



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년12월28일
 (11) 등록번호 10-1690419
 (24) 등록일자 2016년12월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C22C 38/16 (2006.01) C22C 19/00 (2006.01)
 C22C 33/06 (2006.01) C22C 38/10 (2006.01)
 (52) CPC특허분류
 C22C 38/16 (2013.01)
 C22C 1/03 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2015-0080858
 (22) 출원일자 2015년06월08일
 심사청구일자 2015년06월08일
 (65) 공개번호 10-2016-0144581
 (43) 공개일자 2016년12월19일
 (56) 선행기술조사문헌
 A. Makino et al., Scripta Materialia 48
 (2003) pp869-874*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 세종대학교산학협력단
 서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)
 (72) 발명자
 김기범
 서울특별시 강남구 압구정로 401 53동 1102호 (압구정동, 한양아파트)
 김정태
 서울특별시 송파구 성내천로21길 12 102동 1006호 (마천동, 신동아아파트)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 특허법인이상

전체 청구항 수 : 총 11 항

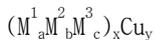
심사관 : 최정식

(54) 발명의 명칭 **내부와 다른 색상의 외부층을 구비하는 고강도 자성 합금 및 이의 제조방법**

(57) 요약

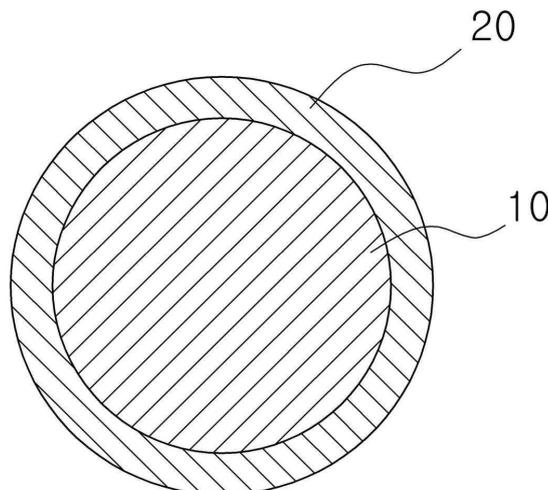
합금 및 이의 제조방법을 제공한다. 상기 합금은 하기 화학식 1로 표시되며, 합금의 외부층은 내부와 다른 색을 나타낸다.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, M¹은 Fe 또는 Co이고, M²는 Nb, V, Mo, Ni, W, 및 Cr로 이루어진 군에서 선택되는 금속이고, M³는 B 또는 C이다. a, b, 및 c는 원자%로서 이들의 합은 100이되, a는 50 이상 95 이하이다. x와 y는 원자 %로서, 이들의 합은 100이되, y는 10 이상 60 이하이다. 예를 들어, y는 10 이상 35 이하일 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C22C 19/002 (2013.01)

C22C 33/06 (2013.01)

C22C 38/105 (2013.01)

(72) 발명자

홍성환

대전광역시 중구 천근로69번길 114 1310호 (문화동, 계룡아파트)

박혜진

경기도 남양주시 경춘로 377 101동 3203호 (도농동, 마제스타워)

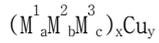
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1 로 표시되고, 외부층은 내부와 다른 색을 나타내고, 상기 내부보다는 상기 외부층에서 Cu의 함량이 더 높은 합금.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, M^1 은 Fe 또는 Co이고,

M^2 는 Nb, V, Mo, Ni, W, 및 Cr로 이루어진 군에서 선택되는 금속이고,

M^3 는 B 또는 C이고,

a, b, 및 c는 원자%로서 이들의 합은 100이되, a는 50 이상 95 이하이고.

x와 y는 원자 %로서, 이들의 합은 100이되, y는 10 이상 60 이하이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

y는 10 이상 35 이하인 합금.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 합금은 봉상 합금이고,

상기 외부층은 상기 내부를 둘러싸는 합금.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 합금은 판상 합금이고,

상기 외부층은 상기 내부의 일측면 상에 위치한 합금.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 화학식 1에서 M^1 은 Fe이고 M^2 와 M^3 는 각각 Nb와 B인 Fe-Nb-B-Cu 합금인 합금.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 합금은 1.5 내지 2GPa의 강도를 갖는 합금.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 합금은 자성을 갖는 합금.

