상을, 도 7은 마르텐사이트 상인 B19'상을 각각 나타낸 것이다.
- [0066] 도 8은 일 구현예에 따른 금속 입자가 나타내는 초탄성 거동을 나타내는 도면이다.
- [0067] 도 8에서, Ms는 마르텐사이트 변태 시작 온도이고, Mf는 마르텐사이트 변태 종료 온도이고, As는 오스테나이트 변태 시작 온도이며, Af는 오스테나이트 변태 종료 온도를 지칭할 수 있다. 여기서, 마르텐사이트 변태는 오스테나이트 상(B2 상)에서 마르텐사이트 상(B19' 상)으로 상전이를 지칭하며, 오스테나이트 변태는 마르텐사이트 상(B19' 상)에서 오스테나이트 상(B2 상)으로 상전이를 지칭한다.
- [0068] Ms에서 마르텐사이트 변태가 시작되어, Mf에서 마르텐사이트 변태가 종료되며, 즉, 오스테나이트 상(B2 상)에서 마르텐사이트 상(B19' 상)으로 상전이가 완료되고, As에서 오스테나이트 변태가 시작되어, Af에서 오스테나이트 변태가 종료되며, 즉, 마르텐사이트 상(B19' 상)에서 오스테나이트 상(B2 상)으로 상전이가 완료될 수 있다.
- [0069] 도 8을 참조하면, 금속 입자들은 상온 부근, 예를 들어 0℃ 내지 50℃ 부근에서 오스테나이트 상(501)을 포함하며, 상기 오스테나이트 상(501)은 상기 온도 범위에서 상기 오스테나이트 상에 가해지는 응력(502)에 응답하여, 쌍정형 마르텐사이트 상이 깨진 탈쌍정화(detwinning) 마르텐사이트 상(503)을 가지며, 상기 탈쌍정화(detwinning) 마르텐사이트 상(503)에 가해지는 응력이 적어도 일부 또는 전체가 제거(504)됨에 따라, 상기 탈쌍정화(detwinning) 마르텐사이트 상(503)에서 상기 오스테나이트 상(501)으로 복귀할 수 있다. 501 내지 504의 흐름은 초탄성 효과라 지칭한다.
- [0070] 다음, 상기 오스테나이트 상(501)의 냉각시(511), 상기 오스테나이트(austenite) 상(501)은 쌍정형(twinned) 마르텐사이트 상(512)으로 상전이 되고, 상기 쌍정형 마르텐사이트 상(512)은 상기 쌍정형 마르텐사이트 상(512)에 가해지는 응력(513)에 응답하여 탈쌍정화(detwinning) 마르텐사이트 상(514)으로 상전이되고, 상기 탈쌍정화 마르텐사이트 상(514)에 가해지는 상기 응력이 제거되면(515), 상기 탈쌍정화 마르텐사이트 상(515)은 상기 쌍정화 마르텐사이트 상(516)으로 상전이 되며, 상기 쌍정화 마르텐사이트 상(516)의 가열시(517), 상기 쌍정화 마르텐사이트 상(517)에서 상기 오스테나이트 상(501)으로 변태되어, 상기 오스테나이트 상(501)을 갖는다. 511 내지 517의 흐름은 형상 기억 효과라 지칭한다.
- [0071] 상온(T2)이 오스테나이트 변태 종료 온도(Af)보다 상대적으로 매우 크면, 응력이 가해지면, 마르텐사이트 상으로 유도하기 위한 응력보다 소성 변형을 위한 응력이 낮으므로, 변형 거동은 소성 변형(예컨대, 슬립 변형)을 통해 일어나며 이로 인해 마르텐사이트 변태는 일어나지 않는다.

- [0072] 반면, 상온(T2)이 오스테나이트 변태 종료 온도(Af)보다 상대적으로 조금 크면, 응력이 가해질 때, 금속 입자(MD)는 마르텐사이트 변태를 통해 마르텐사이트 상(503)을 가질 수 있다. 이후 응력이 제거되면 상온에서는 B2 상이 안정상이므로, 가역적 반응에 의해 다시 B2 상으로 복귀할 수 있으며, 이러한 변형 거동을 초탄성이라 정의할 수 있다.
- [0073] 따라서, 이러한 금속 입자(MD)가 초탄성의 특성을 갖도록 하기 위해서, 금속 입자(MD)의 온도 변화에 대한 소성 변형 임계 응력 선(A)과 마르텐사이트 상 유도 임계 응력 선(B)의 교차점(P)에 대응하는 온도(Md)는 50 °C 내지 60 °C 보다 크고, 상기 마르텐사이트 변태 시작 온도(Ms), 마르텐사이트 변태 종료 온도(Mf), 오스테나이트 변태 시작 온도(Af) 및 오스테나이트 변태 종료 온도(Af)는 -10 °C 내지 0 °C 보다 작을 수 있다.
- [0074] 전술한 바와 같이, 상온 대비 마르텐사이트 상변태의 온도(예: Af, As, Mf, Ms)에 따라 초기 상태는 B2 상 또는 B19' 상으로 결정되며, 형상 기억 효과는 상온이 Mf보다 낮아 초기 상태가 B19' 상일 때 일어날 수 있으며, 이후 B19' 상에 응력이 가해져 변형을 시킨 다음 가열을 통해 B2 상으로 상전이 시킴으로써 원래의 형상으로 복귀될 수 있는 현상이다.
- [0075] 반면 초탄성 특성은 0 °C 내지 50 °C 의 사용 온도 범위가 Af보다 높아 초기 상태는 B2 상일 때 일어나며, B2 상에 응력이 가해지면 B19' 상으로 마르텐사이트 변태를 통해 상전이되고, 0 °C 내지 50 °C 에서 B2 상이 안정상이므로 다시 B2 상으로 상전이가 일어남에 따라 원래의 형상으로 복귀하는 현상이다. 따라서, 초탄성 특성이 갖도록 하기 위해서는 Mf 및 Af 같은 상전이 온도를 상온 이하, 예를 들어 0 °C 이하로 제어하는 것이 필요한 것이다.
- [0076] 일 구현예에서, 상기 금속 입자(MD)의 마르텐사이트 전이 응력 (martensitic transformation stress)은, 예를 들어 1000 MPa 이상, 예를 들어 1100 MPa 이상, 1200 MPa 이상, 1300 MPa 이상, 1400 MPa 이상, 1500 MPa 이상 일 수 있고, 예를 들어 2300 MPa 이하, 예를 들어 2200 MPa 이하, 예를 들어 2100 MPa 이하일 수 있으며, 예를 들어 1000 MPa 내지 2300 MPa, 예를 들어 1400 MPa 내지 2200 MPa, 예를 들어 1500 MPa 내지 2100 MPa 일 수 있다.
- [0077] 여기서 마르텐사이트 전이 응력이란, 상기 오스테나이트 상에 응력 인가 시, 오스테나이트 상 자체의 탄성 변형을 넘어 오스테나이트 상이 마르텐사이트 상으로 변형되는 시점에서의 응력을 의미한다.
- [0078] 상기 금속 입자(MD)의 최대 탄성 회복 응력(maximum recovery stress)은, 예를 들어 1500 MPa 이상, 예를 들어 1600 MPa 이상, 1700 MPa 이상, 1800 MPa 이상일 수 있고, 예를 들어 2500 MPa 이하, 예를 들어 2400 MPa 이하, 예를 들어 2300 MPa 이하, 예를 들어 2200 MPa 이하일 수 있으며, 예를 들어 1500 MPa 내지 2500 MPa, 예를 들어 1700 MPa 내지 2300 MPa, 예를 들어 1800 MPa 내지 2200 MPa 일 수 있다.
- [0079] 여기서 최대 탄성 회복 응력이란, 상기 응력에 의해 변형된 마르텐사이트 상이 응력 제거 시 오스테나이트 상으로 회복되지 못하고 소성 변형되는 시점에서의 응력을 의미한다.
- [0080] 한편, 변형율(strain) 8 % 조건에서 측정되는 금속 입자의 최대 탄성 회복 응력(maximum recovery strain)은, 예를 들어 5 % 이상, 예를 들어 6 % 이상, 예를 들어 7 % 이상, 예를 들어 8 %일 수 있다.
- [0081] 여기서 변형율 8 % 조건은 금속 입자를 변형율 8 % 이 될때까지 압축 응력을 인가하였다가 응력을 제거할 경우 회복되는 정도를 의미하는 것이며, 변형율 8 % 조건에서는 측정값이 0 내지 8 %의 범위를 갖는다.
- [0082] 회복 변형율(recovery strain)이 5 % 이하인 경우, 변형능이 제한적일 수 있으므로 적합하지 않다.
- [0083] 이와 같이, 금속 입자(MD)는 전술한 마르텐사이트 전이 응력, 최대 탄성 회복 응력 범위에 속하는 우수한 초탄성 거동을 나타낼 수 있다. 또한, 금속 입자(MD)는 변형율 8 % 조건에서의 변형율이 5 % 이상으로 우수한 회복 특성을 나타낸다.
- [0084] 따라서 이와 같은 금속 합금 조성물(10)을 이용하여 성형품을 제조할 경우, 성형품 또한 금속 합금 조성물(10)에 기인한 우수한 초탄성을 갖게 된다.
- [0085] 이하에서는 금속 합금 조성물(10)을 이용해 제조되는 성형품이 상기 우수한 초탄성을 갖도록 하는 구체적인 조성에 대하여 설명한다.
- [0086] 한편, 금속 합금 조성물(10)은 1종 이상의 조전이 금속(early transition metal: ETM)과 1종 이상의 만전이 금속(late transition metal: LTM)을 포함할 수 있다. 상기 조전이 금속은 티타늄(Ti), 바나듐(V), 지르코늄(Zr), 니오븀(Nb), 하프늄(Hf), 몰리브덴(Mo), 탄탈륨(Ta), 크롬(Cr), 이트륨(Y) 및 텅스텐(W)으로 구성된 군

