



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0021554
(43) 공개일자 2014년02월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C22C 9/04 (2006.01) *C22C 30/06* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-7023488
(22) 출원일자(국제) 2012년02월03일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2013년09월04일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2012/051890
(87) 국제공개번호 WO 2012/104426
국제공개일자 2012년08월09일
(30) 우선권주장
00211/11 2011년02월04일 스위스(CH)

(71) 출원인
바오시다 스위스메탈 아게
스위스 2732 레콘빌리에 그랑-루 6
(72) 발명자
달라 토레 플로리안
스위스 체하-8046 취리히 볼프스빈켈 30
타르당 장-피에르
스위스 체하-2714 레 쥬네브 라 사뉴 오 드로 131
(74) 대리인
장훈

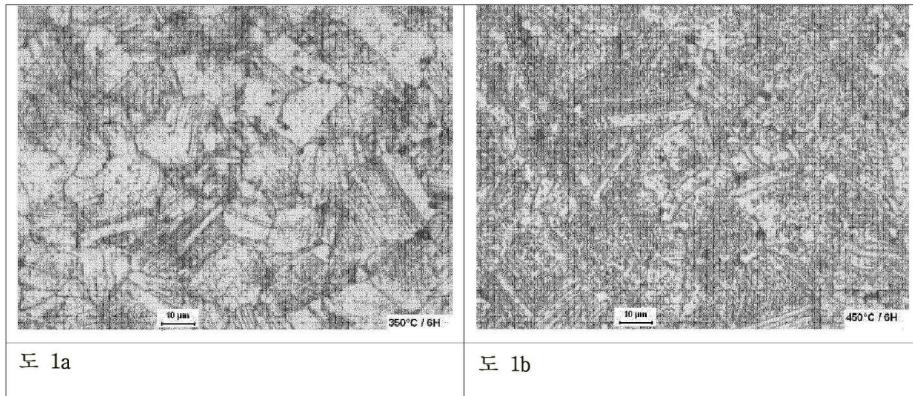
전체 청구항 수 : 총 23 항

(54) 발명의 명칭 CU-NI-ZN-MN 합금

(57) 요 약

우수한 피질작성과 함께, 스테인레스 강의 것과 유사한 값을 갖는 고강도 및 연성을 나타내는 구리, 아연, 니켈 및 망간을 기본으로 하는 석출 경화된 합금에 관한 것이다. 본 발명의 합금 계열은 중간 온도 어닐링 처리 동안 나타나는 미세 섬유형 또는 구형 석출물을 특징으로 하며, 이는 무연 변화의 경우에 피질작성을 상당히 개선한다. 본 발명의 합금은 통상적인 Cu-Ni-Zn-Mn 합금이 강도의 결여로 인하여 실패하고, 겔-계 잉크의 내식성이 다른 적용분야의 제한 없이 불충분한, 웬 텁 및 감소된 텁 칫수의 필기구용 저장소의 제조와 같은 쾌적 적용에 특히 적합하다.

대 표 도



도 1a

도 1b

특허청구의 범위

청구항 1

42 내지 48중량%의 Cu, 34 내지 40중량%의 Zn, 9 내지 14중량%의 Ni, 4 내지 7중량% Mn, 2.0중량% 이하의 Pb, 1.0중량% 이하의 Al, 2.0중량% 이하의 Sn, 0.5중량% 이하의 Fe, 1.0중량% 이하의 Si, 1.5중량% 이하의 Ca, 0.15중량% 이하의 As, 0.3중량% 이하의 P, 및 0.1중량% 미만의 양인 Mg, Cr, Cd, Co, S, Te, Zr, Sb 및 Ag과 같은 불가피한 불순물 원소를 포함하는, 석출 경화성(precipitation hardenable) 구리 합금.

청구항 2

제1항에 있어서, 0.15중량% 이하의 As를 추가로 포함하는, 구리 합금.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 약 300 내지 약 450°C를 포함하는 저온 열처리에 적용시키는 경우에, 인장 강도 값이 800MPa 초과이고, 신도가 5% 초과인, 구리 합금.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 저온 열처리에 적용시키는 경우에 미세 침상 구조(fine needle-like structure)로 석출되는 베타상을 갖는, 구리 합금.

청구항 5

제1항에 있어서, 45 내지 48중량%의 Cu, 37 내지 40중량%의 Zn, 9 내지 14중량%의 Ni, 4 내지 7중량% Mn, 0.5중량% 이하의 Fe, 0.15중량% 이하의 As 및 0.1중량% 이하의 Pb를 포함하는, 구리 합금.

청구항 6

제5항에 있어서, 약 300 내지 약 450°C를 포함하는 저온 열처리에 적용시키는 경우에, 미세한 베타 석출물과 함께 알파/베타 구조를 가지며, 인장 강도가 880MPa 초과이고 신도가 10% 초과이거나, 인장 강도가 980MPa 초과이고 신도가 2% 초과이며, 스테인레스 강의 절삭성보다 우수한 피절삭성을 갖는, 구리 합금.

청구항 7

제1항에 있어서, 45 내지 48중량%의 Cu, 36 내지 40중량%의 Zn, 9 내지 14중량%의 Ni, 4 내지 7중량% Mn, 0.05 내지 0.5중량%의 Fe, 1.5중량% 이하의 Ca, 1.0중량% 이하의 Si, 1.0중량% 이하의 Al, 0.15중량% 이하의 As 및 0.1중량% 이하의 Pb를 포함하는, 구리 합금.

청구항 8

제7항에 있어서, Ca이, 순수한 알파 또는 듀플렉스 알파/베타 구조인 Cu 및/또는 Zn과의 석출물을 형성하는, 구리 합금.

청구항 9

제1항에 있어서, 43.5 내지 48중량%의 Cu, 36 내지 40중량%의 Zn, 9 내지 12중량%의 Ni, 5 내지 7중량% Mn, 1.0중량% 이하의 Al, 0.5중량% 이하의 Sn, 0.5중량% 이하의 Fe 및 2.0중량% 이하의 Pb를 포함하는, 구리 합금.

청구항 10

제9항에 있어서, Al이 미세 분산된 Ni-알루미나이드 입자/석출물을 형성하여, 미세 결정립화된 알파/베타 미세 구조가 또한 수득되는, 구리 합금.

청구항 11

제1항에 있어서, 43.5 내지 48중량%의 Cu, 36 내지 40중량%의 Zn, 9 내지 12중량%의 Ni, 5 내지 7중량% Mn, 1.0중량% 이하의 Al, 2.0중량% 이하의 Sn, 0.05 내지 0.5중량%의 Fe, 0.2중량% 이하의 Si 및 2중량% 이하의 Pb

를 포함하는, 구리 합금.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 Al 및 Sn의 존재가 열간 변형(hot deformation) 동안 베타의 높은 용적 분율을 생성하고, 이러한 용적 분율은 중간 온도 어닐링 동안 양호한 냉간 성형성을 허용하기 위하여 감소될 수 있으며, 상기 Al 및 Sn의 존재가, 약 300 내지 약 450°C를 포함하는 저온 열처리에 적용시키는 경우에, NiSn-풍부 석출물 및/또는 Ni-Al-풍부 석출물을 생성하는, 구리 합금.

청구항 13

제1항에 있어서, 43.5 내지 48중량%의 Cu, 36 내지 40중량%의 Zn, 9 내지 12중량%의 Ni, 5 내지 7중량% Mn, 0.1중량% 이하의 Al, 0.1중량% 이하의 Sn, 0.5중량% 이하의 Fe, 1.0중량% 이하의 Si, 0.3중량% 이하의 P 및 2.0중량% 이하의 Pb를 포함하는, 구리 합금.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 Si 및 P의 존재가, 상기 합금을 중간(350 내지 550°C) 온도 열처리에 적용시키는 경우에, NiSi-풍부 석출물 또는 FeP/NiP 석출물을 형성하도록 하는, 구리 합금.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 합금을 500 내지 700°C를 포함하는 고온 열처리에 적용시키는 경우에, 190 내지 320HV를 포함하는 경도값, 550 내지 700MPa을 포함하는 인장 강도 및 25% 초과의 신도를 갖는, 구리 합금.

청구항 16

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 합금을 300 내지 450°C를 포함하는 저온 열처리에 적용시키는 경우에, 800MPa 초과의 인장 강도 및 5% 초과의 인장 신도를 갖는, 구리 합금.

청구항 17

제1항에 있어서, 상기 합금을 300 내지 450°C를 포함하는 저온 열처리에 적용시키는 경우에, 매트릭스와 유사한 조성이거나 상이한 조성의 미세-결정립화된 침상 또는 구형 석출물을 함유하고, 결정립 크기가 5마이크론 미만인 미세구조를 갖는, 구리 합금.

청구항 18

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 따르는 합금을 포함하는, 구리 합금 제품.

청구항 19

제18항에 있어서, 와이어, 로드, 스트립 및 직사각형 조형물(shape) 및 프로파일(profile)을 포함하는, 구리 합금 제품.

청구항 20

제19항에 있어서, 주조, 열간 압출 및 연속적인 냉간 인발 및 열처리 단계들을 통해 수득되는, 구리 합금 제품.

청구항 21

제19항 또는 제20항에 있어서, 최종 직경이 2.5mm 미만인, 구리 합금 제품.

청구항 22

제18항에 있어서, 필기구를 포함하는, 구리 합금 제품.

청구항 23

제22항에 있어서, 상기 필기구가 웬 팁(pen tip), 팁 소켓 및/또는 웬 팁에 오일-계 잉크, 겔-계 잉크 또는 다

른 액체가 충전될 저장소를 포함하는, 구리 합금 제품.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 일반적으로, 단조(wrought) Cu-Ni-Zn(니켈실버) 합금, 보다 특히는 절삭 작업이 중요한 분야들에서 주로 사용하기 위한 Cu-Ni-Zn-Mn 합금에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 현재 시장 상황에 있어서, 트렌드는 통상적으로 비교적 고점도의 오일-계(oil-based) 잉크로 충전된 볼펜(ball point pen)으로부터 저점도의 잉크를 갖는 롤러 볼펜(roller-ball pen)으로 가고 있다. 이들 새로운 저점도 잉크는 주로 수성 젤-잉크이다. 오일-계 잉크에 비하여, 젤-잉크는 이들이 대개 종이로 스미는 안료를 함유함에 따라, 더 훨씬 다양한 밝은 색상을 허용하는 이점을 가지며, 반짝이는 효과를 가질 수 있다. 스타일리스틱한 주제 및 잉크 소비의 감소에 의해 일어나는 필기구의 트렌드는 더 가는 펜으로 가고 있고, 이는 저점도 잉크에 의해, 특히 수성-볼펜에 의해 보다 용이하게 실현될 수 있다. 직경이 1.6mm 미만의 칫수로 펜 팁(pen tip)을 감소시키면 팁 재료의 강도 면에서 엄격한 결과를 유발한다. 팁이 더 가는 팁 칫수와 동일한 하중을 견딜 수 있도록 하기 위하여, 합금의 더 높은 강도 값이 보장되어야 한다. 따라서, 지금까지 단지 스테인레스 강이 가장 가는 팁을 위한 팁 재료로서 사용되는 반면에, Cu-계 합금은 이들의 열등한 강도로 인해 적합치 않은 것으로 간주되었다. 스테인레스 강에 비하여 Cu-Ni-Zn 합금의 다른 통상적인 불신은 수-계 잉크 중 부식에 대한 저항이다. 여기에 제시된 본 발명의 합금은 펜 팁에 사용된 스테인레스 강 합금에 대한 대안으로 나타내고자 하며, 이는 젤-계 잉크가 사용되는 경우에, 펜 팁 적용에 적합한 스테인레스 강의 양호한 특성과 같은 기계적 특성(강도 및 연성(ductility)) 및 부식 특성을 나타냄을 목적으로 한다.