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

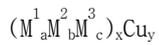
삭제

청구항 11

하기 화학식 1의 조성을 갖는 모합금 용탕을 준비하는 단계; 및

상기 모합금 용탕을 대류 또는 회전시키면서 캐스팅하여 외부층은 내부와 다른 색을 나타내고 상기 내부보다는 상기 외부층에서 Cu의 함량이 더 높은 합금을 얻는 단계를 포함하는 합금 제조방법.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, M^1 은 Fe 또는 Co이고,

M^2 는 Nb, V, Mo, Ni, W, 및 Cr로 이루어진 군에서 선택되는 금속이고,

M^3 는 B 또는 C이고,

a, b, 및 c는 원자%로서 이들의 합은 100이되, a는 50 이상 95 이하이고.

x와 y는 원자 %로서, 이들의 합은 100이되, y는 10 이상 60 이하이다.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 캐스팅은 흡입 주조(suction casting), 사출 주조(injection casting), 또는 용융 방사(melt spinning)인 합금 제조방법.

청구항 13

제11항에 있어서,

y는 10 이상 35 이하인 합금 제조방법.

청구항 14

제11항에 있어서,

상기 화학식 1에서 M^1 은 Fe이고 M^2 와 M^3 는 각각 Nb와 B인 합금 제조방법.

청구항 15

삭제

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 합금에 관한 것으로 컬러를 나타내는 합금에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0002] 금속을 건축자재, 또는 장신구 등의 장식품에 이용하는 경우, 이러한 금속에 특정한 색을 입혀 심미감을 발현하기도 한다.
- [0003] 이를 위해, 일반적으로 아노다이징, 도장공정이나 도금공정, 인쇄 증착 등의 방법을 사용한다. 그러나 금속소재를 가공하는 공정이 복잡하고 공정횟수 증가로 제품원가의 증가원인이 되고, 도장공정은 도료의 성분 중 휘발성 유기 화합물이 대거 함유하고 있어 이로 인한 환경오염 문제도 있다.
- [0004] 이와 더불어서, 이러한 장식품 특히 건축자재의 경우 충분한 강도가 요구되기도 한다.

발명의 내용

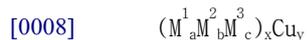
해결하려는 과제

- [0005] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 충분한 강도를 나타내고 환경오염 문제를 일으키지 않으면서도, 컬러를 구현하는 합금을 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

- [0006] 상기 과제를 이루기 위하여 본 발명의 일 측면은 하기 화학식 1로 표시된 합금을 제공한다. 상기 합금의 외부층은 내부와 다른 색을 나타낸다.

[0007] [화학식 1]



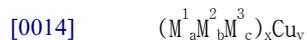
[0009] 상기 화학식 1에서, M^1 은 Fe 또는 Co이고, M^2 는 Nb, V, Mo, Ni, W, 및 Cr로 이루어진 군에서 선택되는 금속이고, M^3 는 B 또는 C이고, a, b, 및 c는 원자%로서 이들의 합은 100이되, a는 50 이상 95 이하이다. x와 y는 원자 %로서, 이들의 합은 100이되, y는 10 이상 60 이하이다. 예를 들어, y는 10 이상 35 이하일 수 있다.

[0010] 상기 합금은 상기 화학식 1에서 M^1 은 Fe이고 M^2 와 M^3 는 각각 Nb와 B인 Fe-Nb-B-Cu 합금일 수 있다.