으로부터 선택된 어느 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있고, 상기 만전이금속은 니켈(Ni), 철(Fe), 구리(Cu), 코발트(Co), 구리(Cu) 및 망간(Mn)으로 구성된 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있다.

- [0087] 이와 같이 금속 합금 조성물(10)이 1종 이상의 조전이 금속과 1종 이상의 만전이 금속을 포함한 다성분계 조성물일 경우, 금속 합금 조성물(10)의 비정질 형성능을 향상시킬 수 있다.
- [0088] 일 구현예에서, 1종 이상의 조전이 금속으로는 티타늄(Ti)과 지르코늄(Zr)을 선택하거나, 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr) 및 하프늄(Hf)을 선택할 수 있다.
- [0089] 일 구현예에서, 1종 이상의 만전이 금속으로는 니켈(Ni)과 구리(Cu)를 선택할 수 있다.
- [0090] 단, 일 구현예가 이에 한정되는 것은 아니고, 금속 입자(MD)가 전술한 초탄성 특성을 나타낼 수 있는 범위 내에서, 전술한 조전이 금속과 만전이 금속의 군에서 선택된 다양한 조합을 포함할 수 있다.
- [0091] 일 구현예에서, 금속 합금 조성물(10) 내 조전이 금속과 상기 만전이 금속의 총합에 대한 상기 만전이 금속의 원자수 비는, 예를 들어 0.3 이상, 예를 들어 0.4 이상일 수 있고, 예를 들어 0.7 이하, 예를 들어 0.6 이하일 수 있으며, 예를 들어 0.4 내지 0.6, 예를 들어 0.5 일 수 있다.
- [0092] 예를 들어, 금속 합금 조성물(10) 내 조전이 금속과 상기 만전이 금속의 총합에 대한 상기 만전이 금속의 원자수 비가 0.5인 경우, 조전이 금속 대 만전이 금속의 원자비(atomic%)는 화학양론적으로 1:1일 수 있다.
- [0093] 금속 합금 조성물 내(10) 조전이 금속과 상기 만전이 금속의 총합에 대한 상기 만전이 금속의 원자수 비가 전술한 범위를 벗어날 경우, 금속 입자(MD)에 초탄성 거동을 지배하는 오스테나이트 상(austenite phase)이 아닌 다른 상이 형성될 우려가 있다.
- [0094] 일 구현예에서, 금속 합금 조성물(10)은 규소(Si)를 0 초과 2 원자% 미만으로 포함할 수 있다. 규소는 금속 합금 조성물(10)의 비정질 형성능을 향상시키기 위한 일종의 첨가 원소로서, 일 구현예는 상기 첨가 원소를 통해 금속 합금 조성물(10)의 형성 과정에서 전술한 금속 매트릭스(MM)가 완전한 비정질을 가질 수 있도록 제어할 수 있다.
- [0095] 완전한 비정질을 갖는 금속 매트릭스를 형성하기 위하여, 상기 첨가 원소는 조전이 금속, 만전이 금속과 함께 3 성분 이상의 다성분계 화합물을 구성할 것, 조전이 금속 및/또는 만전이 금속과의 관계에서 특정 혼합열 및 원자 크기 관계를 충족시킬 것이 요구된다.
- [0096] 예를 들어, 금속 합금 조성물(10)에 사용되는 조전이 금속 및/또는 만전이 금속의 크기는 첨가 원소의 크기보다 약 10 % 이상, 예를 들어 약 12 % 이상인 것이 바람직하다.
- [0097] 한편, 금속 합금 조성물(10)에 사용되는 조전이 금속 및 만전이 금속 각각에 대한 첨가 원소와의 혼합열(ΔH^{mix})이 0 이하, 예를 들어 음수의 값을 가지는 것이 바람직하다.
- [0098] 각 원소들의 크기 및/또는 혼합열을 상기와 같이 제어함으로써, 금속 매트릭스 형성 과정에서 조전이 금속 및/또는 만전이 금속간의 상호작용을 억제할 수 있다. 이에 따라 완전한 비정질을 갖는 금속 매트릭스를 제조함으로써, 후속 열처리 진행 전 의도치 않은 결정화가 진행되는 것을 억제할 수 있다.
- [0099] 구체적으로, 규소(Si)는 금속 합금 조성물(10) 내 만전이 금속 원소 또는 조전이 금속 원소와의 혼합열 차이가 구리(Cu)를 제외하고는 -20 KJ/mol 이하로 크고, 원자 반경은 만전이 금속 원소 및/또는 조전이 금속 원소보다 작은 수준을 가진다.
- [0100] 예를 들어, 티타늄(Ti)은 147 pm, 지르코늄(Zr)은 160 pm, 니켈(Ni)은 124 pm, 구리(Cu)는 128 pm이나, 규소(Si)의 원자 반경은 118 pm으로 다소 작다. 또한, 규소(Si)는 티타늄(Ti)과의 혼합열(ΔH^{mix})이 -49 KJ/mol, 지르코늄(Zr)과의 혼합열(ΔH^{mix})이 -67 KJ/mol, 니켈(Ni)과의 혼합열(ΔH^{mix})이 -23 KJ/mol, 구리(Cu)과의 혼합열(ΔH^{mix})이 -2 KJ/mol로 음수의 값을 갖는다.
- [0101] 따라서, 일 구현예에 따른 규소(Si)는 완전한 비정질 금속 매트릭스 형성 과정 중, 용융된 모합금 냉각 시 의도치 않은 결정화가 진행되는 것을 억제할 수 있다.
- [0102] 한편, 일 구현예에 따른 금속 합금 조성물(10)에서 규소(Si)를 2 원자% 이상 포함하는 경우, 조전이 금속과 만전이 금속에 의해 형성될 오스테나이트 상 내부의 규소 고용도(solid solubility)를 초과하게 될 우려가 있다.

이 경우, 금속 매트릭스의 후속 열처리를 통해 금속 입자를 형성하는 과정에서 금속 입자가 오스테나이트 상 외에, 오스테나이트 상과 구별되는 이상(異相)들을 더 가지게 될 우려가 있다.

[0103] 이러한 이상(異相)들은 결정립계 움직임의 중심 위치(pinning site)로 작용하여 금속 합금 조성물의 변형 후 회복을 방해할 우려가 있다. 따라서, 금속 합금 조성물이 상기 이상(異相)들을 포함하는 경우, 의도한 초탄성 특성을 발현하기 어려울 우려가 있다.

[0104] 그러나, 일 구현예에 따른 금속 합금 조성물(10)은 규소를 전술한 범위 내로 포함하므로, 오스테나이트 상의 분율이 높은 금속 합금 조성물(10), 심지어 오스테나이트 단일 상(single phase)으로 이루어진 금속 합금 조성물(10)을 제공할 수 있다.