[0003] 도입

[0004] 원래 17세기에 중국으로부터 수입된 합금 계열 Cu-Zn-Ni는 이후 18세기에 구리-니켈-아연 합금으로서 프랑스(1819), 독일(1823) 및 영국(1832)에서 거의 유사하게 인식되었고, "Maillechort"라는 명칭이 주어졌고, 이는 이들의 Lionese 발명자들인 Maille 및 Chorier 및, "Neusilber" 및 "Nickelsilver"를 딴 것이다. 최근, 니켈 실버(nickelsilver)는 이의 양호한 특성들의 조합에 대해 공지되어 있으며, 은 색상은 합금을 다양한 적용에 성공적으로 사용하도록 촉진시켰다. 오늘날 대부분 시판중인 Cu-Zn-Ni 합금은 10 내지 25% Ni을 함유하며, 이는 Cu 중 이의 완전한 용해도로 인하여, 합금의 강도 뿐만 아니라(고용체 강화, 하기 참조), 탄성 모듈러스 및 내식성을 증가시킨다. 한편, 회색의 Cu-Ni-Zn 합금은 상당한 단점을 갖는데, 이는 납을 함유하는 순수한 단일상 알파 합금에서 높은 내부 응력과 관련되는 '불꽃 분해(fire cracking)'의 효과에 관련된다[참조: H.W. Schlapfer, W. Form Metal Science 13(1979); H.W. Schlapfer, W. Form Metall, 32, 135(1978)]. 용어 불꽃 분해(cracking)는 액체 금속 취화의 종류를 기술하는 것으로, 이는 냉간 변형 및 어닐링시, 특정한 합연(lead) 알파상 합금에서 발생하여, 폭발적인 입간(intergranular) 파괴가 어닐링 공정 동안 또는 이후에 발생한다.

[0005] 이러한 어려움을 피하기 위하여, 계속적인 합금 개발 진행으로 Ni의 Mn으로의 부분 대체를 유도하였고, 이는 회색을 유지하도록 하는 반면에, 합금을 순수한 알파 합금으로부터, 내부 응력이 상 경계에서 방출되는 경우에 불꽃 분해되기 쉽지 않은, 알파/베타 구조와 같은 듀플렉스로 변화시킨다. Mn은 Ni보다 Cu에서 더 한정된 용해도를 갖지만, Cu-Zn 합금에서 대략 15중량%까지 합금될 수 있어, Ni와 유사하게 합금의 회색 외관을 띠게 된다(참조예: US5997663).

[0006] 오늘날, Cu-Ni-Zn-Mn 합금의 생성은 종종 약 10 내지 25중량%의 Ni 및 3 내지 7중량%의 Mn을 함유한다. 적용 분야는 필기구로부터 안경 프레임, 열쇠, 시계 산업에서의 응용, 피팅(fittings), 미세 공구세공 응용 및 쾌삭(free machining) 작업이 빈번하거나 불가피하여 칩의 형태로 다량의 폐기물(50% 이하)을 생성하는 몇몇 다른 분야의 범위이다. 통상적으로 1.0 내지 3.0중량%의 양인 납은 쾌삭 작업이 필요한 합금으로 합금되어, 이들의 피절삭성(machinability)을 상당히 개선시킨다.

- [0007] 무연 합금
- [0008] 친환경적이고 무독성인 원소의 첨가를 요구하는 새로운 법규에 의한 압력으로, 특히 쾌삭 적용시 무연 제품에 대한 요구가 끊임없이 증가되고 있다. 결과적으로, 납 대체 원소를 함유하는 Cu-계 합금의 재활용 경로를 보장하기 위한 새로운 해결책이 발견되어야 한다.
- [0009] 쾌삭성 Cu-합금에서 칩 브레이커(chip breaker)로서 Pb에 대한 가장 암도적인 현행 대체물은 비스무트, 실리콘 및 텔루륨이다. 비스무트는 납과 같이 Cu-합금에 의한 유사한 특성 및 거동, 즉 낮은 융점(P: 327°C, Bi: 271°C), 액체에서 혼화성이고, 고체에서 비혼화성, 높은 밀도(Pb: 11.3 g/cm³, Bi: 9.78 g/cm³), 절삭 동안 유탄 효과를 가짐으로써, Pb와 같이 우수한 칩 브레이커를 나타낸다. 그러나, 비스무트와 특정 Cu-계 합금의 비혼화성으로 인하여(응력부식 균열을 유발하는 높은 내부 응력), 다이-주조 및 단조 제품(wrought products)에서 Pb의 Bi에 의한 대체는 권장되지 않는다. 비스무트를 함유하는 합금은 또한 재활용이 쉬이지 않고 수행되고, 지금까지 완전히 개발된 재활용은 납 함유 구리 합금을 위해서만 존재하기 때문에, 재활용되기 더욱 어렵다[참조: Adaptation to Scientific and Technical Progress of Annex II Directive 2000/53/EC; J. Lohse, S. Zangl, R. Groβ, C.O. Gensch, O. Deubzer. Oko-Institute. V. (2008)]. 비스무트는 공업적으로 납 및 다른 이웃하는 중금속보다 덜 독성으로 평가되지만, 큰 용량의 주입은 신장 손상을 유발할 수 있다. 더욱이, 부분적으로 이의 화합물의 낮은 용해도로 인하여, 이의 환경적 영향은 작은 것으로 여겨진다 [<http://en.wikipedia.org/wiki/Bismuth>; Fowler, B.A. "Bismuth" in Friberg, L. Handbook on the Toxicology of Metals (2nd ed.). Elsevier Science Publishers. (1986), 117]. 그렇더라도, 비스무트는 주로 아시아에서 칩 브레이커로서 활동 제품에 들어갔다. 몇몇 특허들은 쾌삭성 단조 구리 합금에서 칩 브레이커로서 Bi의 효과를 기술하고 있다[US5167726; EP1790742].
- [0010] 대안적으로, 규소가 활동에서 칩 절단을 돋는 원소 첨가로서 제안되었지만, 덜-적합한 칩 형태, 공구에 대해 더 큰 마모 손상을 유발하는 자체-유탄 효과의 부재 및 상기 칩을 재활용하기 위한 관련된 어려움이 쾌삭성 Cu-계 합금을 위한 용이한 선택이 되지 못하게 한다. 더욱이, 저농도의 Fe를 함유하는 활동의 주조 동안Fe-Si 석출물의 위험은 피절삭성을 추가로 감소시킨다. 쾌삭성 활동의 Si-부재 함연 벼전보다 높은 강도 수준을 나타내는, 규소 함유 쾌삭성 활동이 오늘날 유용하며, 특히 그룹에 의해 큰 부분으로 포함된다[EP 1038981; EP1452613]. 피절삭성에 대한 이의 효과 외에도, 규소는 베타 풍부 면에 대해 알파와 알파+베타 사이의 상 경계를 이동하기 위하여 Cu-Zn 다이아그램에서 가장 강력한 영향을 미치며(Guillet Zn equivalent of 10; 참조: [L. Guillet and A. Portevin, Revue de Metallurgie Memoirs XVII, Paris, (1920), 561]), 강도, 내마모성 및 내식성을 대해 포지티브 영향을 미친다.
- [0011] 구리 합금에서 다른 공지된 대안적 Pb 대체물은 칩 브레이커로서 금속간 화합물 또는 입자의 형태로 작용하는 텔루륨, 칼슘 및 흑연의 첨가를 기본으로 한다[W02008/093974; W09113183]. 구리 텔루륨 합금(C14500)은 0.4 내지 0.7중량%의 Te를 함유하고, P 및 Ag는 소량 첨가되며, 나머지는 Cu이다. 이들은 만족스런 칩 절단 효과를 갖는 CuTe-금속간 화합물을 형성한다. 불행하게도, 합금은 취화를 유발하는 산화물을 형성하는 높은 민감성으로 인하여 합금을 제조하기에 용이하지 않다. 또한, 활동에서, Te은 적합하지 못한 특성을 야기할 뿐만 아니라, 약한 ZnTe 금속간 화합물을 형성한다. 흑연 함유 Cu-합금은 분무 주조 기술을 통한 높은 제조 경비로 인하여 값이 비싸다. Ca-함유 Cu-합금[W02008/093974], 특히 Cu-Ni-Zn 또는 Cu-Ni-Zn-Mn 합금에 대해 유용한 정보가 거의 없거나 아예 없다.
- 발명의 내용**
- [0012] 본 발명의 목적의 일부는, 심지어 칩 브레이커로서 납의 부재시 조차도, 쾌삭 작업에서 양호한 피절삭성 성능을 허용하는, 합금에 대한 새로운 미세구조의 디자인 해결책을 도입하는 것이다. 이는 한편으로는, 알파/베타 상(phase)의 이의 분배와 관련된 미세구조를 조절하고/하거나, 주요 합금 원소들 중 하나와 석출물을 형성하는 소수의 합금 원소를 첨가하여 해결할 수 있다. 이 작업에 예상되는 소수의 합금 원소는 Fe, Al, Ca, Sn, P 및 Si이다. 듀플렉스 구조, 또는 석출물이 단일상 구조에 비하여 칩 절단에 적합하다고 공지되어 있음에도 불구하고, 우리의 다중-경로 접근법은 Cu-Ni-Zn-Mn 합금의 합금 계열 뿐만 아니라, 적용 분야에 대해 새로운 것이다. 알파 모 결정립(mother grain)에서 베타 또는 베타' 상의 미세 침상 석출물(fine needle-like precipitate)에 대한 본 발명에서 처음 언급된 접근법은 개념적으로 새로우며, 이러한 합금 계열에 뿐만 아니라, 기본적으로 모든 Cu-Zn 합금에 적용될 수 있고, 이때 미세구조의 일부는 상 변형에 대해 준안정 상태로

존재한다. 과포화 용액의 석출을 사용하는 두 번째 접근법은 강도를 증가시키는 잘-공지된 공정이지만, 여기서 이러한 특정 합금 계열 및 특정 적용을 위해 두 작업: 경화 및 칩 절단을 이행함으로, 신규한 것으로 여겨질 수 있다. 마지막으로, 칩 브레이커로서 Ca의 첨가는 지금까지 본 발명에 언급되어 고려된 적용 분야 및 합금 계열과 조합된 기록을 발견하지 못했다.