[0011] 상기 합금은 봉상 합금이고, 상기 외부층은 상기 내부를 둘러쌀 수 있다. 한편, 상기 합금은 판상 합금이고, 상기 외부층은 상기 내부의 일측면 상에 위치할 수 있다.

[0012] 상기 과제를 이루기 위하여 본 발명의 일 측면은 합금 제조방법을 제공한다. 먼저, 하기 화학식 1의 조성을 갖는 모합금 용탕을 준비한다. 상기 모합금 용탕을 대류 또는 회전시키면서 캐스팅한다.

[0013] [화학식 1]



[0015] 상기 화학식 1에서, M^1 은 Fe 또는 Co이고, M^2 는 Nb, V, Mo, Ni, W, 및 Cr로 이루어진 군에서 선택되는 금속이고, M^3 는 B 또는 C이다. a, b, 및 c는 원자%로서 이들의 합은 100이되, a는 50 이상 95 이하이다. x와 y는 원자 %로서, 이들의 합은 100이되, y는 10 이상 60 이하이다. 예를 들어, y는 10 이상 35 이하일 수 있다.

[0016] 상기 화학식 1에서 M^1 은 Fe이고 M^2 와 M^3 는 각각 Nb와 B일 수 있다.

[0017] 상기 캐스팅은 흡입 주조(suction casting), 사출 주조(injection casting), 또는 용융 방사(melt spinning)일 수 있다.

발명의 효과

- [0018] 본 발명에 따르면, 환경오염 문제를 일으키지 않으면서도, 비교적 높은 강도를 나타내고 외부층에 컬러를 나타내는 합금을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0019] 도 1은 봉상 합금의 단면을 나타낸 단면도이다.
- 도 2은 판상 합금의 단면을 나타낸 단면도이다.
- 도 5 내지 도 9는 제조예들 1, 4, 8, 10, 및 12에 따른 합금 시편의 단면(a), 내부(b), 및 외부층(c)을 촬영한 SEM(scanning electron microscope) 사진들이다.
- 도 10은 제조예 9 (a)과 제조예 2 (b)에 따른 합금 시편을 촬영한 사진들이다.
- 도 11은 제조예 13에 따른 합금 시편을 촬영한 광학사진(a), 단면을 촬영한 SEM(scanning electron microscope) 사진들(b)이다.
- 도 12는 제조예들 2, 3, 5, 7, 및 8에 따른 합금 시편들의 상온에서의 압축응력하의 응력-변형 커브이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0020] 이하, 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위하여 본 발명에 따른 바람직한 실시예를 첨부된 도면을 참조하여 보다 상세하게 설명한다. 그러나, 본 발명은 여기서 설명되어지는 실시예에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화 될 수도 있다. 명세서 전체에 걸쳐서 동일한 참조번호들은 동일한 구성요소들을 나타낸다.
- [0021] 일 실시예에 따른 합금 제품은 제품의 외부층이 내부와 다른 색을 나타낸다. 다시 말해서, 합금 제품의 외부층과 내부는 서로 다른 조성을 가짐에 따라 다른 색을 나타낼 수 있다.
- [0022] 일 예에서, 합금 제품은 하기 화학식 1로 표시된 합금으로 이루어질 수 있다.
- [0023] [화학식 1]
- [0024] $(M_a^1 M_b^2 M_c^3)_x Cu_y$
- [0025] 상기 화학식 1에서, M^1 은 Fe 또는 Co일 수 있다. M^2 는 Nb, V, Mo, Ni, W, 및 Cr로 이루어진 군에서 선택되는 금속일 수 있다.
- [0026] M^3 는 B 또는 C일 수 있다. M^3 는 원자반경이 작고 고용강화를 유발할 수 있는 물질로서, 보라이드(boride) 또는 카바이드(carbide) 형성을 통해 고강도를 달성할 수 있다.
- [0027] a, b, 및 c는 원자%로서 이들의 합은 100이되, a는 50 내지 95일 수 있고, c는 4 내지 30일 수 있다. x와 y는 원자 %로서, 이들의 합은 100이되, y는 10 이상 60 이하일 수 있다.
- [0028] 상기 화학식 1로 표시된 합금에서, M^1 , M^2 , 및 M^3 , 특히 M^1 과 M^2 는 Cu와 혼합시 혼합열이 높아 액상 분리 현상을 나타낼 수 있으며 또한 액상에서 비중이 Cu에 비해 낮은 원소들이다. 상기 화학식 1의 조성을 갖는 모합금 용탕을 캐스팅할 때, 대류 또는 회전에 의해 용탕 내 유체의 이동을 유발할 수 있는 방법을 사용하는 경우, 비중이 높은 Cu가 외부층에 축적될 수 있다. 그 결과, Cu가 다량 함유된 외부층은 합금의 내부와는 다른 색을 나타낼 수 있다. 이러한 합금의 형상은 봉상, 또는 판상(일 예로서, 리본 형태)일 수 있다.
- [0029] 도 1은 봉상 합금의 단면을 나타낸 단면도이다.
- [0030] 도 1을 참조하면, 봉상 합금의 내부(10)는 주로 $M_a^1 M_b^2 M_c^3$ 의 조성(M^1 , M^2 , M^3 , a, b, 및 c는 화학식 1에 기재된 바와 같음)을 가지며, 외부층(20)은 주로 Cu로 이루어질 수 있다. 다시 말해서, Cu의 함량은 내부(10)보다는 외부층(20)에서 더 높을 수 있다. 이 경우, 외부층(20)은 내부(10)와 다른 색을 나타낼 수 있다.
- [0031] 이러한 봉상 합금은 용탕을 외부가 냉각되고 있는 몰드 내부로 진공도 차이에 따라 흡입하는 방식의 흡입 주조(suction casting), 또는 용탕을 외부가 냉각되고 있는 몰드 내부로 사출하는 방식의 사출 주조(injection