[0105] 한편, 일반적으로 금속을 모바일용 IT 기기 외장재로 사용하기 위해서는 일반적으로 100 마이크로미터 이상, 예를 들어 300 마이크로미터 이상의 두께가 요구되고 있다. 이 경우, 용융된 모합금 냉각 시 조건이 금속들과 만전이 금속들의 의도치 않은 결정화가 진행됨에 따라 금속 매트릭스 내부에 의도치 않은 결정상이 형성될 가능성이 있다. 상기 의도치 않은 결정화는 두께가 증가함에 따라 발생할 가능성이 높는데, 이는 두께가 증가할수록 용융된 모합금 냉각 시 표면에서의 냉각 속도와 중심부에서의 냉각 속도 간 차이가 증가하기 때문인 것으로 파악된다.

[0106] 의도치 않게 형성된 결정상은 후속 열처리 과정 중 과냉각 액체 구간에서 금속 매트릭스의 점탄성 거동을 방해하게 된다. 이에 따라, 금속 합금 조성물의 형상 조절능이 저하될 우려가 있다.

[0107] 또한, 전술한 첨가 원소를 통해 완전한 비정질을 갖는 금속 매트릭스를 형성할 수 있다고 하더라도, 후속 열처리 과정에서 첨가 원소의 영향으로 오스테나이트 상과 구별되는 이상(異相)들이 더 형성될 우려가 있다. 이에 따라, 금속 합금 조성물의 형상 조절능이 저하될 우려가 있다.

[0108] 이에, 본 발명자들은 일 구현예에 따른 금속 합금 조성물(10)이 전술한 바와 같이 규소(Si)를 0 초과 2 원자% 미만으로 포함하도록 제어함으로써, 금속 합금 조성물(10)이 전술한 바와 같이 우수한 비정질 형성능과 형상 조절능을 동시에 갖게 됨을 도출해내었다.

[0109] 그 결과, 일 구현예에 따른 금속 합금 조성물(10)을 이용하여 약 100 마이크로미터 이상의 두께를 갖는 성형품을 제조하더라도, 상기 성형품은 제조된 우수한 초탄성 거동을 나타낼 수 있게 된다.

[0110] 한편, 일 구현예에 따른 금속 합금 조성물은 보론(B), 인(P), 인듐(In), 란타늄(La), 알루미늄(Al), 은(Ag), 주석(Sn), 게르마늄(Ge), 갈륨(Ga) 중에서 선택된 1종 이상의 원소를 더 포함할 수도 있다. 상기 원소들은 규소(Si)와 유사하게 용융된 모합금 냉각 시 조건이 금속들과 만전이 금속들의 결정화를 억제하거나, 비정질 매트릭스의 과냉각 액체 구간을 확장시켜 보다 과냉각 액체 구간에서 용이한 성형이 가능하도록 조절하는 기능을 수행할 수도 있다.

[0111] 일 구현예에 따른 금속 합금 조성물(10)의 과냉각 액체 구간은 40 K 내지 100 K 범위를 갖는다. 금속 합금 조성물(10)의 과냉각 액체 구간이 40 K 미만인 경우, 요구되는 형태로 성형 또는 주조할 수 있는 충분한 점탄성 거동을 확보하기 어려울 수 있고, 100 K 를 초과하는 경우, 금속 합금 조성물(10)에서 초탄성 특성을 갖는 결정상을 분산 시키기 위한 온도 및 시간이 커지므로 공정 효율이 떨어질 수 있다.

[0112] 일 구현예에 따른 금속 합금 조성물(10)은 하기 화학식 1로 나타내어질 수 있다.

[0113] [화학식 1]

[0114] $(\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x}\text{Ni}_y\text{Cu}_{1-y})_{100-a-b}\text{Si}_a\text{A}_b$

[0115] 상기 화학식 1에서,

[0116] A는 보론(B), 인(P), 인듐(In), 란타늄(La), 알루미늄(Al), 은(Ag), 주석(Sn), 게르마늄(Ge), 갈륨(Ga) 중에서 선택된 1종 이상의 원소이고,

[0117] $0.25 \leq x \leq 0.45$, $0.3 \leq y \leq 0.5$, $0 < a < 2$ 및 $0 \leq b \leq 2$ 이다.

[0118] 최근 성형 단계를 최소화할 수 있는 재료로서 비정질 합금이 도입되고 있다. 상기 비정질 합금은 점도가 급격히 낮아지기 시작하는 유리 천이 온도와 비정질 상태가 결정화되기 시작하는 결정화 온도 구간 사이의 과냉각 액체 구간에서 점탄성 거동을 나타내므로, 요구되는 형태로 용이하게 성형이 가능하다.

- [0119] 따라서, 상기 비정질 합금의 과냉각 액체 구간에서의 가공 공정은 다이 캐스팅에 비해 치수 정밀도가 높으며, CNC 가공에 비해 높은 생산성을 지니는 이점이 있다.
- [0120] 그러나 이러한 비정질 합금을 실용화 가능한 두께인 약 100 마이크로미터 이상으로 제조하기 위해서는 비정질 합금 내 비정질 형성능을 향상시킬 필요가 있다.
- [0121] 이에 일 구현예에 따른 금속 합금 조성물(10)은 전술한 바와 같이 규소(Si) 함량의 정밀 제어를 통해 비정질 금속 매트릭스의 비정질 형성능을 향상시키는 한편, 후속 열처리 과정에서 오스테나이트 상의 형성 비율을 증가시킴으로써 형상 조절능을 향상시킬 수 있는 방법을 제공한다. 따라서 일 구현예에 따른 금속 합금 조성물(10)을 수 백 마이크로미터 이상의 두께를 갖도록 형성하더라도, 형성된 금속 합금 조성물(10) 및 이를 이용하여 제조된 성형품 모두 우수한 초탄성 거동을 나타낼 수 있다.
- [0122] 이에 따라 일 구현예에 따른 금속 합금 조성물(10) 중 일부 영역에 변형 또는 스크래치가 발생하면, 상기 변형 또는 상기 스크래치가 발생한 적어도 일부 영역에 인접한 금속 입자들(MD)이 오스테나이트 상에서 마르텐사이트 상으로의 상전이가 발생하여 상기 발생한 변형 또는 상기 스크래치의 전파가 억제될 수 있다.
- [0123] 이러한, 금속 합금 조성물(10)에 발생한 스크래치 또는 변형이 상기 자가치유 기능에 의해 치유됨으로써, 소재의 수명을 획기적으로 연장할 수 있어서 경제적으로 이익을 가져다줄 뿐만 아니라, 환경적인 측면에서도 많은 이점을 줄 수 있다.
- [0124] 이하에서는 전술한 금속 합금 조성물로 이루어진 성형품에 대하여 간략히 설명한다.
- [0125] 일 구현예에 따르면, 전술한 금속 합금 조성물(10)로 이루어진 성형품을 더 제공할 수 있다. 성형품은 용도에 따라 전술한 금속 합금 조성물(10)을 전술한 바와 같이 리본형, 봉형, 판상형, 또는 이와 같은 형상에 구애받지 않고 다양한 형상으로 형성할 수 있다.
- [0126] 한편, 일 구현예에 따른 성형품은 리본형, 봉형, 판상형 중 어느 한 형상을 가질 수 있다. 일 구현예에 따르면, 성형품은 판상형을 가질 수 있다.
- [0127] 일 구현예에 따른 성형품은 전술한 바와 같이 두께가 100 마이크로미터 이상, 예를 들어 200 마이크로미터 이상, 예를 들어 300 마이크로미터 이상, 예를 들어 400 마이크로미터 이상, 예를 들어 500 마이크로미터 이상을 갖더라도, 우수한 초탄성 거동을 나타낼 수 있다.
- [0128] 성형품의 초탄성 거동은 전술한 바와 같이 금속 합금 조성물(10) 최초 형성 시의 비정질 형성능과 후속 열처리에 따른 오스테나이트 상 분율에 의존한다. 이 중, 성형품의 형상은 비정질 형성능과 후속 열처리 모두에 각각 영향을 미친다.
- [0129] 예를 들어, 성형품이 판상형과 같은 2차원 형상을 가질 경우, 봉형, 리본형과 같은 1차원 형상을 가지는 경우보다 냉각 속도가 느리므로 성형품을 형성하기 위한 금속 합금 조성물의 비정질 형성능이 상대적으로 저하된다.
- [0130] 또한, 성형품의 형성 두께가 증가함에 따라 성형품 표면과 중심부의 냉각 속도 차이가 발생하고, 이러한 냉각 속도 차이는 성형품을 형성하기 위한 금속 합금 조성물의 비정질 형성능을 저하시키는 동시에, 금속 합금 조성물의 후속 열처리에 의해 형성되는 오스테나이트 상의 분율을 저하시킬 수 있다.
- [0131] 즉, 금속 합금 조성물의 비정질 형성능은 성형품의 목표 형상에 따라 서로 상이하며, 특히 성형품이 소정 두께 이상(예를 들어 수 백 마이크로미터 이상)을 갖는 판상형(2차원 형상)을 가져야 할 경우, 전술한 사항들에 의해 비정질 형성능 및/또는 형상 조절능이 모두 저하될 우려가 있다.
- [0132] 그러나, 일 구현예에 따른 성형품은 수백 마이크로 미터의 두께를 갖는 판상형이라 하더라도, 전술한 바와 같이 우수한 형상 조절능과 비정질 형성능을 갖는 금속 합금 조성물을 이용해 제조될 수 있다. 그 결과, 일 구현예는 두께 및/또는 형상에 구애받지 않고 일관하여 우수한 초탄성을 갖는 성형품을 제공할 수 있다.
- [0133] 이에 따라 상기 성형품을 두께 및/또는 형상의 제약 없이, 자가치유 기능이 요구되는 다양한 금속제 부품 함유 제품, 예를 들어 핸드폰, 스마트폰 및 태블릿 PC 같은 IT 기기 외장재, 온수조절밸브, 하우스용 스프링, 방화문, 화상방지용 캔티레벨 밸브, 화상방지용 샤워기밸브, 방화 댐퍼(Fire Damper), 고압유관 이음매, 정형외과용 골고정기구, 일반외과용 스텐트, 가이드와이어, 로봇 액추에이터(Robot Actuator), 머슬 와이어(Muscle Wire), 인공위성 안테나, 미사일 항법장치의 전기 커넥터(electric connector), 각종 전선 커플링, 휴대폰 및 DMB 안테나, 슬라이딩(Sliding)폰의 슬라이딩 액추에이터(Sliding Actuator), 넥밴드, 헤드셋, 안경테, 브레이저 와이어, 신경외과용 척추고정기구, 치과용 치열교정 와이어, 하우스용 스프링, 낚시대 등과 같은 다양한 산