[0013] 통상적으로, 단일상 금속에 있어서 공지된 4개의 상이한 경화 메카니즘이 있다: 석출 경화(precipitation hardening), 냉간 변형(cold deformation) 경화, 고용체 강화 및 결정립 크기 경화(grain size hardening)(Hall-Petch strengthening). 공업적으로 주로 처음 두 메카니즘이 중요하다. 석출 경화는 통상적으로 적절한 강도로 쌍을 이룬 높은 전기 전도도가 요구되는 저-합금 Cu-합금에 사용된다. 스피노이달(spinooidal) 분해는 과포화 고용체로부터 석출 경화의 특별한 변환으로서 간주될 수 있고, 주로 실질적인 양의 Sn 또는 Ti를 함유하는 합금으로 Cu-합금에서의 적용을 발견한다. 냉간 변형 경화는 통상적으로 합금의 유형과는 무관하게 로드, 프로파일(profile) 및 와이어 제품에서 강도를 증가시키는데 사용된다. 고용체 경화는 합금의 상이한 특성을 개선하기 위한 첨가 원소를 가하는 경우에 부작용으로서 간주될 수 있지만, 그 자체가 큰 관련은 없다. 마지막으로, 결정립 크기 경화는 공업적으로 그리고 기술적으로 조절하기 어려우며, 이의 경화 분포는 공업적 생산을 성취하기 어려운 크기인, 약 $10\mu\text{m}$ 미만인 결정립 크기에서만 입증된다.

[0014] 듀플렉스 강과 유사하게, 특정 범위의 Zn 함량을 갖는 황동 또는 니켈-은 합금은 강도가 증가하는 제5 모드를 나타내는 것 외에, 듀플렉스 알파(면심 입방형, fcc) 및 베타(체심 입방형, bcc) 구조를 나타내며, 또한 피질작성, 결정립 크기 안정성 및 고온 작업성에 유용하게 영향을 준다. 현재 시판중인 합연 Cu-Ni-Zn-Mn 합금은 Ni 함량이 5 내지 25중량%이고, Mn은 0 내지 7중량%이며, Zn은 25 내지 40중량%이고, 나머지 Cu 및 불순물은 통상적으로 < 1중량%의 범위이다. Guillet 법칙에 따르면[L. Guillet and A. Portevin, Revue de Metallurgie Memoirs XVII, Paris, (1920), 561], Mn은 상 다이아그램에서 0.5의 팩터(factor)로 베타 풍부 면에 대해 단지 약간의 영향을 나타내는 반면에, Ni는 알파-풍부 면에서 상 다이아그램을 유지하면서 -1.2의 팩터를 나타내므로써, 6중량%의 Mn 함량 및 12중량%의 Ni 함량으로 거의 밸런스를 이룬다. 따라서, 처음 짐작으로서, 복잡한 4성분계 Cu-Zn-Ni-Mn은 이러한 경우에 Cu-Zn 이중상 다이아그램으로서 처리될 수 있다. 그러나, 다성분 상 다이아그램에 대한 보다 정밀한 측정을 위해 하기 제시되는 바와 같이, 보다 개선된 열역학적 소프트웨어 도구가 필요하다. Ni 및 Mn 함량이 증가함에 따라, 강도는 증가한다. 냉간 인발 재료에 대한 통상적인 인장 강도 값은 700 내지 800MPa인 반면, 더 적은 경우에, 900MPa 이하의 값이 강력히 냉간 인발된 와이어에 대해 발견될 수 있지만, 그것은 통상적으로 연성을 잃어가며 생김으로써, 인장 신도는 ~ 1%로 제한된다.

[0015] 본 출원에서, 우리는 고강도 및 충분한 연성이 성취될 수 있도록 하는 방법으로 Cu-Ni-Zn-Mn 합금의 신규 계열로 이들 메카니즘을 조합하는 것을 목적으로 한다. 여기에, Zn, Al, Ca, Mn, Si, Ni, Sn, Fe 함량은 승온에서 충분히 높은 베타 함량을 갖도록 조절하고, 이는 이후에 냉간 변형성을 증가시키기 위한 열역학적 열처리에 이어서, 석출 경화 공정에 의해 감소시킬 수 있는데, 이때 한편으로, 베타 또는 베타'(정방변형 bcc 구조)의 미세한 석출물이 알파-모 결정립으로 핵생성되는 반면에, 금속간 석출물이 형성된다. 이로써 대개 Cu-Ni-Zn-Mn 합금에 도달되는 것보다 더 큰 인장 강도의 강한 증가를 수득하게 된다. 이들 고전적인 조성물들에서, 강도를 증가시키는 냉간 변형성과 잔류하는 연성 사이의 교환이 필요하다. 그러나 이때, 강화는 단지 부분적으로만 냉간 변형(전위 밀도 및 점 결합의 증가)으로부터 야기되지만, 그 외에도 석출 강화로부터 야기된다. 따라서, 최종 공정 단계에서, 단지 적절한 변형이 적용되어, 여전히 양호한 가소성을 갖는 훨씬 더 높은 강도값에 이르러야 한다. 하기의 본 발명의 상세한 설명은 상기 언급한 요점들을 보다 상세히 설명한다.

[0016] 부식 특성

[0017] 탈아연화(dezincification)는 Cu-Zn 합금에서 Zn의 용해로서 이해되며, Cu-합금에서 가장 심각한 부식 효과로서 간주될 수 있다. 보다 염밀하게, Zn은 표면층의 결정격자에서 "구멍(hole)"을 남기는 디-베이컨시(di-vacancy) 확산 공정에 의해 용해된다[참조: J. Y. Zou, D.H. Wang, W.C. Qiu, Electrochimica Acta, 43, (1997), 1733-1737]. 따라서, Zn 비함유 Cu-합금은 황동보다 우수한 내식성을 나타낸다. 유추해 보면, 알파 황동은 Zn-풍부 베타-황동보다 더욱 내식성이고, 탈아연 저항성이다. Cu-Ni-Zn 합금은 황동과 비교하여, 알파 황동과 유사한 내식성을 나타내지만, 더 높은 니켈 함량으로 인하여, 보다 양호한 변색 저항성 및 응력부식 파괴 저항성을 갖는다. Cu-Ni-Zn 합금에서 소량의 합금 원소의 부식 특성 및 영향에 대해 유용한 정보가 거의 없지만, 황동에 대해 공지된 효과로부터 외삽할 수 있다. 상이한 합금 원소가 문헌[참조: D.D. Davies, "A note on the dezincification of brass and the inhibiting effect of elemental additions", Copper Development

Association Inc., 260 Madison Avenue, New York, NY 10016, (1993), 7013-0009]에 요약된 바와 같이 황동에서 내식성을 개선하고 탈아연화를 지연하는 것으로 보고되었다. 비소, 인 또는 안티몬의 소량 첨가는 모든 알파-황동에서 개선된 내식성을 나타내는 것으로 공지되어 있다. 베타 상이 알파 결정립에 의해 완전히 싸인 듀플렉스 황동도 또한 탈아연화에 대한 저항성에 대해 유용한 효과를 나타낸다. Al-함유 알파 황동은 개선된 내식성을 나타내는 것(Admiralty 또는 Naval brasses)으로 익히 공지되어 있으며, 심지어 듀플렉스 황동에서 탈아연화는 2중량% 이하의 Al을 가하는 경우에 지연된다고 보고되었다. 황동의 탈아연화 및 부식에 대한 주석의 영향은 베타에서는 포지티브 효과를, 그러나 알파 결정립에서는 네가티브 효과를 갖기 때문에 더욱 애매모호하다. 그러나, Al 첨가와 함께, 1중량% 이하의 양인 Sn이 내식성 및 탈아연화 저항성을 개선한다고 보고되어 왔다. 규소는 황동의 알파 결정립에서 0.5중량% 근처로 존재하는, Si-풍부 석출물의 석출 수준 미만으로 가하는 경우에 포지티브 효과를 나타낸다. 이 수준의 규소보다 많으면, 부식 및 탈아연화는 철 첨가를 위해 수행하는 경우에 증가한다. 마지막으로, 납의 영향은 알파 황동에서는 포지티브 효과를 나타내지만, 단지 Pb-화합물만이 패시베이션(passivation) 층을 형성하는 반면에[참조: S. Kumar, T.S.N. Sankara Narayanan, A. Manimaran, M. Suresh Kumar, Mater. Chem. & Phys. 106, (2007), 134-141], 듀플렉스 황동에서는 환원 성능을 나타낸다.

[0018] 본 발명은 또한 부식 특성이 결정적으로 중요할 수 있는 적용을 위해, 특히 틈새 상태가 존재하는 용액에서 적용을 목적으로 한다. 이는, 예를 들면, 불과 주위의 웜 소켓 사이에 갭이 수 μ m 거리의 순으로 존재하고, 잉크는 일정하게 교반되지 않는(웜 텁의 저장 동안) 볼펜 텁의 경우이다. 수-계 젤-잉크에서, 이는 국소적으로 잉크의 pH를 저하시키고, 국소 내식 공격을 유발할 수 있다. 따라서, 부식을 감소시키기 위한 원소의 바른 선택 및 적절한 미세구조가 웜 텁의 수명에 유해하다.

[0019] 보다 일반적으로, 본 발명은 또한 경미하고 중간 활성 용액의 탈아연화 및 부식 저항을 스테인레스 강에 통상적인 수준으로 증가시키는 것을 목적으로 하며, 고강도, 양호한 내식성 및 개선된 피질삭성의 조합이 재료 선택을 위해 주요 파라미터들인 적용에서 이들을 대체하는 것이 목적이다.

