



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년05월21일
(11) 등록번호 10-1859438
(24) 등록일자 2018년05월14일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C22C 9/04 (2006.01) C22C 9/00 (2006.01)
C22C 9/05 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C22C 9/04 (2013.01)
C22C 9/00 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-7004136(분할)
(22) 출원일자(국제) 2009년09월08일
심사청구일자 2017년03월16일
- (85) 번역문제출일자 2017년02월14일
(65) 공개번호 10-2017-0020554
(43) 공개일자 2017년02월22일
(62) 원출원 특허 10-2011-7005536
원출원일자(국제) 2009년09월08일
심사청구일자 2014년09월11일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2009/056201
(87) 국제공개번호 WO 2010/030597
국제공개일자 2010년03월18일
- (30) 우선권주장
61/095,733 2008년09월10일 미국(US)
(뒷면에 계속)
- (56) 선행기술조사문헌
US06432556 B1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
피엠엑스인더스트리즈인코포레이티드
미국, 아이오와 54206-0669,
에스.더블류.세다래피드, 윌로우크릭드라이브5300
- (72) 발명자
클라크 크레이그
미국 아이오와주 52404 세다 래피즈 윌로우 크릭
드라이브 에스더블유 5300 피엠엑스 인더스트리
즈 인코포레이티드
프래트 리차드
미국 아이오와주 52404 세다 래피즈 윌로우 크릭
드라이브 에스더블유 5300 피엠엑스 인더스트리
즈 인코포레이티드
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
특허법인 남앤드남

전체 청구항 수 : 총 49 항

심사관 : 조현정

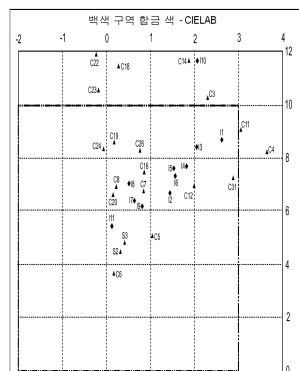
(54) 발명의 명칭 감소된 니켈 함량을 갖는 백색 구리 합금

(57) 요약

본 발명은, 30% 이하의 아연, 20% 이하의 망간, 5% 이하의 니켈 및 잔량의 구리를 포함하는 백색 구리 합금에 관한 것이다. 상기 합금은, 6% 내지 25% 아연, 4% 내지 17% 망간, 0.1% 내지 3.5% 니켈 및 잔량의 구리를 가질 수 있다. 상기 합금 중의 잔량의 구리는 추가로, (1) Sn, Si, Co, Ti, Cr, Fe, Mg, Zr 및 Ag으로 이루어진 군

(뒷면에 계속)

대표도 - 도3



중 하나 이상 0.5% 이하, 및 (2) P, B, Ca, Ge, Se 및 Te으로 이루어진 군 중 하나 이상 0.1% 이하 중 적어도 하나를 함유할 수 있다. 상기 합금은 또한, 0.3 중량% 이하의 Zr을 함유할 수 있다. 상기 합금은, 60 kHz 내지 480 kHz 범위의 주파수를 여기시키는 와상 전류(eddy current) 게이지에서 2.5% IACS 초과와 전기 전도도를 가질 수 있다.

(52) CPC특허분류

C22C 9/05 (2013.01)

(72) 발명자

존슨 토마스 디

미국 아이오와주 52404 세다 래퍼즈 윌로우 크리크
드라이브 에스더블유 5300 피엠엑스 인더스트리즈
인코포레이티드

서 티모시

미국 아이오와주 52404 세다 래퍼즈 윌로우 크리크
드라이브 에스더블유 5300 피엠엑스 인더스트리즈
인코포레이티드

(30) 우선권주장

61/095,719 2008년09월10일 미국(US)

61/106,275 2008년10월17일 미국(US)

명세서

청구범위

청구항 1

구리 합금을 포함하는 합금 조성물 제품으로서,

상기 구리 합금이:

(a) 6-25 wt%의 아연(Zn);

(b) 7-17 wt%의 망간(Mn);

(c) 0.1-3.5 wt%의 니켈(Ni); 및

(d) 잔량(balance) wt%의 구리(Cu); 를 포함하고,

백분율 범위들 (a), (b), (c) 및 (d) 내에 있는 상기 구리 합금 내의 아연, 망간, 니켈 및 구리 각각의 백분율은 상기 구리 합금이 -2 내지 3의 CIELAB a^* 값 및 -2 내지 10의 CIELAB b^* 값을 갖는 것을 제공하는,

구리 합금을 포함하는 합금 조성물 제품.