업분야의 금속제 부품 함유 제품에 활용 또는 이용될 수 있다. 그러나, 상기 성형품의 용도는 전술한 응용에 제한되지 않는다.

- [0134] 또한, 온실 가스 배출 및 연비 관련 규제 강화로 인해 연비 향상 및 친환경 수송수단 개발을 위한 연구가 활발히 이루어지고 있는 세계적 흐름에서 환경적으로 유의미한 기술 도약을 위한 소재로 활용될 수 있다.
- [0135] 이하에서는 일 구현예에 따른 금속 합금 조성물의 제조방법을 설명한다.
- [0136] 금속 합금 조성물의 제조 방법은 1종 이상의 조전이 금속 (early transition metal: ETM), 1종 이상의 만전이 금속 (Late transition metal: LTM), 및 0 초과 2 원자% 미만의 규소(Si)를 포함하는 모합금을 용융하고, 상기 용융된 모합금을 급속 냉각을 통해 유리 천이 온도 이하의 온도에서 응고시켜 비정질 금속 합금을 생성하고, 상기 비정질 금속 합금을 열처리하여 비정질 또는 결정질 금속 매트릭스와 상기 금속 매트릭스에 분산되며 상기 초탄성 특성을 갖는 금속 입자를 형성하는 과정을 포함하여 이루어질 수 있다.
- [0137] 상기 모합금은 전술한 조전이 금속, 만전이 금속 및 규소(Si) 외에 보론(B), 인(P), 인듐(In), 란타늄(La), 알루미늄(Al), 은(Ag), 주석(Sn), 게르마늄(Ge), 갈륨(Ga) 중에서 선택된 1종 이상의 원소를 더 포함할 수 있다.
- [0138] 일 구현예에서, 상기 모합금 내의 원소들은 중량 10g 내지 30g 범위에서 각각 90 % 내지 99.99 %의 순도를 가질 수 있다.
- [0139] 일 구현예에서, 상기 용융 과정은 아크 용해법 (arc melting method)을 이용하여 수행되는 것일 수 있다. 즉, 일 구현예에서는 상기 모합금 용융 시, 상기 모합금을 구성하는 원소들을 아크 용해법을 이용하여 용해할 수 있다.
- [0140] 상기 아크 용해는, 예를 들면, 90 % 내지 99.99 % 범위의 고순도 아르곤 분위기 하에서 수행될 수 있다. 그러나, 이는 예시적인일 뿐, 다른 공지의 열원을 이용한 용해 방법이 사용될 수도 있다.
- [0141] 상기 용융된 모합금을 응고시키는 과정은 석션 캐스팅(suction casting) 또는 용융방사(melt-spinning)법을 이용하여 수행될 수 있다.
- [0142] 상기 석션 캐스팅은 상기 모합금을 구리 몰드(Cu mold) 위에 놓은 후 고순도 아르곤 분위기 중에서 아크 용해에 의해 재용해 되고, 진공 상태에서 구리 몰드(Cu mold) 아래에 밸브 스위치(valve switch)를 열어주어 순간적으로 용탕을 구리 몰드 안으로 주입하여 봉상형, 또는 판상형의 응고된 비정질 금속 합금을 제조할 수 있다. 상기 봉상형의 응고된 비정질 금속 합금은 대략 직경 2 mm, 대략 길이 45 mm를 가질 수 있다. 상기 판상형의 응고된 비정질 금속 합금은 대략 300 마이크로미터의 두께를 가질 수 있다.
- [0143] 다른 실시예에서, 상기 용융방사 방법은, 상기 모합금을 투명 석영관속에 장입하고 10 torr 내지 0 torr 범위의 진공도를 설정한 후 7 kPa 내지 9 kPa 범위의 아르곤 분위기 중에서 고주파 유도 가열에 의해 재용해하고, 이후 석영관을 급속히 강하시키며 동시에 아르곤 가스를 석영관에 주입함으로써 회전하고 있는 구리 롤 표면에 용탕을 분출시켜, 리본형의 응고된 비정질 금속 합금을 수득할 수 있다. 이때, 냉각 속도는 구리 롤의 회전 속도 및 석영관 내의 아르곤 가스 압력에 의해 제어될 수 있으며, 상기 냉각 속도에 따라 비정질 형성능을 갖는 응고된 비정질 금속 합금이 제조될 수 있다. 상기 리본형의 응고된 비정질 금속 합금은 약 20 마이크로미터의 두께를 가질 수 있다.
- [0144] 한편, 상기 과정을 거쳐 응고된 비정질 금속 합금 내 비정질 분율은, 예를 들어 70 % 이상, 예를 들어 80 % 이상, 예를 들어 90 % 이상, 심지어 100 % (완전한 비정질)일 수 있다. 일 구현예에서는 전술한 규소 함량을 만족하는 응고된 비정질 금속 합금이 완전한 비정질을 이루고 있을 수 있다.
- [0145] 이와 같이 응고된 비정질 금속 합금 내 비정질 분율을 상기 범위 내로 조절하거나, 완전한 비정질화를 이루도록 제어함으로써, 후속 열처리를 통해 금속 합금 조성물(10) 내 오스테나이트 상 외의 이상(異相)들이 형성되는 것을 최소화할 수 있다.
- [0146] 한편, 열처리 과정에서는 응고된 비정질 금속 합금에 대해 등온 열처리(isothermal heat treatment)를 수행할 수 있다. 상기 등온 열처리 시 열처리 시간을 제어함으로써, 금속 합금 조성물 내에서 초탄성 특성을 갖는 결정상과 비정질 상의 상분율이 제어될 수 있다.
- [0147] 한편, 비정질 금속 합금의 열처리 전, 생성된 비정질 금속 합금을 원하는 형태로 성형하는 단계를 더 포함할 수도 있다.

[0148] 이에 따라 제조된 금속 합금 조성물(10)은 전술한 바와 같은 다이 캐스팅 또는 CNC 가공보다 간편한 방법으로 높은 생산성을 확보하면서도 향상된 치수 정밀도 및 강도를 갖고 표면 처리가 용이한 금속 합금 조성물을 제공할 수 있다.