[0020] 본 발명은, 예를 들면, 웜 텁 및 감소된 텁 칫수의 필기 삽입물을 위한 저장소의 제조와 같이 강력한 쾌삭 작업이 필요한 경우의 적용에 적합한 우수한 기계적 특성 및 우수한 피질삭성을 갖는 경화성 고강도 Cu-Zn-Ni-Mn-계 합금을 시효(age)시키는 것에 관한 것이다. 그러나, 적용 범위는 필기구의 제조를 벗어나며, 일반적으로 힘든 쾌삭 작업이 요구되는 모든 적용으로 확장된다. 본 발명의 합금의 조성은 다음과 같다:

[0021] Cu: 42 내지 48중량%

[0022] Zn: 34 내지 40중량%

[0023] Ni: 9 내지 14중량%

[0024] Mn: 4 내지 7중량%

[0025] Pb: 0 내지 2.0중량%

[0026] Al: 0 내지 1중량%

[0027] Sn: 0 내지 2중량%

[0028] Fe: 0 내지 0.5중량%

[0029] Si: 0 내지 1.0중량%

[0030] Ca: 0 내지 1.5중량%

[0031] As: 0 내지 0.15중량%

[0032] P: 0 내지 0.3중량%

[0033] 본 발명의 합금은, 예를 들면, 필기 적용에 필요한 바와 같은 쾌삭 작업에 적합한 무연 피질삭성 Cu-Ni-Zn-Mn 합금에 대한 현행 요구를 만족시키는 것을 목적으로 한다. 또한, 본 발명의 합금은 후속 작업 또는 안전역에 필요한 고강도와 충분한 연성의 매력적인 조합을 나타낸다. 유동 응력이 웜 텁 및 다른 쾌삭 적용에 사용되는 통상적인 스테인레스 강의 것에 견줄 만한 값에 이르면서, 충분한 냉간-성형성이 종종 추가의 벤딩 작업 또는 다른 냉간-변형 단계(예: 텁 소켓 위로 웜볼의 삽입)를 수행하기 위하여 여전히 요구된다. 그러나, 스테인레스 강과 대조적으로, 이러한 합금 계열의 피질삭성은 석출 경화된 상으로 인해 우수하다. P, Si, Al 및 Sn의 소량의 첨가 뿐만 아니라, 비소의 첨가는 내식성에 유용한 영향을 미친다.

[0034]

본원에 기술된 구리 합금은 웬 텁 및 또한 pph(parts per hour)의 보다 높은 생산 속도를 혜용하는 다른 적용에 사용된 스테인레스 강의 것보다 우수한 괴절삭성 성능(보다 용이한 침 핸들링, 덜한 공구 소비)을 나타낸다. 특별한 저온 열처리에 적용시키는 경우에, 합금은 독특한 미세구조를 가지며, 이는 심지어 납의 부재하에서도, 웬 텁에 사용된 통상적인 스테인레스 강의 것보다 우수한 양호한 괴절삭성 성능을 유도한다. 합금은 유해한 원소가 없는 환경친화적이고, 무연의 쾌삭성 Cu-Ni-Zn-Mn 합금이다.

도면의 간단한 설명

[0035]

본 발명은 실시예에 의해 제시되고 도면에 의해 예시된 양태의 설명을 참조로 보다 잘 이해하게 될 것이다.

도 1은 합금 N° 1의 350°C(도 1a) 및 450°C(도 1b)에서 열처리된 샘플들의 광학현미경 상들을 나타내고;

도 2는 Citizen 롱 터닝기(long turning machine)에 의해 제조된 합금 N° 1의 보다 긴 스크류-형 칩의 광학상을 나타내며;

도 3은 합금 N° 3의 생주물(as-cast) 구조(도 3a) 및 냉간 변형 어닐링된(450°C)(도 3b) 광학현미경 상을 나타내고;

도 4는 합금 N° 3의 슈도-이중상 다이아그램(도 4a) 및 특정 조성에 대한 상분율 다이아그램(도 4b)을 나타내며;

도 5는 합금 N° 3의 두 가지의 유형의 합금에 대해 제시된 스크류-유형 및 컬 유형 칩을 나타내고;

도 6은 450°C에서 어닐링된 조성물 A를 갖는 합금 N°3(도 6a 및 6b) 및 합금 N°:1(도 6c 및 6d)에 대한 100Hz에서 수행되는 마이크론 멀티스타(Mikron Multistar)에 의한 절삭 시험을 나타내며, 함연 합금 N°:1의 칩 길이는 합금 N°3의 것보다 더 작고;

도 7은 합금 N° 5의 압출 미세구조(도 7a) 및 650°C에서 냉간 변형 및 어닐링의 2회 사이클 후(도 7b); 합금 N° 5의 540°C에 이은, 350°C(도 7c) 및 400°C(도 7d) 저온 열처리로 열처리된 합금을 나타내며;

도 8은 540°C에서 어닐링된 다음, 400°C에서 제2 어닐링 공정에 의한 샘플의 광학현미경 상(도 8a); 베타 상 매트릭스에서 및 알파 결정립에 대한 경계에서 NiSn 석출물을 갖는 합금의 2차 전자현미경 상(도 8b)을 나타내며, 이 둘 모두는 합금 N°:6의 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0036]

본 발명은 일반적으로 단조 Cu-Ni-Zn(니켈-은) 합금, 보다 특히는 일반적으로 절삭 작업이 실질적인 영역에서 주로 사용하기 위한 Cu-Ni-Zn-Mn 합금에 관한 것이다. 본 발명은 또한 다른 적용 분야에 대한 제한없이, 쾌삭 작업이 상당히 관여되는 영역의 적용, 예를 들면, 필기구, 안경 프레임, 의료용 툴(medical tool), 전기 컨넥터, 잠금장치, 미세공구, 패스너(fastener) 및 자동차 산업용 베어링에 특히 적합한 함연, 무연(leadless) 또는 무연(lead-free) 쾌삭성 Cu-Ni-Zn-Mn 합금에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 우수한 쾌삭성과 합해진 고강도 및 충분한 연성이 납의 존재 또는 부재하에 필요한 다양한 적용에서 연강 제품을 대체하는 것을 목적으로 한다.

[0037]

본 발명은 상기 언급한 다양한 적용 분야 중에 텁 재료가 잉크 및 볼 재료와 직접 접촉되는, 필기구에 대해 특별히 집중된다. 오늘날, 수많은 볼 재료, 예를 들면, 상이한 결합재(Co, Co+Ni+Cr), 상이한 유형의 강철 및 상이한 유형의 세라믹 볼을 갖는 다양한 유형의 텁스텐 카바이드 초경합금(hard-metal ball)이 시판 중인 반면에, 잉크 형태는 주로 겔-계 잉크와 오일-계 잉크에서, 덜한 정도로 다른 액체를 기본으로 하는 잉크로 분리될 수 있다. 본 발명에 존재하는 Cu-Ni-Zn-Mn 합금 계열은 볼 또는 잉크 재료의 모든 가능한 조합과 합해질 수 있다.

[0038]

본 발명의 목적은 특별한 열역학적 처리 및 최적화된 합금 조성 덕분에 단조 스테인레스 강 합금의 것과 견줄만한 기계적 특성에 도달된 신규한 고강도 Cu-Ni-Zn-Mn 합금 계열을 제공하는 것이다. 함연 변화는 우수한 괴절삭성을 나타내므로, 다른 적용 분야의 제한없이, 고강도, 양호한 연성 및 우수한 괴절삭성이 매우 중요한 모든 적용, 즉 필기구, 안경 프레임, 열쇠, 시계 산업에서의 응용, 피팅 및 다른 미세 공구제작 및 쾌삭 적용을 위한

유망한 후보들이다. 무연 변화는 한편으로 이들의 듀플렉스 알파 베타 구조에 의해, 다른 한편으로 석출물에 의해 납득되며, 이 둘 모두는 미처리된 Pb-미함유 Cu-Ni-Zn-Mn 합금에 대해 피질삭성의 상당한 개선을 일으킨다. 또한, 무연 변화는 임의의 사용자가 인간 및/또는 환경에 유해할 수 있는, 비친화적 양의 원소를 함유하지 않는다.

[0039] 본 발명은 구리, 아연, 니켈, 망간 및 다른 원소를 기본으로 하는 7개의 상이한 Cu-Ni-Zn-Mn 합금을 제공함으로써 실현된다. 본 발명 및 승인된 특허 그룹 EP1608789B1에 제시된 합금의 조성은 특별한 적용을 위해 최적화되며, 이때 제조 경비 외에, 합금의 외관이 기계적 특성, 피질삭성 및 부식 특성만큼 중요하다. 와이어, 스트립, 로드, 휴브 및 다양한 프로파일과 사각형 조형물(shape)과 같은 상이한 칫수 및 기하학적 형태가 이를 합금으로부터 제조될 수 있다. 특히, 필기구용 펜 텁과 같은 와이어 인발 제품이 다뤄지며, 이는 열간 변형 공정 후에, 통상적으로 연속적인 냉간 인발 및 열처리 단계에서 최종 직경으로 인취된다. 이와 관련하여, 합금의 Mn 함량은 4 내지 7중량%의 범위로 제한된다. 더 높은 수준의 Mn은 냉간-형성 동안 네가티브 효과를 나타내는 반면에, 더 낮은 Mn 함량은 불꽃 분해의 위험을 증가시키고, 또한 온간 압출 공정 동안 베타 함량을 저하시킨다. Ni의 높은 비용 이외에, 더 높은 Ni 함량(> 14중량%)은 심지어 승온에서도 전적으로 단일상 합금쪽으로 상 다이아그램을 만든다. 더 낮은 Ni 함량(< 9.0중량%)은 은색이 점차 황색의 것으로 변하여, 알파와 베타 상 사이에 멜런스를 유지하기 위하여 Cu 함량이 증가되어야 하는 위험을 갖게 된다. 강철을 대체해야 하는 목적이 있는 경우에, Cu-Ni-Zn-Mn 합금의 은색 외관이 대단히 중요하다. Zn 함량은 0 내지 대략 50% ± 10%의 미세구조(베타 함량 분율)를 변화시킬 수 있는 범위로 선택된다. > 40중량%의 Zn 함량은 냉간 인발에 적합한 매우 높은 양의 베타를 나타내는 반면에, 34중량%보다 낮은 함량은 고온압출 공정을 어렵게 만든다. Pb 함량은 우수한 피질삭성에 양호함을 보장하기 위하여 최소 수준으로 유지한다. 구리 합금은 종종 얇은 황색 톤의 색조를 갖는 Cu-Ni-Zn-Mn 합금에 통상적인 희색 또는 은색/외관이다.