청구항 2

삭제

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 구리 합금이,

최대(up to) 0.5 wt%의, Sn, Si, Co, Ti, Cr, Fe, Mg, Zr 또는 Ag 중 하나 또는 둘 이상;

최대 0.1 wt%의, P, B, Ca, Ge, Se 또는 Te 중 하나 또는 둘 이상; 또는

최대 0.5 wt%의, Sn, Si, Co, Ti, Cr, Fe, Mg, Zr 또는 Ag 중 하나 또는 둘 이상과, 최대 0.1 wt%의, P, B, Ca, Ge, Se 또는 Te 중 하나 또는 둘 이상; 을 포함하는,

구리 합금을 포함하는 합금 조성물 제품.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 구리 합금이 -2 내지 2의 CIELAB a^* 값 및 -2 내지 8의 CIELAB b^* 값을 갖는,

구리 합금을 포함하는 합금 조성물 제품.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 제품이 터치 표면을 포함하는,

구리 합금을 포함하는 합금 조성물 제품.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 제품이 병원 장비(hospital equipment)나 도어 하드웨어(door hardware)의 부품(piece)인,

구리 합금을 포함하는 합금 조성물 제품.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 제품이 화폐판금(planchet)인,

구리 합금을 포함하는 합금 조성물 제품.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 구리 합금이 9-15 wt%의 아연, 12-16 wt%의 망간, 2.5-3 wt%의 니켈, 및 66-76.5 wt%의 구리를 포함하는,

구리 합금을 포함하는 합금 조성물 제품.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 구리 합금이 최대 0.3 wt%의 지르코늄(Zr)을 더 포함하는,

구리 합금을 포함하는 합금 조성물 제품.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 구리 합금은, 60 kHz 내지 480 kHz의 주파수를 여기시키는 와상 전류(eddy current) 게이지에서 2.5% IACS 초과인 전기 전도도를 갖는,

구리 합금을 포함하는 합금 조성물 제품.

청구항 11

구리 합금을 포함하는 합금 조성물 제품으로서,

상기 구리 합금이:

- (a) 6-25 wt%의 아연(Zn);
- (b) 7-17 wt%의 망간(Mn);
- (c) 0.1-3.5 wt%의 니켈(Ni); 및
- (d) 잔량 wt%의 구리(Cu); 를 포함하고,

백분율 범위들 (a), (b), (c) 및 (d) 내에 있는 상기 구리 합금 내의 아연, 망간, 니켈 및 구리 각각의 백분율은 상기 구리 합금이 -2 내지 3의 CIELAB a^* 값 및 -2 내지 10의 CIELAB b^* 값을 갖는 것을 제공하고,

상기 구리 합금은, 상기 구리 합금의 비코팅된 표면 상의 현탁액 내의 박테리아의 99.9%를 120분의 노출 이내에 불활성화시키는,

구리 합금을 포함하는 합금 조성물 제품.

청구항 12

삭제

청구항 13

제 11 항에 있어서,

상기 구리 합금이 상기 박테리아의 99.9%를 60분의 노출 이내에 불활성화시키는,

구리 합금을 포함하는 합금 조성물 제품.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

상기 구리 합금이 상기 박테리아의 99.9%를 45분의 노출 이내에 불활성화시키는,

구리 합금을 포함하는 합금 조성물 제품.

청구항 15

제 14 항에 있어서,

상기 구리 합금이 상기 박테리아의 99.9%를 10분의 노출 이내에 불활성화시키는,

구리 합금을 포함하는 합금 조성물 제품.

청구항 16

제 11 항에 있어서,

상기 제품이 터치 표면을 포함하는,

구리 합금을 포함하는 합금 조성물 제품.

청구항 17

제 16 항에 있어서,

상기 박테리아가 대장균(E. Coli)인,

구리 합금을 포함하는 합금 조성물 제품.