[0149] 또한, 이에 따라 제조된 금속 합금 조성물(10)을 이용하여 전술한 바와 같이 100 마이크로미터 이상의 두께를 갖는 성형품을 형성하더라도, 성형품이 우수한 초탄성 거동을 나타낼 수 있게 된다.

[0150] 이하에서는 본 발명의 구체적인 실시예들을 제시한다. 다만, 하기에 기재된 실시예들은 본 발명을 구체적으로 예시하거나 설명하기 위한 것에 불과하며, 이로서 본 발명이 제한되어서는 아니된다. 또한, 여기에 기재되지 않은 내용은 이 기술 분야에서 숙련된 자이면 충분히 기술적으로 유추할 수 있는 것이므로 그 설명을 생략한다.

[0151] **실시예 1 내지 실시예 4, 및 비교예 1 내지 비교예 2에 따른 판상형 비정질 금속 합금의 제조**

[0152] 실시예 1 내지 실시예 4와 비교예 1 내지 비교예 2에서 사용된 모합금은 아래 표 1에 표시된 조성을 가지며, 중량 20 g으로 각각 99.99 %의 순도를 갖는 원소들을 고순도 아르곤(99.999 %) 분위기 하에서 아크용해법으로 용해를 통하여 제조한다. 또한, 아크 용해 중에 합금 성분의 편석을 줄이기 위하여 시료를 반전시키면서 적어도 4회 이상 반복하여 용해한다. 또한, 제조된 모합금으로 석션 캐스팅을 이용하여 시편을 제조한다.

[0153] 예컨대, 상기 모합금을 구리 몰드(Cu mold) 위에 놓은 후 고순도 아르곤 분위기 중에서 아크 용해에 의해 재용해시킨다. 이후, 진공 상태에서 구리 몰드(Cu mold) 아래에 밸브 스위치(valve switch)를 열어주어 순간적으로 용탕을 구리 몰드 안으로 주입하여 응고된 비정질 금속 합금을 제조한다.

[0154] 제조된 비정질 금속 합금의 규격은 직경 30 mm, 두께 300 마이크로미터인 원판형이었다.

표 1

[0155]	조 성	Tg (K)	Tx (K)	△Tx (K)	비정질 분 율 (%)
실시예 1	(Ti _{0.3} Zr _{0.2} Ni _{0.35} Cu _{0.15}) _{98.5} Si _{1.5}	725	773	48	100
실시예 2	(Ti _{0.3} Zr _{0.2} Ni _{0.35} Cu _{0.15}) ₉₉ Si ₁	724	766	42	78
실시예 3	(Ti _{0.3} Zr _{0.2} Ni _{0.35} Cu _{0.15}) ₉₈ Si _{1.5} Sn _{0.5}	723	776	53	100
실시예 4	(Ti _{0.3} Zr _{0.2} Ni _{0.35} Cu _{0.15}) ₉₈ Si ₁ Sn ₁	724	777	53	100
비교예 1	Ti _{0.3} Zr _{0.2} Ni _{0.35} Cu _{0.15}	713	767	54	36
비교예 2	(Ti _{0.3} Zr _{0.2} Ni _{0.35} Cu _{0.15}) ₉₈ Si ₂	722	781	59	100

[0156] **실시예 5에 따른 리본형 비정질 금속 합금의 제조**

[0157] 전술한 판상형 비정질 금속 합금의 제조 방법 중, 상기 실시예 1과 동일한 조성을 갖는 모합금을 중량 20 g으로 99.99 %의 순도를 갖는 원소들을 고순도 아르곤(99.999 %) 분위기 하에서 아크용해법을 이용하여 제조한다. 또한, 아크 용해 중에 합금 성분의 편석을 줄이기 위하여 시료를 반전시키면서 적어도 4회 이상 반복하여 용해한다.

[0158] 이후, 상기 모합금을 투명 석영관속에 장입하고 10 torr 내지 0 torr 범위의 진공도를 설정한 후 7 kPa 내지 9 kPa 범위의 아르곤 분위기 중에서 고주파 유도 가열에 의해 재용해시켜, 비정질 분율이 높은 용융된 금속 합금을 제조할 수 있다. 이후 석영관을 급속히 강하시키며 동시에 아르곤 가스를 석영관에 주입함으로써 회전하고 있는 구리 롤 표면에 용탕을 분출시켜, 실시예 5에 따른 응고된 비정질 금속 합금을 수득할 수 있다.

[0159] 실시예 5에 따라 제조된 비정질 금속 합금의 조성은 (Ti_{0.3}Zr_{0.2}Ni_{0.35}Cu_{0.15})_{98.5}Si_{1.5} 이었으며, 규격은 두께 30 마이크로미터인 리본형이었다.

[0160] **실시예 6 내지 실시예 8 및 비교예 3 내지 비교예 4에 따른 봉상형 결정질 금속 합금의 제조**

[0161] 실시예 6: (Ti_{0.3}Zr_{0.2}Ni_{0.35}Cu_{0.15})_{98.7}Si_{1.3}, 실시예 7: (Ti_{0.3}Zr_{0.2}Ni_{0.35}Cu_{0.15})_{98.5}Si_{1.5}, 실시예 8: (Ti_{0.3}Zr_{0.2}Ni_{0.35}Cu_{0.15})₉₉Si₁, 비교예 3: Ti_{0.3}Zr_{0.2}Ni_{0.35}Cu_{0.15}, 비교예 4: (Ti_{0.3}Zr_{0.2}Ni_{0.35}Cu_{0.15})₉₈Si₂의 조성을 갖는 모합금 중량 20 g으로 99.99 %의 순도를 갖는 원소들을 고순도 아르곤(99.999 %) 분위기 하에서 아크용해법으로

용해하여 모합금을 제조한다. 또한, 아크 용해 중에 합금 성분의 편석을 줄이기 위하여 모합금을 반전시키면서 적어도 4회 이상 반복하여 용해한다. 또한, 제조된 모합금으로 석션 캐스팅을 이용하여 시편을 제조한다.

[0162] 예컨대, 상기 모합금을 구리 몰드(Cu mold) 위에 놓은 후 고순도 아르곤 분위기 중에서 아크 용해에 의해 재용해시킨 다음, 진공 상태에서 구리 몰드(Cu mold) 아래에 밸브 스위치(valve switch)를 열어주어 용탕을 구리 몰드 안으로 서서히 주입함으로써 응고된 결정질 금속 합금을 제조한다.

[0163] 실시예 6 내지 실시예 8 및 비교예 3, 비교예 4 각각에 따라 제조된 금속 합금은 전술한 냉각 속도 제어에 의해 100 % 결정화가 진행되었고, 전술한 모합금의 조성과 각각 동일한 조성을 갖되, 규격은 모두 직경 2 mm의 봉상형이었다.

[0164] **평가 1: 비정질 금속 합금의 구조 및 열분석**

[0165] 도 9는 실시예 1과 실시예 5에 따른 비정질 금속 합금의 DSC 분석 결과이다.

[0166] 도 9는 시차주사열량계(Differential Scanning Calorimetry, DSC)를 이용하여 실시예 1에 따른 판상형 비정질 금속 합금과 실시예 5에 따른 리본형 비정질 금속 합금 시료에 대하여 각각 중심부를 200 °C 내지 700 °C의 범위에서 일정한 속도로 승온하면서 시차열분석을 수행한 결과이다. 이를 통해 표 1에 나타난 유리 천이 온도(Tg), 결정화 온도(Tm), 및 과냉각 액체 구간($\Delta T_x = T_x - T_g$)의 크기가 측정될 수 있다.

[0167] 유리 천이 온도(Tg)와 결정화 온도(Tx) 사이의 상기 과냉각 액체 구간에서는 원자의 이동 또는 움직임을 위해서 흡열 반응이 일어나며, 결정화 온도(Tx) 이후 불안정한 비정질 상에서 안정한 결정상, 예컨대, 초탄성 특성을 갖는 결정상으로 상변태가 일어나기 때문에 결정화가 진행될 때 발열 반응이 나타날 수 있다.