[0040] 본 발명에 제시된 합금의 경우에, 열역학적 모델 접근법은 황동에 사용된 질레트(Gillet)의 경험의 법칙(rule of thumb)으로 가능할 수 있는 것보다 상장(phase field) 및 상장에 대한 원소 합금의 영향에 대해 보다 양호한 추정을 하기 위하여 적용되어 왔다[참조: J. Agren, F. H. Hayes, L. Hoglund, U. R. Kattner, B. Legendre, R. Schmid-Fetzer: Applications of Computational Thermodynamics. Z. Metallkunde 93, (2002), 128-142]. 이는 확실히 통상적인 합금 디자인 접근법보다 더 개선된 접근법이고, 온도의 함수로서 각 상의 안정성을 평가하는 미세한 도구로 설명되어 왔다.

[0041] 하기 기술되는 대부분의 합금의 피질삭성은 Citizen 롱 터닝 선반 및 마이크론 멀티스타 터닝기에 대해 측정하였다. 하기의 기기 파라미터가 사용되었다(참조 표 1).

제1 합금:

[0043] 제1 합금은 승인된 특허출원 EP1608789를 기준으로 하며, 42 내지 48중량% Cu, 34 내지 40중량% Zn, 9 내지 14 중량% Ni, 4 내지 7중량% Mn, ≤ 0.5중량% Fe, ≤ 0.03중량% P 및 ≤ 2.0중량% Pb로 이루어진다.

[0044] 상기 언급한 승인된 특허들은 특별한 열적 열처리 덕분에, 승온에서 안정한 알파-베타 구조를 가짐으로써 열간 변형 공정에 적합한 합금이 630 내지 720°C의 온도에서 어닐링시키는 경우에 순수한 알파 합금으로 개질되어, 단일상 구조로 인한 개선된 냉간 성형성 및 보다 양호한 내식성을 생성한다는 생각을 기초로 한다. 주요 원소의 관련된 화학적 변화는 듀플렉스로부터 단일상 알파 합금으로의 상기 미세구조 전환(transformation)을 보장하기 위하여 균형을 이룬다. 황동에서 Zn 평형을 위한 질레트의 경험의 법칙에 따라, Mn은 변화에 대해 거의 무감한 반면에, Ni은 알파 안정화 효과를 보여준다. 다성분 시스템에서 우리의 열역학적 계산들은 Fe와 같은 소량 원소의 경우 0.5중량% 함량이 곡선의 경사를 변화시키지 않으면서, 합금의 베타 상 분율을 약 ~5 내지 10% 까지 증가시키는 반면에, 약 400°C의 중간 온도에서, Fe은 알파/베타 매트릭스에서 감마 상의 공존(< 5% 용적 분율)을 유발함을 보여준다. 내식성을 증가시키기 위하여 인을 첨가한다.

표 1

본 발명에 포함된 합금을 위해 사용되는 절삭 시험 파라미터

Citizen

파라미터	I	II	III
터닝 속도 [1/min]	~4'000	~8'000	~10'000
세로 깊이 [mm]	0.01	0.02	0.02
페이싱(facing) 깊이[mm]	0.01	0.01	0.01
보간[mm]	0.001	0.001	0.001
절단 속도 [m/min]	25	40	50
마이크론 멀티스타(Mikron Multistar)			
주파수[Hz]	85	95	100
터닝 속도 [1/min]	~16'000	~18'000	~19'000
ppm(parts per minute)	120	140	120
공급	적절함	높음	낮고-적절함
			적절함
			낮고-적절함
			낮음

[0045]

[0046] 본원에 제시된 제1 발명은 상기 언급한 승인 특허, 즉 EP1608789에 사용된 공정 파라미터에 대해 개발되었고, 이는 단일상 알파 Cu-Ni-Zn-Mn 합금을 형성할 수 있도록 한다. 이의 주요 목적은 펜 텁 적용에 적합한 합금을 개발하는 것으로, 이때 내식성이 듀플렉스 상 Cu-Ni-Zn-Mn 합금에 대해 우수하다. 이는 갈바니 부식으로 국소화된 미세구조 결정 틈새 상태를 유도할 수 있는 미세구조 상태를 허용하지 않는 오로지 단일상 상태로만 보장될 수 있다.

[0047]

특히 그룹 EP1608789에서 개발된 상기 언급한 합금에 비하여, 본 발명에 제시된 합금은 또한 300 내지 450°C의 저온에서 열처리(하기에서 "저온 열처리"라 또한 부름)하여 베타 및/또는 베타' 석출물의 미세한 석출을 허용한다. 이러한 석출물은 침상 모풀로지를 나타내며, fcc 모 결정립의 주요 결정학적 축을 따라 배향된다. 도 1a 및 1b는 각각 베타' 및 베타의 미세한 석출을 갖는 저온 열처리된 합금에 의한 현미경 사진을 나타낸다. 베타와 베타' 사이의 상 경계(이의 정방변형 변화)는 400 내지 450°C 사이에 놓임을 주지한다. 보다 특히, 도 1a 및 1b는 합금 N° 1의 350°C(a) 및 450°C(b)에서 열처리된 샘플을 나타낸다.

[0048]

[0048] 저온 열처리의 개념은 통상, 시효경화될 수 있는, 즉 과포화 고용체가 소량의 원소 첨가와 함께 존재하는 Cu-합금에 적용됨을 언급해야 한다. 이때 한편으론, 석출을 위한 화학적 구동력이 아닌, 베타와 베타' 상 사이의 에너지 차가 사용된다. 이는 종종 마르텐사이트 전환이 합금의 강도 증가를 일으키는 강철에 적용된다. 본 발명에서, 이러한 개념이 채택됨으로써, 전환은 가소성 변형을 유도할 수 없다.

[0049]

정밀한 온도 범위의 열처리를 확인하기 위하여, 특별한 열역학적 소프트웨어 도구가 적용되었고, 이는 온도 및 화학적 조성의 함수로서 다성분 시스템에서 상 안정성 장을 계산할 수 있도록 한다[참조: J. Agren, F. H. Hayes, L. Hoglund, U.R. Kattner, B. Legendre, R. Schmid-Fetzer: Applications of Computational Thermodynamics. Z. Metallkunde 93, (2002), 128-142].

[0050]

[0050] 상기 합금은 저온 열처리시키지 않은 동일한 합금에 비하여, 850 내지 950MPa의 개선된 경도 및 인장 강도를 유발하고, 2 내지 10%의 신도 수준으로 남아 있다(참조 표 2). 심지어 더 높은 강도 및 연성을 무연 합금에 대해 수행된 것과 같이 추가로 열역학적 처리의 최적화에 의해 도달될 수도 있다(추가로 아래 참조).

[0051]

상기 합금의 괴질삭성은 더 높은 강도, 납 입자들의 균일한 분배(partition) 및 미세한 베타 석출물들로 인하여, 우수한 괴질삭성(CuZn39Pb3 = 100%에 대해 > ~90%)을 나타내고, 이는 펜 텁 적용시 합금을 스테인레스 강을 대체할 관심있는 후보로 만든다. 대부분 침은 특히 마이크론 멀티스타로 절삭하는 경우에 매우 짧았다(< 1mm 길이)(표 1에 제시된 모든 조건에서). 그러나, 스크류-형상 침이 또한 유용하다.

[0052]

도 2는 Citizen 롱 터닝기에 의해 생성된 합금 N° 1의 보다 긴 스크류-형 침의 광학적상을 나타낸다.

제2 합금

[0053] 본 발명의 제2 합금은 처음 언급된 합금과 매우 유사한 화학적 조성을 갖지만, 비소를 포함한다, 즉 42 내지 48 중량% Cu, 34 내지 40중량% Zn, 9 내지 14중량% Ni, 4 내지 7중량% Mn, ≤ 0.5중량% Fe, ≤ 0.03중량% P, ≤ 2.0중량% Pb 및 0.01 내지 0.15중량% As이다.

[0054] 본 발명에 제시된 제2 발명은 상기 언급한 허여된 특허, 즉 EP1608789에 사용된 공정 파라미터에 대해 개발되었고, 이는 단일상 알파 Cu-Ni-Zn-Mn 합금을 형성할 수 있도록 한다.

[0055] 비소 외에, 화학 변화에 대한 동일한 영향이 상기 제시된 제1 합금에서와 같이 본 발명의 합금에 존재한다.

[0056] 본 발명에 대한 배경기술로 언급된 바와 같이, As는 부식 억제제로서 황동에서 사용되며, 이는 알파 황동에서 이의 빠른 확산으로 인하여, 디-베이컨시로 이동하고, 표면층의 부식을 추가로 억제한다[J. Y. Zou, D.H. Wang, W.C. Qiu, *Electrochimica Acta*, 43, (1997), 1733-1737]. 본 발명에 제시된 Cu-Ni-Zn-Mn 합금에서, As의 존재는 또한 내식성을 개선하며, 이는 < 1중량% NaCl을 함유하는 수용액 및 수-계 잉크에서, As의 첨가 없이 합금에 비하여 증가된 부식 잠재력 및 보다 낮은 부식속도를 나타낸다. 이는 결국 소수의 이온이 잉크에 용해될 때, 잉크에 대해 포지티브 효과를 또한 가지며, 이는 이들의 성능을 저하시킬 수 있다.

표 2

재결정화를 위한 정상적인 어닐링 온도에 비하여 1, 5, 10 및 24시간
동안 350 및 400°C에서 어닐링된 샘플에 대한 비커스 경도 시험

어닐링 온도 [°C]	비커스 경도 [Hv5]				
	6h	1h	5h	10h	24h
초기 (650)	240				
	239				
350		249	265	272	265
350		253	260	268	265
400		244	253	239	232
400		241	254	239	234
인장시험					
	황복강도	최대 인장강도	총 신도		
				[MPa]	[%]
650°C, 2h ; Ø 2.3 mm	177	453	47		
450°C, 6h ; Ø 2.3 mm	537	730	14		
350°C, 6h ; Ø 2.3 mm	738	815	7.3		
450°C, 6h ; Ø 1.6 mm	663-681	858-877	7.9		
450°C, 6h + 350°C, 6h ; Ø 1.6 mm	734	941	4		

[0057]

낮은 수준의 As 첨가는 합금의 미세구조 외관에서 어떠한 차이도 나타내지 않으며, As가 없는 버전(제1 합금)과 동일한 기계적 특성 및 피질삭성 성능을 나타낸다.

제3 합금

[0058] 본 발명의 제3 합금은 무연이고, 하기의 화학 조성을 함유한다: 45 내지 48중량% Cu, 37 내지 40중량% Zn, 9 내지 14중량% Ni, 4 내지 7중량% Mn, ≤ 0.5중량% Fe, ≤ 0.03중량% P, ≤ 0.15중량% As 및 ≤ 0.1중량% Pb.