청구항 18

제 16 항에 있어서,

상기 박테리아가 스타프 아우레우스(Staph. Aureus)인,
구리 합금을 포함하는 합금 조성물 제품.

청구항 19

제 16 항에 있어서,
상기 제품이 병원 장비나 도어 하드웨어의 부품인,
구리 합금을 포함하는 합금 조성물 제품.

청구항 20

제 17 항에 있어서,
상기 제품이 병원 장비의 부품인,
구리 합금을 포함하는 합금 조성물 제품.

청구항 21

제 18 항에 있어서,
상기 제품이 병원 장비의 부품인,
구리 합금을 포함하는 합금 조성물 제품.

청구항 22

제 11 항에 있어서,
상기 제품이 화폐판금인,
구리 합금을 포함하는 합금 조성물 제품.

청구항 23

제 11 항에 있어서,
상기 구리 합금이 9-15 wt%의 아연, 12-16 wt%의 망간, 2.5-3 wt%의 니켈, 및 66-76.5 wt%의 구리를 포함하는,
구리 합금을 포함하는 합금 조성물 제품.

청구항 24

구리 합금을 포함하는 합금 조성물 제품으로서,
상기 구리 합금이:

- (a) 6-25 wt%의 아연(Zn);
- (b) 7-17 wt%의 망간(Mn);
- (c) 0.1-3.5 wt%의 니켈(Ni); 및

(d) 잔량 wt%의 구리(Cu); 를 포함하고,

백분율 범위들 (a), (b), (c) 및 (d) 내에 있는 상기 구리 합금 내의 아연, 망간, 니켈 및 구리 각각의 백분율은 상기 구리 합금이 -2 내지 3의 CIELAB a^* 값 및 -2 내지 10의 CIELAB b^* 값을 갖는 것을 제공하고,

상기 구리 합금은, 인간 피부나 체액과의 접촉 없이 20 내지 25℃에서 공기 중에 30일간 노출된 이후에, 1 미만의 ΔE_{CMC} 를 갖는,

구리 합금을 포함하는 합금 조성물 제품.

청구항 25

삭제

청구항 26

제 24 항에 있어서,

상기 ΔE_{CMC} 가 0.75 미만인,

구리 합금을 포함하는 합금 조성물 제품.

청구항 27

제 26 항에 있어서,

상기 ΔE_{CMC} 가 0.5 미만인,

구리 합금을 포함하는 합금 조성물 제품.

청구항 28

제 24 항에 있어서,

상기 제품이 터치 표면을 포함하는,

구리 합금을 포함하는 합금 조성물 제품.

청구항 29

제 28 항에 있어서,

상기 제품이 병원 장비나 도어 하드웨어의 부품인,

구리 합금을 포함하는 합금 조성물 제품.

청구항 30

제 24 항에 있어서,

상기 제품이 화폐판금인,

구리 합금을 포함하는 합금 조성물 제품.

청구항 31

제 24 항에 있어서,

상기 구리 합금이 9-15 wt%의 아연, 12-16 wt%의 망간, 2.5-3 wt%의 니켈, 및 66-76.5 wt%의 구리를 포함하는, 구리 합금을 포함하는 합금 조성물 제품.

청구항 32

구리 합금을 포함하는 합금 조성물 제품으로서,

상기 구리 합금이:

(a) 6-25 wt%의 아연(Zn);

(b) 7-17 wt%의 망간(Mn);

(c) 0.1-3.5 wt%의 니켈(Ni); 및

(d) 잔량 wt%의 구리(Cu); 를 포함하고,

백분율 범위들 (a), (b), (c) 및 (d) 내에 있는 상기 구리 합금 내의 아연, 망간, 니켈 및 구리 각각의 백분율은 상기 구리 합금이 -2 내지 3의 CIELAB a^* 값 및 -2 내지 10의 CIELAB b^* 값을 갖는 것을 제공하고,

상기 구리 합금은, 150°C에서 공기 중에 24시간 노출된 이후에, 20 미만의 ΔE_{CMC} 를 갖는,

구리 합금을 포함하는 합금 조성물 제품.

청구항 33

삭제

청구항 34

제 32 항에 있어서,

상기 ΔE_{CMC} 가 15 미만인,

구리 합금을 포함하는 합금 조성물 제품.