[0168] 도 9와 표 1을 함께 참조하면, 실시예 1에 따른 판상형, 실시예 5에 따른 리본형 비정질 금속 합금 모두 과냉각 액체 구간이 40 K 이상인 것을 확인할 수 있다. 한편, 표 1을 참고하면, 규소(Si)에 미량의 주석(Sn)을 더 첨가한 실시예 3과 실시예 4의 경우 실시예 1과 실시예 2 대비 다소 넓어진 과냉각 액체 구간을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 이를 통해 규소(Si)와 주석(Sn)이 과냉각 액체 구간 확장에 영향을 미침을 확인할 수 있다.

[0169] 도 10과 도 11은 실시예 1과 비교예 1에 따른 비정질 금속 합금의 주사 전자 현미경 이미지를 각각 나타낸 것이다.

[0170] 도 10과 도 11을 참고하면, 실시예 1에 따른 비정질 금속 합금은 규소(Si)를 포함하지 않은 비교예 1에 따른 비정질 금속 합금 대비 미세조직의 크기가 상당히 줄어든 것을 확인할 수 있다. 이로부터 규소(Si)의 첨가에 의해 비정질 금속 합금 내부 미세구조의 변화가 야기되었음을 확인할 수 있다.

[0171] 따라서, 상기 결과로부터 규소(Si) 및/또는, 주석(Sn) 등 추가적인 원소를 이용하여 Ti-Ni 기반의 금속 합금의 Tg, Tx, ΔT_x 같은 비정질 형성능 파라미터를 제어 가능함을 확인할 수 있다.

[0172] **평가 2: 비정질 금속 합금과 결정질 금속 합금의 XRD 분석**

[0173] 도 12는 실시예 1과 실시예 6에 따른 비정질 금속 합금의 XRD 분석 결과이다.

[0174] 도 12는 X-선 회절 분석장치를 통해 판상형 비정질 금속 합금(실시예 1)과 봉상형 결정질 금속 합금(실시예 6)의 결정구조를 각각 확인할 수 있다.

[0175] 도 12를 참조하면, 실시예 1에 따른 판상형 비정질 금속 합금은 약 41° 부근 피크에서 넓은 할로(halo) 패턴을 나타낼 뿐이므로, 결정상 없이 완전한 비정질 구조를 가짐을 확인할 수 있다. 반면, 실시예 6에 따른 봉상형 결정질 금속 합금은 약 41° 부근에서 구별되는 피크를 나타내며, 해당 피크로부터 실시예 6에 따른 결정질 금속 합금이 오스테나이트 결정 구조(B2 상)를 갖는 결정질 금속 합금임을 확인할 수 있다.

[0176] 특히 실시예 6의 경우 해당 피크를 제외하고는 다른 피크를 나타내지 않는데, 이를 통해 실시예 6에 따른 봉상형 결정질 금속 합금이 오스테나이트 단일 상을 갖는다는 것을 확인할 수 있다.

[0177] **평가 3: 봉상형 결정질 금속 합금의 기계적 특성 분석**

[0178] 도 13은 실시예 7, 실시예 8과 비교예 3에 따른 봉상형 결정질 금속 합금에 대한 응력-변형률 선도(stress-strain curve)이다. 도 13을 통해 결정질 금속 합금의 초탄성 거동과, 초탄성 특성을 나타내는 각종 물성들의 비교를 수행하였다.

[0179] 실시예 7, 실시예 8, 및 비교예 3, 및 비교예 4 따른 봉상형 결정질 금속 합금 각각에 대한 마르텐사이트 전이

응력(σ_1), 최대 탄성 회복능력(σ_2), 변형율(strain) 8 % 조건에서 측정되는 성형품의 최대 탄성 회복 변형율(recovery strain @ 8%, ε_2), 최대 파괴 응력(σ_3) 및 최대 파괴 변형율(ε_3)에 대응되는 지점을 별도로 추출하여, 하기 표 2에 나타낸다.

[0180] 상기 최대 파괴 응력이란 소재가 최종적으로 파괴되는 응력을, 상기 최대 파괴 변형율이란, 상기 최대 파괴 응력에서의 변형율을 각각 의미한다.

표 2

	σ_1 (MPa)	σ_2 (MPa)	ε_2 (%)	σ_3 (MPa)	ε_3 (%)
실시예 7	2020	2100	6	2300	8
실시예 8	1530	1810	8	2200	10
비교예 3	710	1400	8	2780	21
비교예 4	데이터 없음 (초탄성 거동을 보이지 않음)				

[0182] 우선, 표 2를 참조하면, 규소(Si)를 2 원자% 포함하는 비교예 4의 봉상형 결정질 금속 합금은 실시예 7, 실시예 8, 비교예 3과는 달리 초탄성 거동을 나타내지 않음을 확인할 수 있다.

[0183] 한편, 도 13과 표 2를 함께 참조하면, 실시예 7과 실시예 8은 비교예 3 대비 마르텐사이트 전이 응력이 우수한 것을 확인할 수 있다. 한편, 비교예 3은 실시예들 대비 마르텐사이트 전이 능력과 최대 탄성 회복 능력이 상당히 작은 편으로, 실시예들 대비 열위한 초탄성 거동을 보이는 것을 확인할 수 있다. 반면, 실시예 7과 실시예 8은 모두 약 6 % 내지 8 %의 탄성 회복 응력을 보이므로 적정 수준의 탄성 회복 능력을 가지는 한편, 마르텐사이트 전이 능력과 최대 탄성 회복 능력이 동시에 모두 우수하므로, 비교예 3에 따른 봉상형 결정질 금속 합금 대비 매우 우수한 초탄성 특성을 나타내는 것을 확인할 수 있다.

[0184] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예들에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리 범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구 범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리 범위에 속하는 것이다.