casting)와 같은 캐스팅법을 사용하여 제조할 수 있다. 도 3은 흡입 주조 장치를 도시한 개략도이다. 상기 흡입 주조 또는 사출 주조의 경우, 몰드 내부로 용탕이 흡입 또는 사출된 후, 몰드 내부에서 용탕은 온도가 높은 가운데 부분과 온도가 낮은 몰드에 인접한 외곽 부분 사이에서 대류하고, 용탕이 냉각되는 과정에서 몰드에 인접한 외곽 부분에 비중이 높은 Cu가 점차 축적될 수 있다. 그 결과, 도 1에 도시된 바와 같은 Cu 함량이 높은 외부층(20)과 Cu 함량이 낮고 주로 $M^1M^2M^3$ 의 조성을 갖는 내부(10)를 구비하는 봉상 합금이 형성될 수 있다.

[0032]

도 2은 판상 합금의 단면을 나타낸 단면도이다.

[0033]

도 2를 참조하면, 판상 합금의 내부 또는 하부막(10)은 주로 $M^1M^2M^3$ 의 조성(M^1 , M^2 , M^3 , a, b, 및 c는 화학식 1에 기재된 바와 같음)을 가지며, 외부층 또는 상부막(20)은 주로 Cu로 이루어질 수 있다. 다시 말해서, Cu의 함량은 내부(10)보다는 외부층(20)에서 더 높을 수 있다. 이 경우, 외부층(20)은 내부(10)와 다른 색을 나타낼 수 있다.