청구항 35

제 34 항에 있어서,

상기 ΔE_{CMC} 가 10 미만인,

구리 합금을 포함하는 합금 조성물 제품.

청구항 36

제 32 항에 있어서,

상기 제품이 터치 표면을 포함하는,

구리 합금을 포함하는 합금 조성물 제품.

청구항 37

제 36 항에 있어서,
상기 제품이 병원 장비나 도어 하드웨어의 부품인,
구리 합금을 포함하는 합금 조성물 제품.

청구항 38

제 32 항에 있어서,
상기 제품이 화폐판금인,
구리 합금을 포함하는 합금 조성물 제품.

청구항 39

제 32 항에 있어서,
상기 구리 합금이 9-15 wt%의 아연, 12-16 wt%의 망간, 2.5-3 wt%의 니켈, 및 66-76.5 wt%의 구리를 포함하는,
구리 합금을 포함하는 합금 조성물 제품.

청구항 40

구리 합금을 포함하는 합금 조성물 제품으로서,
상기 구리 합금이:

- (a) 6-25 wt%의 아연(Zn);
- (b) 7-17 wt%의 망간(Mn);
- (c) 0.1-3.5 wt%의 니켈(Ni); 및
- (d) 잔량 wt%의 구리(Cu); 를 포함하고,

백분율 범위들 (a), (b), (c) 및 (d) 내에 있는 상기 구리 합금 내의 아연, 망간, 니켈 및 구리 각각의 백분율은 상기 구리 합금이 -2 내지 3의 CIELAB a^* 값 및 -2 내지 10의 CIELAB b^* 값을 갖는 것을 제공하고,

상기 구리 합금은, 사흘간의 반복된 피부 접촉 이후에, 3 미만의 ΔE_{CMC} 를 갖는,

구리 합금을 포함하는 합금 조성물 제품.

청구항 41

삭제

청구항 42

제 40 항에 있어서,
상기 ΔE_{CMC} 가 2 미만인,
구리 합금을 포함하는 합금 조성물 제품.

청구항 43

제 42 항에 있어서,
상기 ΔE_{CMC} 가 1 미만인,
구리 합금을 포함하는 합금 조성물 제품.

청구항 44

제 40 항에 있어서,
상기 제품이 터치 표면을 포함하는,
구리 합금을 포함하는 합금 조성물 제품.

청구항 45

제 44 항에 있어서,
상기 제품이 병원 장비나 도어 하드웨어의 부품인,
구리 합금을 포함하는 합금 조성물 제품.

청구항 46

제 40 항에 있어서,
상기 제품이 화폐판금인,
구리 합금을 포함하는 합금 조성물 제품.

청구항 47

제 40 항에 있어서,
상기 구리 합금이 9-15 wt%의 아연, 12-16 wt%의 망간, 2.5-3 wt%의 니켈, 및 66-76.5 wt%의 구리를 포함하는,
구리 합금을 포함하는 합금 조성물 제품.

청구항 48

제 1 항에 있어서,
상기 구리 합금이 12-20 wt%의 아연, 10-17 wt%의 망간, 및 0.5-3.5 wt%의 니켈을 포함하는,
구리 합금을 포함하는 합금 조성물 제품.

청구항 49

제 48 항에 있어서,
상기 구리 합금이 13-16 wt%의 아연, 14-17 wt%의 망간, 및 1.5-2.5 wt%의 니켈을 포함하는,

구리 합금을 포함하는 합금 조성물 제품.

청구항 50

제 49 항에 있어서,

상기 구리 합금이 66-71.5 wt%의 구리를 포함하는,

구리 합금을 포함하는 합금 조성물 제품.

청구항 51

제 48 항에 있어서,

상기 구리 합금이 15.5 wt% 이하의 아연, 13.5 wt% 이하의 망간, 및 74-77.5 wt%의 구리를 포함하는,

구리 합금을 포함하는 합금 조성물 제품.

청구항 52

제 1 항에 있어서,

상기 구리 합금이 8.5-22 wt%의 아연, 11.5 wt% 이상의 망간, 0.5 wt% 이상의 니켈, 및 66-79.5 wt%의 구리를 포함하는,

구리 합금을 포함하는 합금 조성물 제품.