부호의 설명

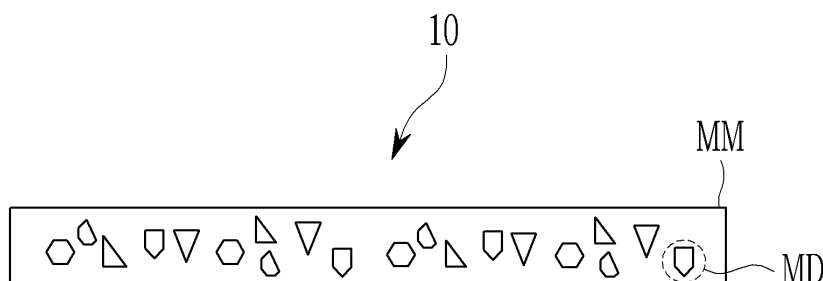
[0185] 10: 금속 합금 조성물

MM: 비정질 또는 결정질의 금속 매트릭스

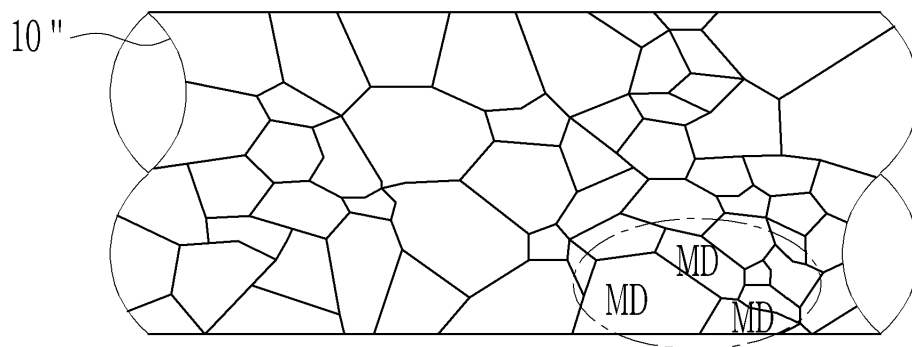
MD: 금속 입자

도면

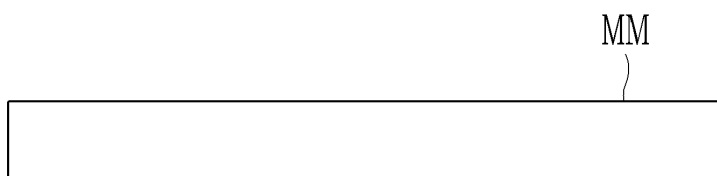
도면1



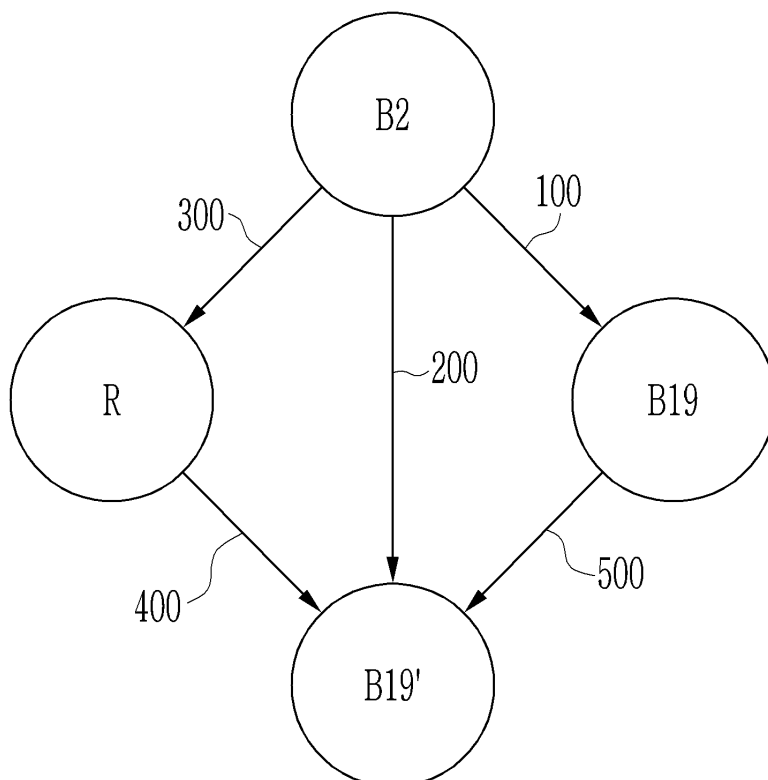
도면2



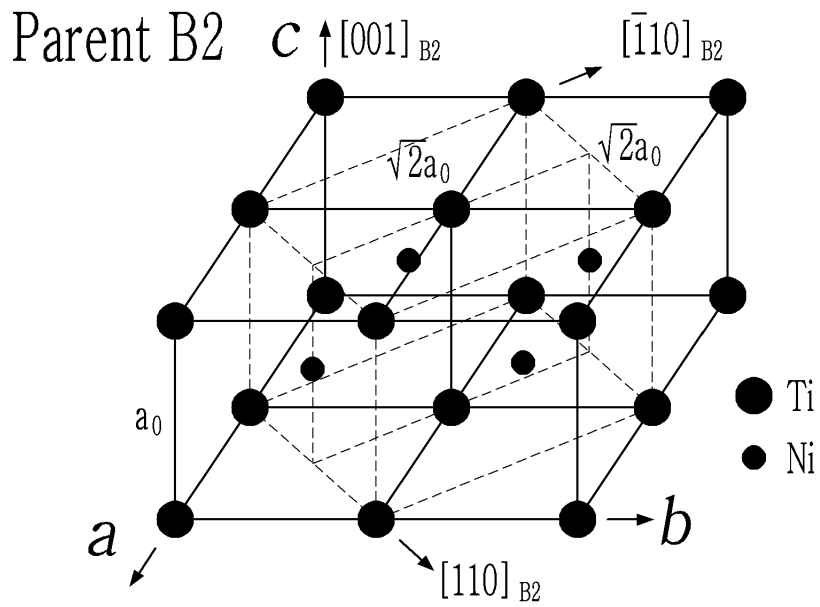
도면3



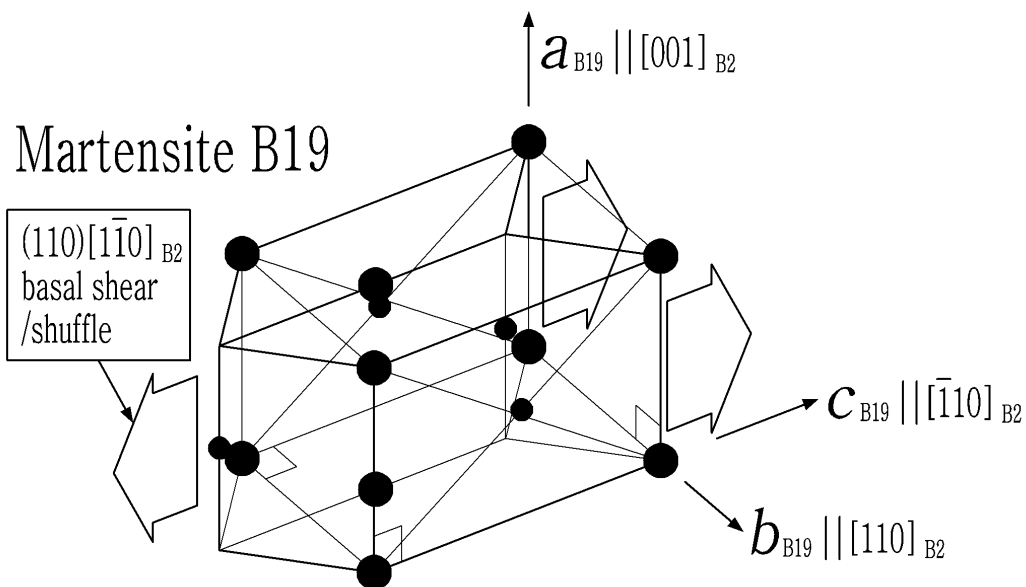