[0034]

이러한 판상 합금은 냉각되고 있는 회전 드럼 상에 용탕을 노즐을 통해 방사하는 방식의 용융 방사(melt spinning)와 같은 캐스팅법을 사용하여 제조할 수 있다. 도 4는 용융 방사 장치를 개략적으로 도시한 개략도이다. 이 경우, 회전 드럼 상에 방사된 용탕은 회전 드럼에 의한 원심력의 영향을 받고, 용탕이 냉각되는 과정에서 용탕 내 Cu는 회전 드럼에 인접하지 않은 외부면 상으로 축적될 수 있다. 그 결과, 도 2에 도시된 바와 같은 Cu 함량이 높은 외부층(20)과 Cu 함량이 낮고 주로 $M^1M^2M^3$ 의 조성을 갖는 내부(10)를 구비하는 판상 합금이 형성될 수 있다.

[0035]

상기 화학식 1에서, M^1 은 자성을 나타내는 Fe 또는 Co이므로 화학식 1의 합금은 자성을 나타낼 수 있다. 또한, M^2 는 Nb, V, Mo, Ni, W, 및 Cr로 이루어진 군에서 선택되는 금속이고, M^3 는 B 또는 C일 때, 화학식 1의 합금은 강도 또한 향상될 수 있다. 일 예로서, 화학식 1의 합금은 M^1 은 Fe이고 M^2 와 M^3 는 Nb와 B인 Fe-Nb-B-Cu 합금일 수 있다. 구체적으로, 내부 대비 외부층에 Cu가 다량 함유되고, 내부는 주로 Fe-Nb-B의 조성을 가진 합금일 수 있다.

[0036]

이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실험예(example)를 제시한다. 다만, 하기의 실험예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 본 발명이 하기의 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0037]

<제조예들 1 내지 11>

[0038]

99.9% 이상의 순도를 가지는 Fe, Nb, B, 및 Cu를 하기 표 1의 합금 조성에 맞게 정량하여 챔버 내의 수냉중인 Cu 몰드 위에 놓고, 10^{-5} Torr의 진공도와 고순도 아르곤(99.9%)가스 분위기 하에서 아크 용해하여 모합금을 제조하였다. 이 때, 합금 성분의 편석 발생 방지를 위해 시료를 5회 반전시키며 용해하였다. 상기 모합금을 원료로 하고 흡입주조법을 사용하여 합금 시편으로 제조하였다. 구체적으로, 상기 용탕상태의 모합금을 메인 챔버와 석션챔버의 진공도 차이를 이용하여 수냉되고 있는 구리 몰드로 흡입하여 직경이 2mm이고 길이가 50mm인 봉상시편을 제조하였다.

[0039]

<제조예 12>

[0040]

99.9% 이상의 순도를 가지는 Fe, Nb, B, 및 Cu를 하기 표 1의 합금 조성에 맞게 정량한 후 전자유도 가열 코일로 감겨진 퍼니스 내에 넣고, 전자유도 가열하여 용해하였다. 이 후, Ar 가스로 가압하여 상기 퍼니스 하부에 연결된 노즐을 통해 냉각되고 있는 회전 드럼 상으로 방사하여, 폭이 2 mm이고 두께가 30~40 μ m인 리본형 시편을 제조하였다.

표 1

[0041]