청구항 53

제 52 항에 있어서,

상기 구리 합금이 8.5-15 wt%의 아연, 11.5-16 wt%의 망간, 0.5-3 wt%의 니켈, 및 66-78.5 wt%의 구리를 포함하는,

구리 합금을 포함하는 합금 조성물 제품.

청구항 54

제 53 항에 있어서,

상기 구리 합금이 8.5-9 wt%의 아연, 11.5-14.5 wt%의 망간, 0.5-2.5 wt%의 니켈, 및 74-78.5 wt%의 구리를 포함하는,

구리 합금을 포함하는 합금 조성물 제품.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은, 2008년 9월 10일자로 출원된 "감소된 니켈 함량을 갖는 백색 구리 합금"이라는 제목의 미국 특허 가출원 제61/095,719호 및 2008년 9월 10일자로 출원된 "감소된 니켈 함량을 갖는 개선된 백색 구리 합금"이라는 제목의 미국 특허 가출원 제61/095,733호를 우선권으로 주장한다.

[0002] 발명의 분야

[0003] 본 발명은, 유사한 색의 표준 합금에 비해 감소된 니켈 함량을 갖는 백색 또는 은색 구리계 합금에 관한 것이다.

배경 기술

[0004] 구리계 합금은 제조 용이성, 내부식성, 전기 및 열 전도도, 광범위한 매력적인 색에서의 이용가능성의 조합으로 인해 널리 이용된다. 이는, 통용 주화, 많은 경우 다층 복합체 시스템의 일부로서 사용하기에 전세계적으로 바람직한 물질이다. 또한, 최근 연구는 구리 및 구리 합금 표면이 항균성(다양한 미생물을 2시간 이하 내에 불활성화시킴)으로 제조될 수 있음을 보여주고 있다.

[0005] 구리 자체는 적색이지만, 대부분의 합금 원소를 첨가하면 어느 정도 적색 또는 황색을 띠는 색이 제공된다. 이러한 색은 전형적으로, 묘사적인(descriptive) 명칭(황동색(brassy), 황금색, 브론즈색 등)으로 널리 공지되어 있다. 백색을 갖는 합금(모든 광 파장을 보다 균일하게 반사함)도 이용가능하지만, 특히 물질이 변색되거나 부분적으로 산화된 후 강한 적색 또는 황색의 오버톤 없이 우수한 백색을 달성하기는 일반적으로 어렵다. 더 백색의 합금은 일반적으로, 니켈을 많이 첨가하여 달성된다(백동(cupronickel) 및 양은(nickel silver)). 불행하게도, 니켈은 대부분의 다른 합금 원소들보다 더 비싸며, 인간 피부 및 기타 조직과 접촉하여 사용시 알러지성 접촉 피부염의 증가 사례에 대한 주된 기여자로 나타난다. 본 발명의 목적은, 감소된 니켈 함량을 사용하여 우수한 백색을 갖는 구리 합금을 제공하는 것이다.

[0006] 주로 구리 및 니켈로 이루어진 합금(다른 원소가 미량 첨가됨)은 백동 또는 구리-니켈로 공지되어 있다. 니켈 함량이 증가할수록, 색은 동적색에서 연적색/연자주색(10% Ni(C706)) 내지 상당히 순수한 백색(25% Ni(C713))으로 변한다. 이러한 백색 구리-니켈은, 5센트 주화용 재료로서 및 10센트, 25센트 및 50센트 주화용 3층 복합체의 외부 층으로서 미국 통용 주화에 널리 사용된다. 상기 합금은 매력적이고 내구성이지만, 높은 Ni 함량으로 인해 고가이다(Ni는 전형적으로 구리의 2배 이상이기 때문임). C713의 높은 비용은 부분적으로는, 미국에서 복합체 주화를 사용하는 것에 원인이 있다. 은색 C713으로 둘러싸인 덜 비싼 구리 코어로 대체함으로써, 더 저비용으로 목적하는 외관을 달성할 수 있다. 백색 구리-니켈의 높은 비용에 대한 또다른 대안은, 은색을 위해 상기 합금 중의 구리의 일부를 아연으로 대체하여, "양은"으로 공지된 합금을 형성하는 것이다. Zn은, 구리 합금용 표백제로서 니켈보다 덜 효과적이긴 하지만, Ni에 대한 필요를 감소시키고, Cu 또는 Ni에 비해 덜 조밀하고 덜 비싸다. 높은(20% 이상) 망간 함량의 구리 합금도 신뢰할 만큼 백색이지만, 고온 작업 및 매우 낮은 전기 및 열 전도도의 어려움이 있어서, 이는 주로 구조물로서 사용되었다(여기서는, 상기 구리 합금이 "양은"에 비해 더 낮은 용점 및 증가된 유동성을 가지므로 유리함).