[0059] 본 합금 발명의 한 목적은 미세구조의 베타 함량을 터닝 작업에 적합한 양호한 피질삭성을 나타내는 수준으로 증가시키는 것이다. 이는 본 발명의 제1 및 제2 합금의 합금 조성에 비하여 증가된 Zn 함량에 의해 실현된다. 도 3a는 듀플렉스 상 합금의 압출된 미세구조를 나타낸다.

[0063] 이러한 합금에 대한 본 발명의 두 번째 목적은 와이어 냉간 변형 동안 저온 열처리 단계에 의해 합금의 기계적 특성을 증가시키는 것이다. 도 3b는 이러한 냉간 변형되고 어닐링된 미세구조의 미세구조를 나타내며, 이때 450°C의 열처리가 적용되었다.

[0064] 37.5% 미만의 Zn 함량은 열간 압출(~800°C) 동안 베타의 양을 0%에 근접한 용적 분율로 감소시키는 반면에, > 39%의 Zn 함량에 있어서는, 베타 상 분율이 이 온도에서 약 30%에 이른다. 그러나, 저온 어닐링에서, 이의 함량은 거의 50%로 증가됨으로써, 재료를 강력히 냉간 변형시키는 능력을 감소시킨다. 동일한 Cu:Zn 비에서 Mn 함량의 증가 및 Ni 함량의 감소는 고온압출에 적합한 고온에서 베타 상의 안정성을 증가시키고, 이는 중간 어닐링 온도(~600°C)에서 역전될 수 있다. 보다 특히, 생주물 구조의 광학현미경 상이 도 3a에 제시되어 있으며, 냉간 변형 어닐링(450°C)은 합금 N° 3에 대해 도 3b에 제시되어 있다.

[0065] 상기 언급한 제1 합금의 발명에서 기술한 바와 같이, 동일한 저온 열처리가 적용되었다. 도 4a 및 4b에 제시된 열역학적 계산에 따르면, 면심 입방형(fcc) 구조(알파)를 먼저 고형화시킨 다음, 체심 입방형 상(베타)이 된다. 약 420°C에서, 베타 상은 부분적으로 베타 프라임 상(b')으로 전환되고, 이는 저온 열처리의 미세구조 관찰에 따른다(참조 도 1 및 도 3b). 도 4에 제시된 상 MnNi는 너무 낮은 반응 속도론으로 인해, 미세구조에서 입증될 수 없었다. 저온에서 열역학적으로 안정하지만, 나타나지 않은 낮은 반응 속도론으로 인한 낮은 용적 분율 상에 대한 경우와 동일하다. 보다 특히, 도 4a 및 4b는 합금 N° 3의 슈도-이중상 다이아그램(a) 및 특정 조성에 대한 상분율 다이아그램(b)을 나타낸다.

[0066] 상기 미세구조는 38 및 39중량%의 Zn 함량에 의해 성취되었다. 보다 낮은 Zn 함량은 베타 상의 양을 상당히 저하시키는 반면에, 40중량%보다 많은 Zn은 알파 결정립의 너무 낮은 밀도를 보여주고 있다.

[0067] 이러한 합금의 기계적 강도는 850 내지 1050 MPa의 값에 이르고, 인장 신도는 2 내지 20%이다. 양호한 인장 신도와 합해진 이렇게 높은 강도값은 지금까지 본 발명자들의 지식에 보고되지 않았다. 강도와 연성의 최적의 조합을 성취하는 한 주요 키 성분은 중요한 냉간 변형 후 저온 열처리의 2회 사이클을 수행하는 것이다. 이 사이클력 열처리는 전위 밀도 감소의 희생으로, 최대 구동력이 미세한 베타 침상을 석출할 수 있도록 하며, 이는 추가의 냉간 변형을 허용한다. 한편, 알파 결정립의 재결정화 및 결정립 성장이 최소로 유지됨으로써, 연화(softening) 효과를 피하게 된다.

표 3

합금 N° 3에 대한 인장 시험 데이터

조건	인장시험		
	항복강도	최대 인장강도	총 신도
	[MPa]	[%]	
조성물 A; 450°C, 6h ; Ø 2.3 mm	640	815	19
조성물 A; 450°C, 6h ; + 350°C, 2h ; Ø 2.3 mm	809	904	18.9
조성물 A ; 450°C, 6h ; Ø 1.6 mm	687-702	891-898	12
조성물 A; 450°C, 6h + 350°C, 2h ; Ø 1.6 mm	724-809	848-904	8-19
조성물 B ; 350°C, 6h ; Ø 1.6 mm	815-835	1020-1040	1
조성물 B ; 450°C, 6h + 350°C, 2h ; Ø 1.6 mm	895-929	1000-1016	2-4

[0068]

[0069] 도 5는 합금 N° 3의 두 형태의 합금에 대해 제시된 스크류-형태 및 컬 형태의 칩을 나타낸 것이다.

[0070] 미세구조에서 연질 및 경질 상의 균일한 분산으로 인해, 양호한 피절삭성(CuZn39Pb3 = 100%에 대해 > 70%)에 도

달된다. 칩 길이는 합금에서보다 상당히 더 길지만, 절삭 성능에 상당히 영향을 미치지 못한다. 표면 품질은 합금 N°: 1의 표면에 비하여 상당히 더 양호함을 주지한다(참조 도 6).

[0071] 도 6a 내지 6d는 450°C에서 어닐링된 조성물 A를 갖는 합금 N°3(도 6a 및 6b) 및 합금 N°:1(도 6c 및 6d)에 대한 100Hz에서 수행되는 마이크론 멀티스타에 의한 절삭 시험을 나타낸다. 합연 합금 N°:1의 칩 길이는 합금 N°3의 것보다 더 작다.

제4 합금

[0073] 본 발명의 제4 합금도 또한 무연이며, 하기의 화학 조성을 함유한다: 45 내지 48중량% Cu, 36 내지 40중량% Zn, 9 내지 14중량% Ni, 4 내지 7중량% Mn, ≤ 0.5중량% Fe, ≤ 1.5중량% Ca, ≤ 1.0중량% Si, ≤ 1.0중량% Al, ≤ 0.03중량% P, ≤ 0.15중량% As 및 ≤ 0.1중량% Pb.

[0074] 본 합금의 주요 포커스는 Cu, Si, Al 및 Fe과의 석출물을 형성하는 경우에 칩 브레이커로서 그것이 작용하도록 재료에 Ca를 도입시키는 것이었다. Fe, Al 및 Si의 부재하에, Ca의 첨가는 특허출원 WO2008/093974에 기술되었던 것과 같이 Cu와의 석출물을 형성한다. 다른 합금 원소 Si, Al 또는 Fe 중 적어도 하나가 이 합금의 피절삭성을 추가로 개선한다.

[0075] 이 형태의 합금 사용시 주요 어려움은 그것이 산소와 강력히 반응할 때 Ca의 산화를 피하게 된다. 이는 불활성 대기에서 Ca과 Zn의 예비-합금에 의해 피할 수 있다. Cu-Mn의 예비-합금과의 후속 합금으로, 상기 언급한 Fe, Si, Al의 양을 포함한다.

제5 합금

[0077] 본 발명의 제5 합금은 무연일 수 있으며, 하기의 화학 조성을 갖는다: 43.5 내지 48중량% Cu, 36 내지 40중량% Zn, 9 내지 12중량% Ni, 5 내지 7중량% Mn, ≤ 1.0중량% Al, ≤ 0.5중량% Sn, ≤ 0.5중량% Fe, ≤ 0.03중량% P, ≤ 0.15중량% As 및 ≤ 2.0중량% Pb.

[0078] 본 합금의 주요 포커스는 한편으론 시효경화될 수 있는, 즉 과포화 고용체 매트릭스로부터 2차 석출물을 형성하고, 다른 한편으론 고온 및 냉간 변형에 적합한, 즉 베타 구조에 풍부한 듀플렉스로부터 베타 상 분율이 적은 듀플렉스 구조로 전환될 수 있는 상기 언급한 무연 Cu-Ni-Zn-Mn 합금(N° 3)의 변화를 생성하는 것이었다. 이는 Fe, Al 및 Sn의 첨가를 포함함으로써 실현되었다.

[0079] 기술적으로, 그리고 경제적으로 말하자면, 압출 동안 합금에서 높은 베타 상 분율은 압출력 및 온도를 저하시킬 수 있기 때문에 유용하다. 그러나, 후속되는 냉간 인발 단계는 높은 용적 분율의 알파 결정립을 요하며, 이는 화학이 최적화된다면, 정밀한 열처리 단계에 의해 성취될 수 있다. 이러한 금속공학적으로 어려운 작업은 Al 및 Sn의 첨가에 의해 만족스럽게 수행하였다.

[0080] 압출 미세구조는 매우 미세한 재결정화 2-상 구조를 나타내며, 결정립은 20mm보다 훨씬 미만이다(도 7a). Al은 이러한 측면에서 효과적인 결정립 성장 억제제로서 작용한다. 600°C보다 높은 후속 열처리는 일부 결정립 성장을 나타낸다. 저온 열처리는 비커스 경도값이 > 250HV로, 350°C에서 피크 경화를 나타낸다(참조 표 4 및 도 7).

[0081] 도 7a 내지 7d는 합금 N° 5의 압출된 미세구조(도 7a) 및 650°C에서 냉간 변형 및 어닐링의 2회 사이클 후(도 7b)를 나타낸다. 합금 N° 5의 540°C에 이은, 350°C(도 7c) 및 400°C(도 7d) 저온 열처리로 합금을 열처리한다.

[0082] 어닐링(~600 내지 700°C) 및 냉간 변형 처리의 사이클은 베타 용적 분율의 함량이 ~50%까지 증가된 미세구조의 변화를 유발함으로써, 알파 결정립은 베타 결정립에 의해 둘러싸인 매트릭스를 형성한다. < 450°C의 저온에서 연속적으로 어닐링시키는 경우에, 침상 형태인 미세한 석출물을 핵생성한다(도 7c 및 도 7d).

[0083] 열역학적 시뮬레이션에 따라, Ni-알루미나이드는 고체화 곡선에 이른 직후에 형성되며, 약 0.02%의 일정한 수준을 유지함으로써, 앞서 언급한 바와 같이 강한 결정립 성장 억제제로서 작용한다. 또한, Al은 베타 분율의 변화에 강한 영향을 미쳐, 보다 높고 낮은 온도쪽으로 증가되는 600°C 부근에서 최소값에 이르게 된다.