	조성	외부색
제조예 1	$(\text{Fe}_{76.5}\text{Nb}_{8.5}\text{B}_{15})_{95}\text{Cu}_5$	회백색
제조예 2	$(\text{Fe}_{76.5}\text{Nb}_{8.5}\text{B}_{15})_{93}\text{Cu}_7$	
제조예 3	$(\text{Fe}_{76.5}\text{Nb}_{8.5}\text{B}_{15})_{91}\text{Cu}_9$	
제조예 4	$(\text{Fe}_{76.5}\text{Nb}_{8.5}\text{B}_{15})_{90}\text{Cu}_{10}$	황동색
제조예 5	$(\text{Fe}_{76.5}\text{Nb}_{8.5}\text{B}_{15})_{87.5}\text{Cu}_{12.5}$	
제조예 6	$(\text{Fe}_{76.5}\text{Nb}_{8.5}\text{B}_{15})_{85}\text{Cu}_{15}$	
제조예 7	$(\text{Fe}_{76.5}\text{Nb}_{8.5}\text{B}_{15})_{78.5}\text{Cu}_{21.5}$	
제조예 8	$(\text{Fe}_{76.5}\text{Nb}_{8.5}\text{B}_{15})_{75}\text{Cu}_{25}$	
제조예 9	$(\text{Fe}_{76.5}\text{Nb}_{8.5}\text{B}_{15})_{70}\text{Cu}_{30}$	
제조예 10	$(\text{Fe}_{76.5}\text{Nb}_{8.5}\text{B}_{15})_{65}\text{Cu}_{35}$	
제조예 11	$(\text{Fe}_{76.5}\text{Nb}_{8.5}\text{B}_{15})_{55}\text{Cu}_{45}$	
제조예 12	$(\text{Fe}_{76.5}\text{Nb}_{8.5}\text{B}_{15})_{43.7}\text{Cu}_{56.3}$	
제조예 13	$(\text{Fe}_{72}\text{Nb}_8\text{B}_{20})_{70}\text{Cu}_{30}$	

[0042]

도 5 내지 도 9는 제조예들 1, 4, 8, 10, 및 12에 따른 합금 시편의 단면(a), 내부(b), 및 외부층(c)을 촬영한 SEM(scanning electron microscope) 사진들이다. 도 10은 제조예 9 (a)과 제조예 2 (b)에 따른 합금 시편을 촬영한 사진들이다.

[0043]

도 5 내지 9를 참조하면, Cu의 함량이 10at%(제조예 4, 도 6), 25at%(제조예 8, 도 7), 35at%(제조예 10, 도 8), 및 56.3at%인 경우(제조예 12, 도 9)인 경우 내부와 분리된 구리 외부층이 관찰된다. 반면, Cu의 함량이 5at%인 경우(제조예 1, 도 5)에는 구리 외부층이 관찰되지 않으며 전체적으로 균질한 조성을 나타내는 것으로 보인다.

[0044]

도 5 내지 9 및 표 1의 결과를 바탕으로 할 때, Cu의 함량은 10 at% 이상일 때 고용한계를 넘어서면서 내부와 분리된 외부층을 형성할 수 있는 것으로 알 수 있으며, 육안을 통한 관찰 결과 Cu의 함량이 35 at%에 이르기까지 외부층의 색이 점점 진해지다가 Cu의 함량이 35 at%을 초과하면서는 외부층의 색깔이 35 at%인 경우와 거의 유사한 것으로 나타났다. 이러한 결과로부터, Cu의 함량은 10 내지 35 at%인 것이 바람직함을 알 수 있다.

[0045]

도 11은 제조예 13에 따른 합금 시편을 촬영한 광학사진(a), 단면을 촬영한 SEM(scanning electron microscope) 사진들(b)이다.

[0046]

도 11을 참조하면, 내부(하부층)과 분리된 Cu 외부층(상부층)이 관찰된다.

[0047]

도 12는 제조예들 2, 3, 5, 7, 및 8에 따른 합금 시편들의 상온에서의 압축응력하의 응력-변형 커브이다.

[0048]

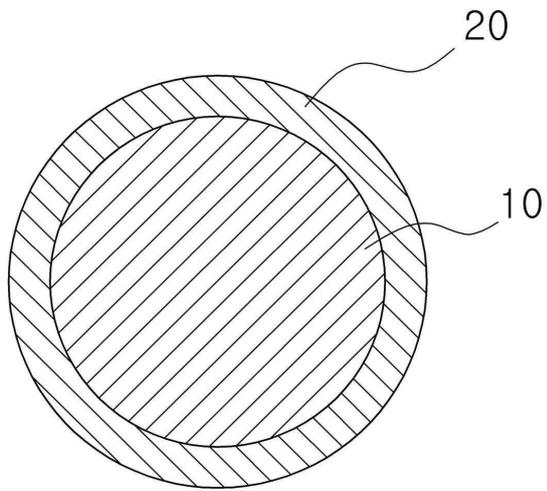
도 12를 참조하면, 제조예들에 따른 합금 시편들은 모두 1.5 내지 2GPa의 양호한 강도를 갖는 것을 알 수 있다.