[0007] 백색 구리 합금에서 대부분의 니켈을 Zn 및 Mn의 조합물로 대체함으로써, 유사한 외관 및 다른 새로운 특성을 가지면서 더 저비용의 합금이 가능하다. 상기 제안된 합금과 표면적으로 유사한 다른 백색 구리계 합금이 과거에 개시되었지만, 이중 아무것도, 후술되는 바와 같은 본 발명의 조성 범위와 맞는 것은 없었다.

[0008] 다소 백색을 갖는 다양한 구리-니켈 및 양은이, 다양한 구리 합금 제조자에 의해 제공되었다. 구리 개발 협회(Copper Development Association; CDA) 데이터베이스에 열거된 41개의 단조(wrought) 구리-니켈 합금 중 2개만(C71640 및 C72420) 1% 초과 Mn 함량을 가지며, 이들 합금은 둘 다 1% 이하의 Zn 함량을 갖는다. 열거된 25개의 단조 양은(Cu-Zn-Ni 합금) 중 4개만 최소 Mn 함량을 가지며, 기계가공 특성을 개선하기 위해 이들 모두에 Pb가 첨가된다. 구리-알루미늄 합금(알루미늄 브론즈)은 Zn 또는 Mn을 함유하지만, 이들을 둘 다 함유하지는 않을 것이다. CDA 데이터베이스에 열거된 것 중에는 단조 Cu-Zn-Mn 합금이 2개만 있으며(C66900 및 C66950), 이들은 둘 다 니켈을 함유하지 않는다. 전자(first)는 0.25% 최대량의 Fe(불순물로서) 및 0.20% 최대량의 다른 불순물을 함유한다(다른 첨가물은 없음). 후자[월랜드 합금(Wieland Alloy) FX9]는 14 내지 15% Zn, 14 내지 15% Mn, 1.0 내지 1.5% Al, 및 잔량의 Cu를 함유한다.

[0009] CDA 데이터베이스에 열거된 주조 합금은 유사한 경향을 나타낸다: Mn 및 Zn을 둘 다 1% 초과로 함유하는 합금은 0.5% 이상의 Al도 함유한다. 이에 대한 하나의 예외는, 17 내지 23% Mn, 17 내지 23% Zn, 0.5% 이상의 Pb 및 5% 이하의 Ni을 함유하는, "브론와이트(Bronwite)"(C99750)로도 공지된 합금이다. 브론와이트는 매우 백색이며, 매우 유동성(fluid)이고, 비교적 낮은 용점을 가져서, 작고 얇고 정교한 구조물(예컨대, 모조 보석)에 굉장히 적합하지만, 현행 유해 물질 규제(Restrictions on Hazardous Substances; RoHS) 및 소비재 안전성

규제와 관련된 문제를 유발하기에 충분한 Pb를 함유한다.