[0084] 합금의 인장 특성은 850 내지 900MPa 범위의 값을 나타내며, 신도는 2 내지 12%이다(참조 표 4).

[0085] 제6 합금

[0086] 본 발명의 제6 합금도 또한 시효경화되고, 하기의 화학 조성을 갖는다: 43.5 내지 48중량% Cu, 36 내지 40중량% Zn, 9 내지 12중량% Ni, 5 내지 7중량% Mn, ≤ 1.0중량% Al, ≤ 2.0중량% Sn, ≤ 0.5중량% Fe, Si ≤ 0.2중량%, ≤ 0.03중량% P, ≤ 0.15중량% As 및 ≤ 2중량% Pb.

[0087] 본 합금의 주요 포커스는 시스템에서 Sn의 영향을 평가하는 것으로, 이는 NiSn 상의 석출을 야기하기 위하여 첨가되었다.

[0088] Sn 함량의 증가와 함께 베타 분율의 강한 증가가 관찰되었고, 이는 매우 낮은 압출 온도를 허용하여, 높은 용적 분율의 베타상을 생성한다. 실험실 열처리 및 인발 시험은 이러한 용적 분율이 후속되는 양호한 냉간 성형성을 허용하도록 상당히 감소될 수 있음을 보여주었다.

표 4

합금 N° 5의 기계적 시험 결과

다양한 조합의 열처리에 대한 비커스 경도 측정					
500 / 4h	540 / 4h	560 / 4h	580 / 4h	600 / 4h	640 / 4h
175	171	171	157	157	146
500 / 4h	540 / 4h	560 / 4h	580 / 4h	600 / 4h	640 / 4h
300 / 8h	300 / 8h	300 / 8h	300 / 8h	300 / 8h	300 / 8h
232	232	227	227	241	234
500 / 4h	540 / 4h	560 / 4h	580 / 4h	600 / 4h	640 / 4h
350 / 8h	350 / 8h	350 / 8h	350 / 8h	350 / 8h	350 / 8h
252	244	237	206	221	234
500 / 4h	540 / 4h	560 / 4h	580 / 4h	600 / 4h	640 / 4h
400 / 8h	400 / 8h	400 / 8h	400 / 8h	400 / 8h	400 / 8h
223	206	221	214	225	212
인장시험:					
냉간작업 감소	어닐링 온도	어닐링 시간	항복강도	최대 인장강도	총 신도
[%]	[°C]	[h]	[MPa]	[MPa]	[%]
46	650	6	284	581	32.9
42.3	650	2	435	686	27.3
37.5	500	5	693	871	11.7
6	350	6	692	899	2.4

[0089]

[0090] 저온 시효경화 시험은 ~350°C에서 최대 경화를 보여주었다. 도 8에 제시된 주사전자현미경(SEM) 상은 400°C에서 열처리된 과시효 상태의 재료를 나타내며, 이때 NiSn 석출물은 베타상의 흰색 점으로서 알아볼 수 있고, 상 경계에 대해 국소화된다.

[0091]

도 8a 및 8b는 540°C에서 어닐링된 다음, 400°C에서 2차 어닐링 공정을 한 샘플의 광학현미경 상(도 8a)이고; 베타상 매트릭스에서 그리고 알파 결정립에 대한 경계에서 NiSn 석출물과 합금의 2차 전자현미경 상(도 8b)을 나타내며, 이 둘 모두는 합금 N°: 6이다.

[0092]

비커스 경도 측정으로 350°C에서 시효경화 동안 230 내지 240HV의 경도를 나타낸 반면에, 합금 N°: 5에 대해 표 4에 제시된 값과 견줄만한 220 내지 230HV의 값은 300 및 400°C에서 열처리 동안 측정되었다.

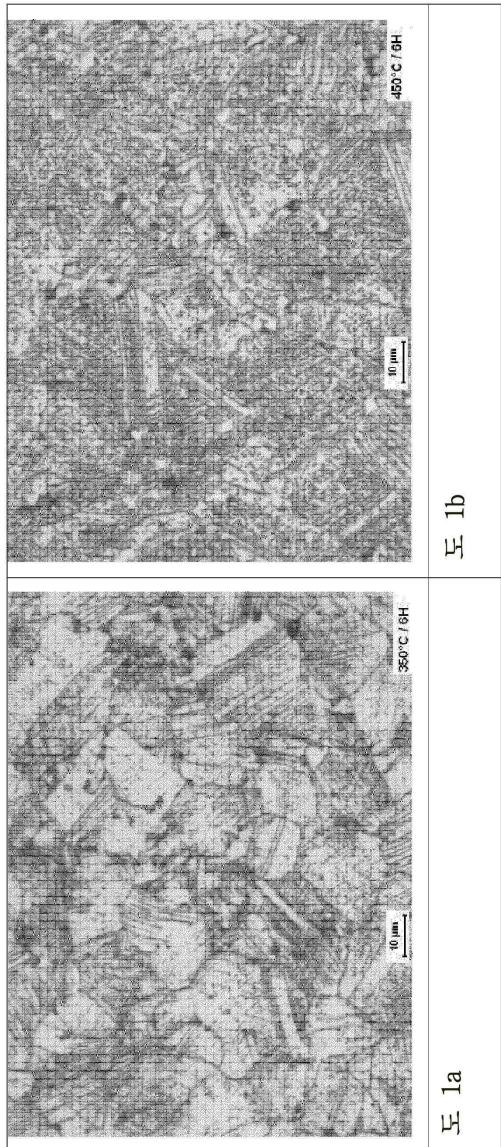
[0093]

제7 합금

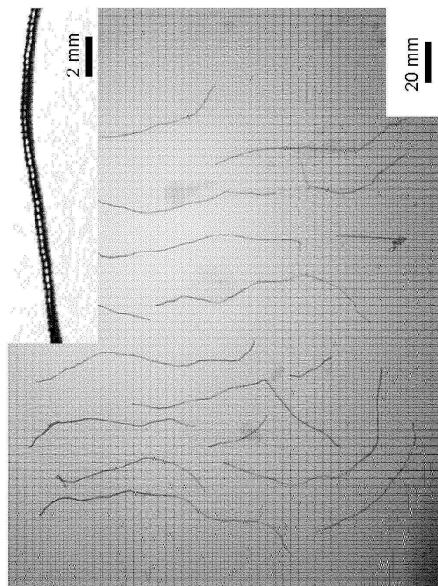
- [0094] 본 발명의 제7 합금도 또한 시효경화될 수 있는 합금이고, 하기의 화학 조성을 갖는다: 43.5 내지 48중량% Cu, 36 내지 40중량% Zn, 9 내지 12중량% Ni, 5 내지 7중량% Mn, ≤ 0.1중량% Al, ≤ 0.중량% Sn, ≤ 0.5중량% Fe, ≤ 1.0중량% Si, ≤ 0.3중량% P, ≤ 0.15중량% As 및 ≤ 2중량% Pb.
- [0095] 다시 합금 발명 N°: 4 및 5와 같이, 본 발명은 베타 중 알파 석출물 또는 그 반대 이외에, 시효경화성에 적합한 통상적인 합금 원소를 또한 함유하는 시효경화성 Cu-Ni-Zn-Mn 합금을 목적으로 한다. 이때 규소 및 인이 후보들로서 선택된다.
- [0096] 규소는 황동에서 알파 베타 상 경계에 대한 모든 합금 원소의 가장 강력한 효과를 가짐으로써, 상당히 주의해서 합금에 가해야 한다. 열역학적 시뮬레이션은 ~0.5중량% 이하의 첨가가 알파/베타 비(3:1, 800°C에서)의 벨런스 면에서 여전히 허용되는 반면에, 1.0중량%의 Si 함량은 37중량%의 Zn 함량에 대해 완전히 알파/베타 분율을 역전시킴을 보여주었다.
- [0097] 이때 앞서 언급된 합금(N°: 5)에서 Ni-알루미나이드 석출물과 유사하게, Ni₅Si₂ 석출물은 온도가 고체 곡선 아래로 떨어진 직후 형성된다. 그러나, 이들의 감지는 중대한 작업이고, 가까이에 있는 기기에 의해 성공하지 못했다. 저-합금 구리에서, 석출물이 둥근 소평판(platelet)으로 핵생성되어 성장한다[참조: D. Zhao, Q. M. Dong, B.X. Kang, J. L. Huang, Z.H. Jin, Mater. Sci. Eng. A361, (2003). 93-99].
- [0098] 탈-산화에 사용되는 수준을 벗어나 인의 첨가는 Fe 또는 Ni을 함유하는 구리 합금에서 통상적이다. 상기 합금은 고강도와 쌍을 이룬 고전도도의 조합면에서 이들의 우수한 성능에 대해 공지되어 있다. 통상적으로, 이들은 Fe₂P의 작은 20 내지 50mm 크기의 원형 입자들[참조: M. Motohisa, J. Jpn. Copper Brass Res. Assoc. 29. (1990), 224-233; D.P. Lu, J. Wang, W.J. Zeng, Y. Liu, L.Lu, B.D. Sun, Mater. Sci. Eng. A421, (2006), 254-259] 또는 50 내지 150mm 크기의 NiP₂의 6각 소평판[참조: J.S. Byun, J.H. Choi, D.N. Lee, Scripta Mater. 42, (2000), 637-643]을 형성한다.
- [0099] 이들 합금의 시효경화 단계는 1 내지 5%의 인장 신도와 함께, 250HV 초과의 경도값 및 1000MPa 초과의 인장 강도에 이르는 높은 기계적 저항을 나타낸다.