[0049]

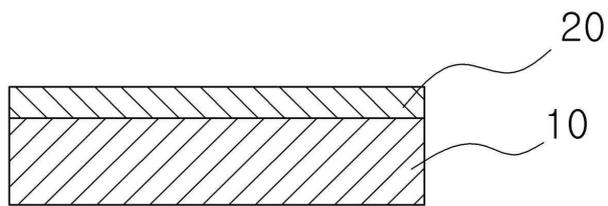
이상, 본 발명을 바람직한 실시예를 들어 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예에 한정되지 않고, 본 발명의 기술적 사상 및 범위 내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러가지 변형 및 변경이 가능하다.

도면

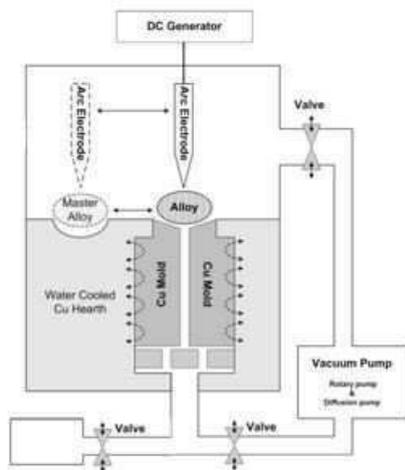
도면1



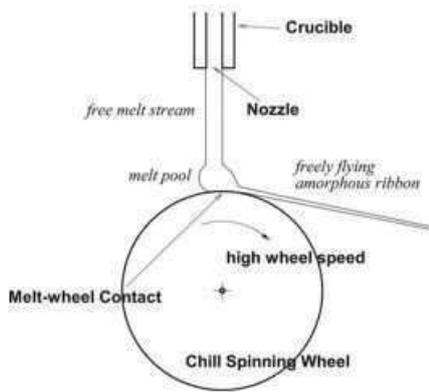