도면4



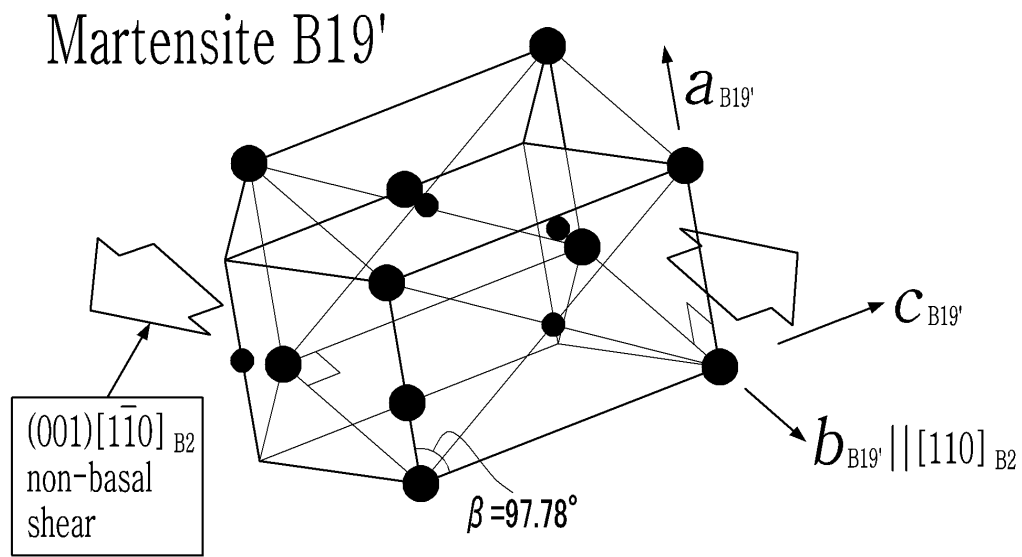
도면5



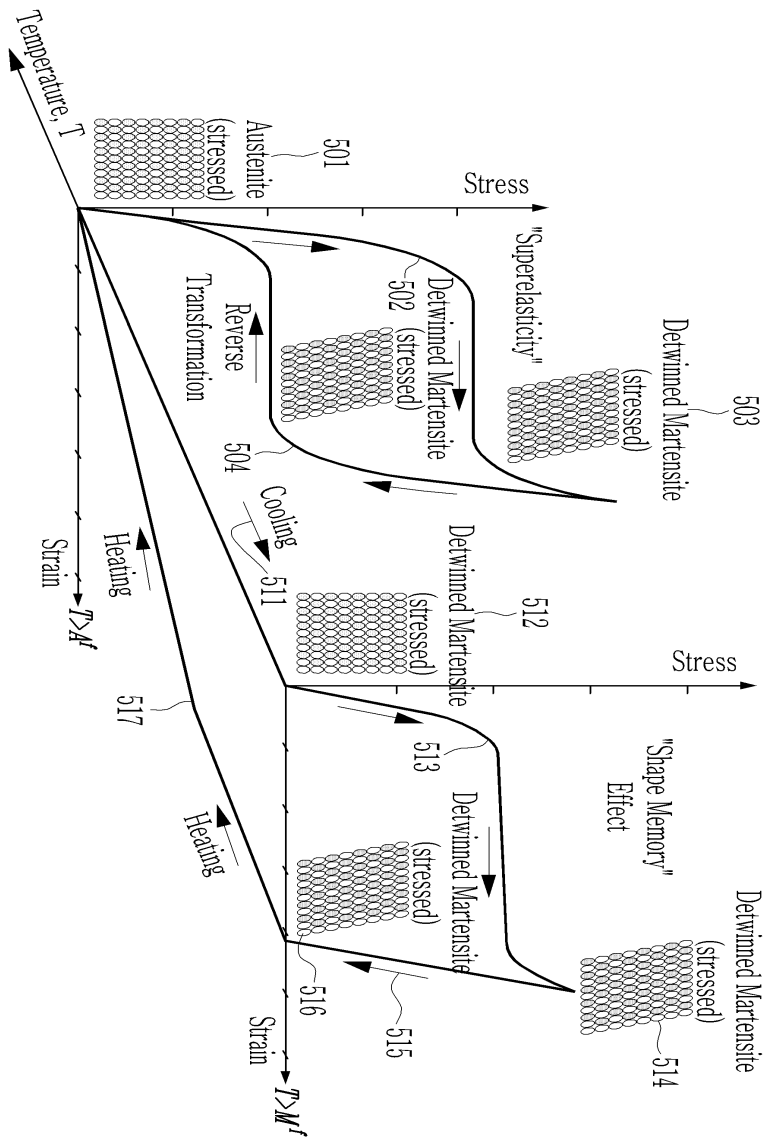
도면6



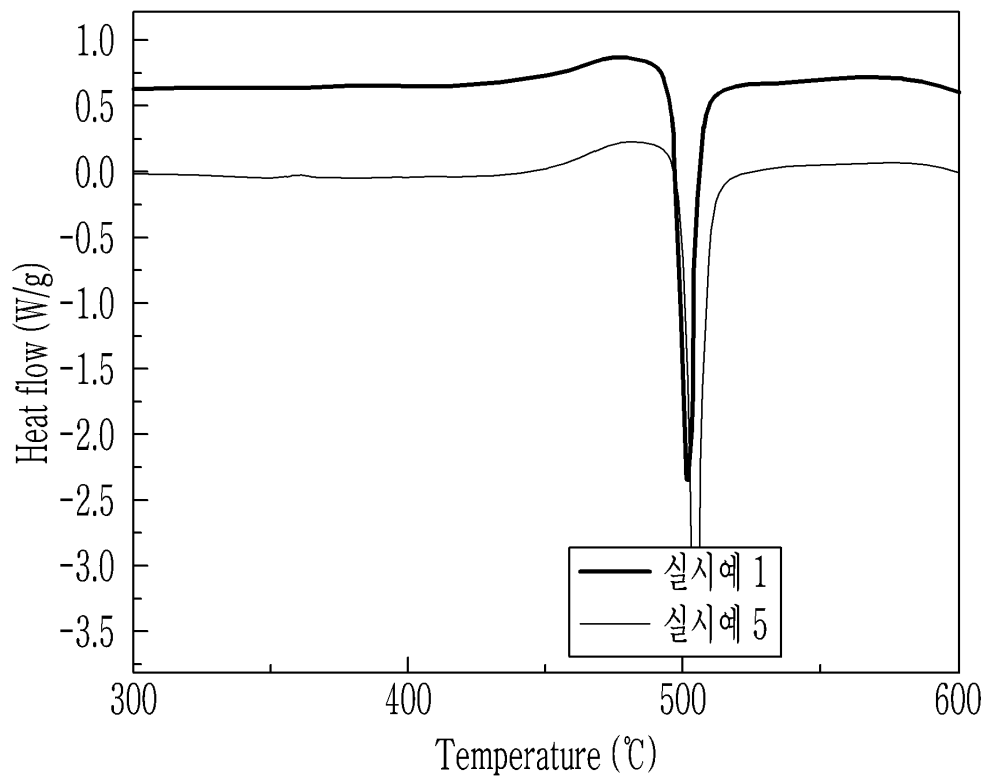
도면7



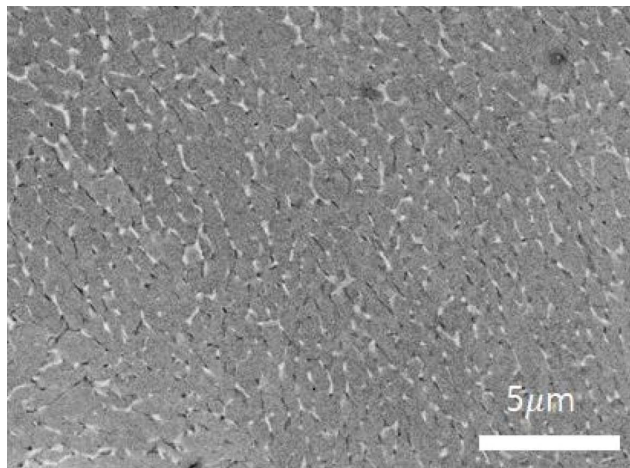
도면8



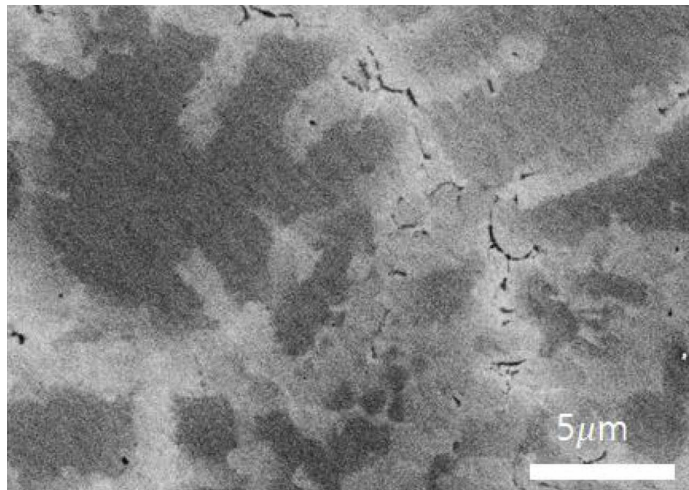
도면9



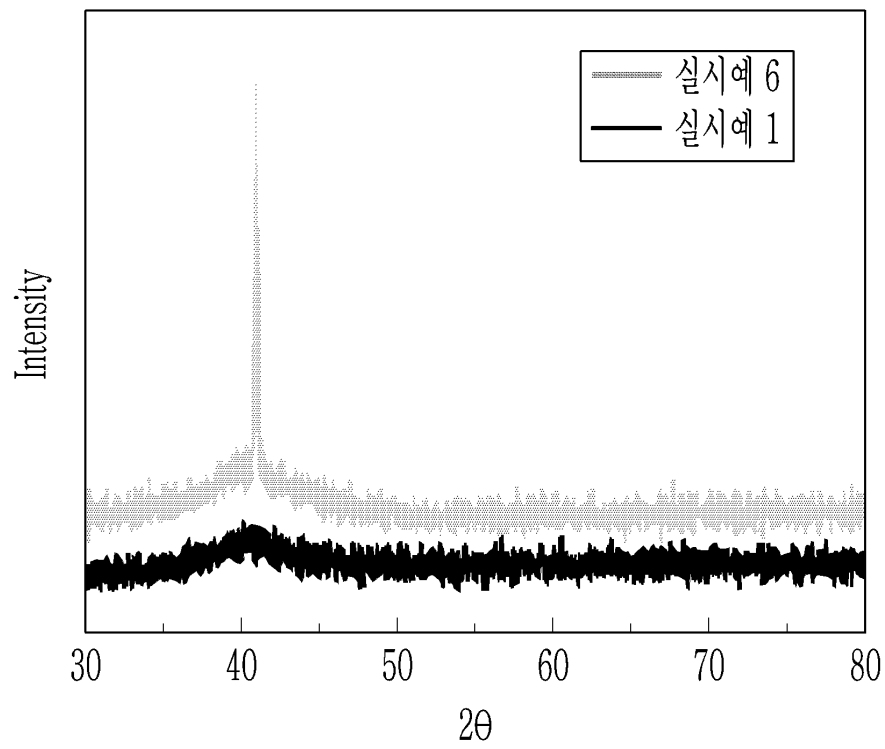
도면10



도면11



도면12



도면13