도면

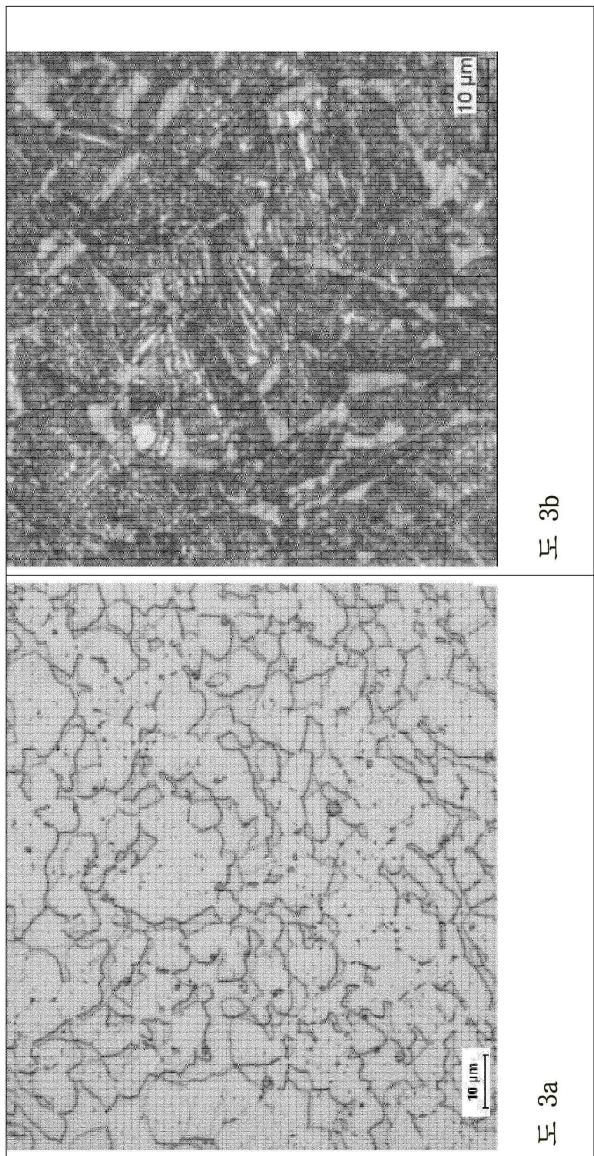
도면1



도면2



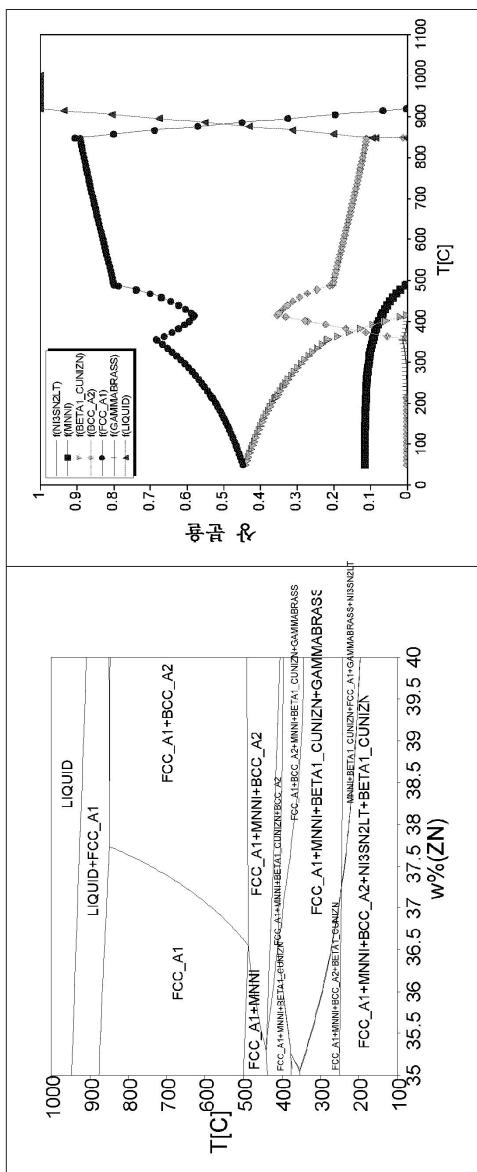
도면3



도 3b

도 3a

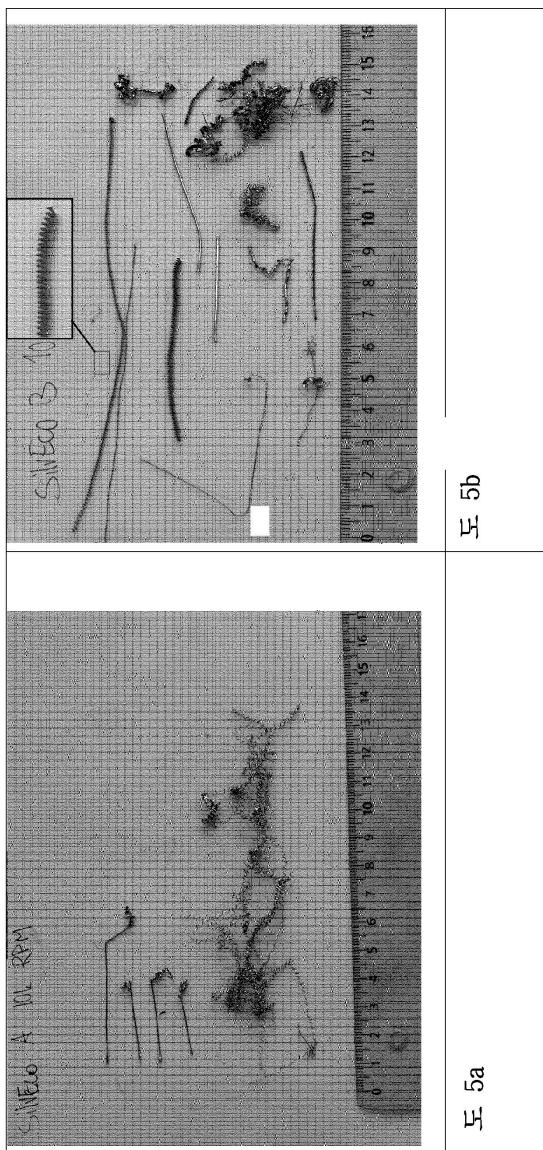
도면4



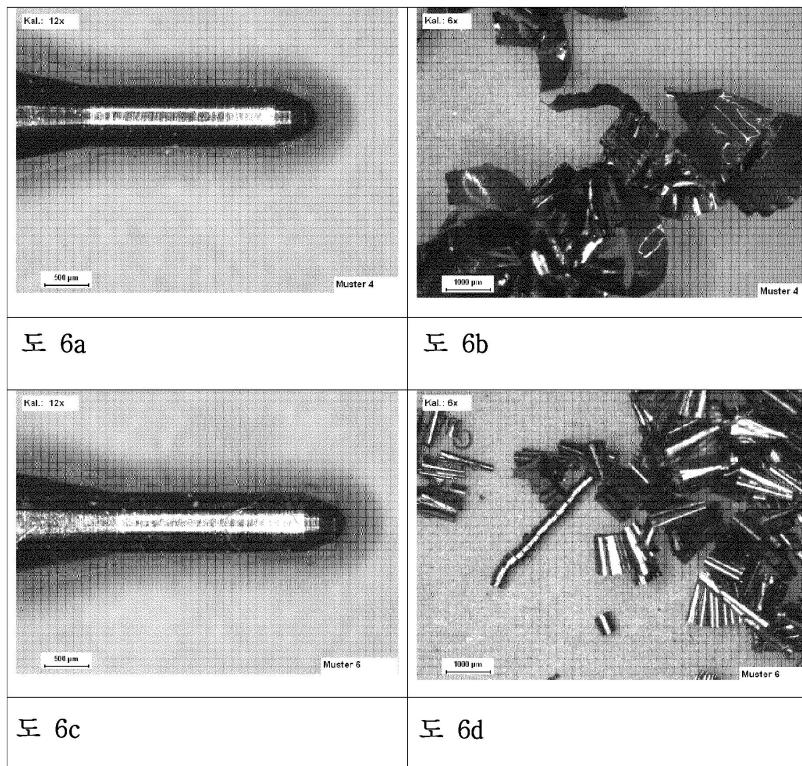
4a



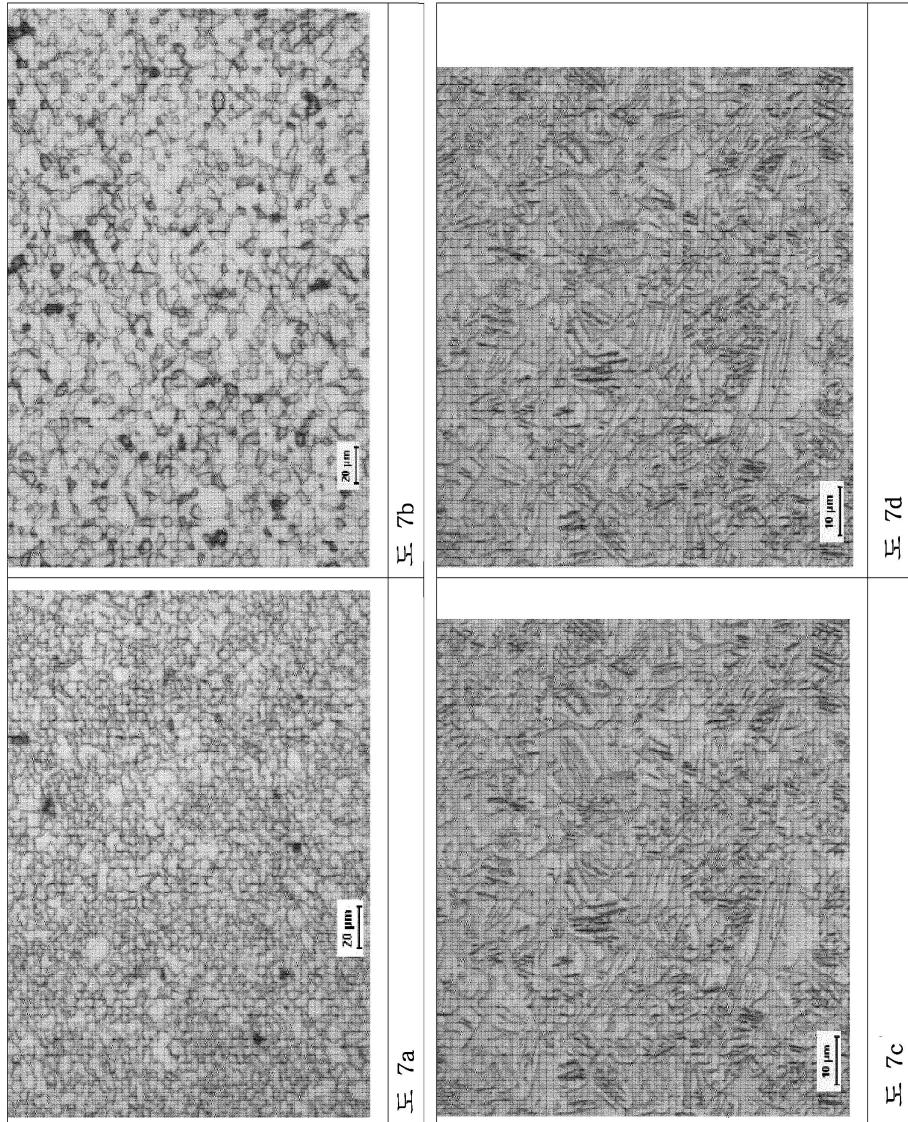
도면5



도면6



도면7



도면8