도면2



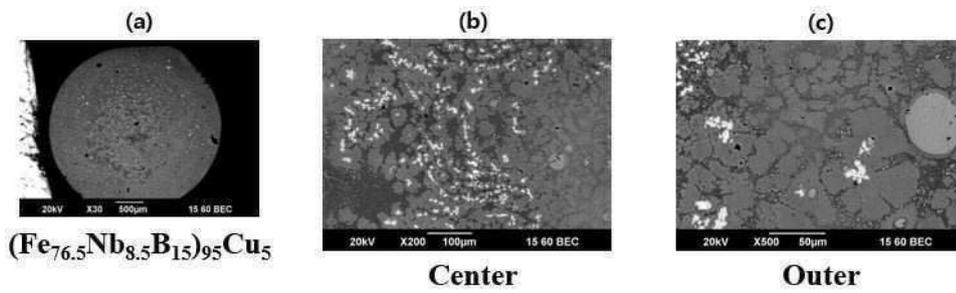
도면3



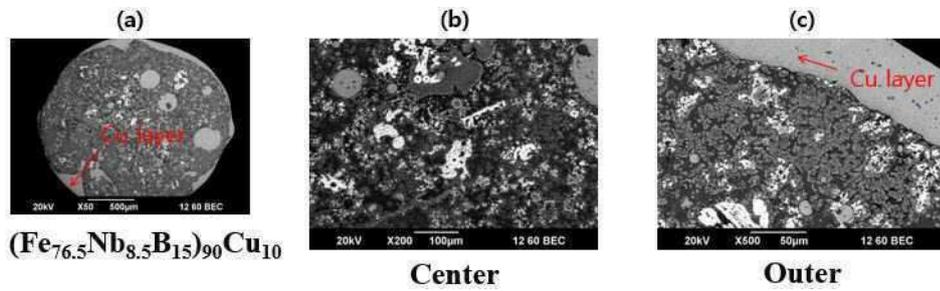
도면4



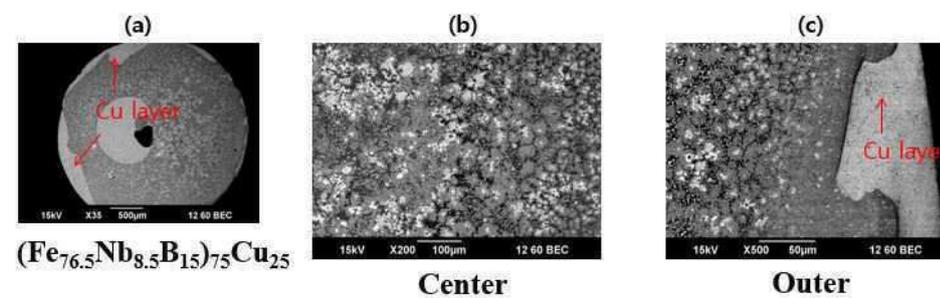
도면5



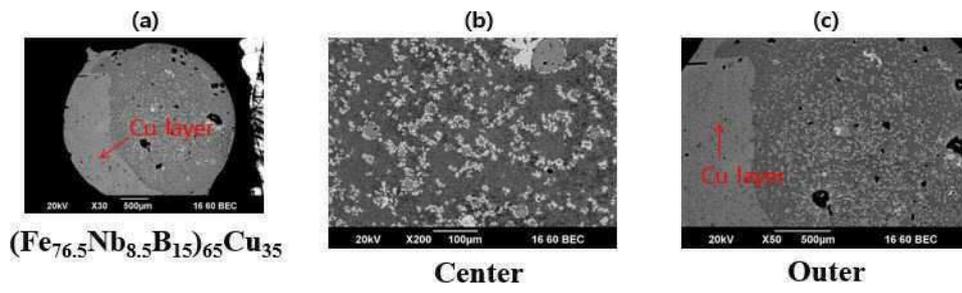
도면6



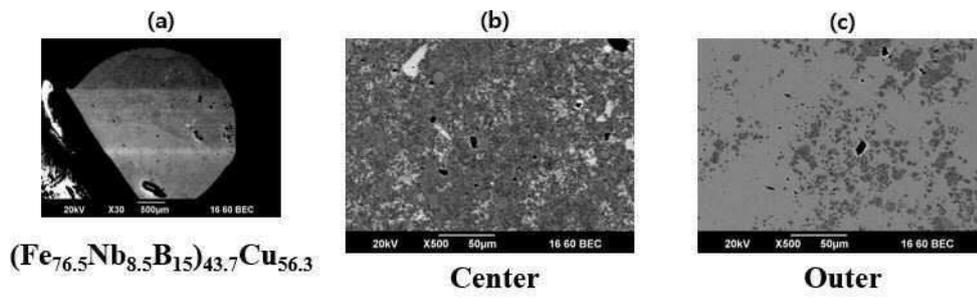
도면7



도면8



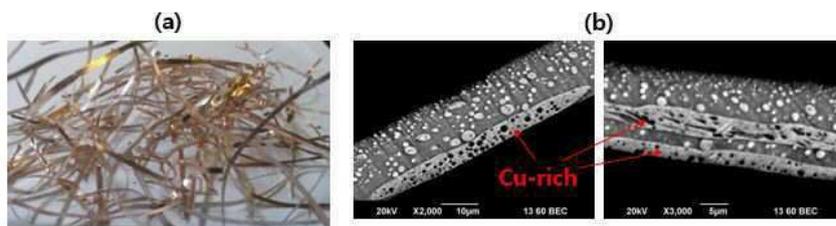
도면9



도면10



도면11



도면12