[0010] 수많은 무-니켈 백색 합금이 과거에 개시되었다. 월랜드 합금 FX9(C66950)는 상기 언급되었다. 일본 도쿄 소재의 와이케이케이 코포레이션(YKK Corporation)은 무-니켈 합금에 대한 수많은 특허를 보유하고 있다. 미국 특허 제5,997,663호는, (1) 70 내지 85% Cu, 5 내지 22% Zn, 7 내지 15% Mn 및 0 내지 4%의 Al 또는 Sn, 또는 Al과 Sn의 조합물(백색); 및 (2) 70 내지 85% Cu, 10 내지 25% Zn, 0 내지 7% Mn, 및 0 내지 3%의 Al 또는 Sn, 또는 Al과 Sn의 조합물(뚜렷한 황색)의 2가지 범위를 포괄한다. 2번째 와이케이케이 특허(미국 특허 제 6,340,446호)는, 0.5 내지 5% Zn, 7 내지 17% Mn, 0.5 내지 4% Al 및 잔량의 구리를 함유하고 또한 Cr, Si, 및 /또는 Ti 중 하나 이상을 0.3% 이하로 함유할 수 있는 무-니켈 합금을 개시하고 있다. 세번째 특허(유럽 특허 제1 306 453호)는, 0.5 내지 30% Zn 및 1 내지 7% Ti, 및 임의적으로 Al, Sn, Mg, 및/또는 Mn 중 하나 이상의 조합물 4% 이하를 포함하는 무-니켈 백색 합금을 교시하고 있다.

[0011] 또다른 유럽 특허(유럽 특허 제0 685 564호)는, 일반적으로 상기 와이케이케이 특허보다 더 적은 구리(50 내지 70% Cu) 및 더 많은 Mn(8 내지 25% Mn), 및 잔량의 아연을 갖는 무-니켈 합금을 개시하고 있다. 전술된 무-니켈 백색 합금의 대부분은, Ni을 완전히 제거함으로써 보석류, 안경류 및 "인간 피부와 직접 및 장기간 접촉"되는 유사한 품목에서의 Ni을 제한하는 EU 규제를 만족시키도록 의도되며(알러지 및 민감성 관련 문제 때문), 일반적으로는 주조 제품 또는 와이어 제품으로서 사용하도록 의도된다.

[0012] 브라우어(Brauer) 등의 미국 특허 제6,432,556호에 개시된 합금은, 5 내지 10% Mn, 10 내지 14% Zn, 3.5 내지 4.5% Ni, 0.07% 미만의 Al, 및 잔량의 Cu를 함유한다. 미국 특허 제6,432,556호의 합금 함량은, 미국 유통 주화에 사용하기 위한 표준 합금 C713 (75 Cu-25 Ni)(단일체 및 클래드(clad) 형태 둘 다)의 대체물로서, 특히 수잔 비 안토니(Susan B. Anthony; SBA) 주화의 황색 합금 대체물로서 사용하기에 적합한 "금색 시각적 외관" 및 전기 전도도 둘 다를 제공하도록 특별히 균형을 이루고 있으며, 현재 사카자웨이 달러 및 미국 대통령 달러 시리즈의 유통 주화 모두에서의 외부 클래드 층으로서 사용되고 있다. 미국 특허 제6,432,556호에 인용된, 올린 인코포레이티드(Olin Inc.)에 양도된 버윅크(Berwick)의 관련 선행 특허(미국 특허 제2,445,868호)는, 5% Ni 최소량을 갖고 본질적으로 다른 첨가물은 없는 대략 Cu-Zn-Ni-Mn 유형의 4원계(4성분) 합금을 교시하고 있다.

[0013] 또다른 실질적으로 무-니켈 합금은, 특히 은-도금된 제품(예컨대, 식품 산업에서의 납작한 식기류 또는 오목한 식기류)을 위한 기재로서 샤피로(Shapiro) 등의 미국 특허 제3,778,237호에 개시되어 있다. 이러한 합금은 8 내지 16% Mn, 20 내지 31% Zn 및 잔량의 Cu로 이루어지고, 소량의 다른 원소(Al, Fe, Sn, Si, Co, Mg, Mo, Ni, P, As, Sb)가 첨가된다. 니켈은 0.3% 이하까지 허용되지만, 바람직하게는 Ni이 첨가되지 않는다. 골드만(Goldman) 등의 미국 특허 제3,778,236호는, 은-도금된 제품용 기재로서 제한되고 0.5 내지 5% Ni을 함유하는 합금에 관한 특허다. 다른 무-니켈 Cu-Mn-Zn 합금은 라이헤네커(Reichenecker)의 미국 특허 제2,772,962호(주조된 전기-저항성 합금) 및 앤더슨 및 질슨(Anderson and Jillson) 등의 미국 특허 제2,479,596호에 개시되어 있다.

[0014] 미국 특허 제5,997,663, 제6,340,446호, 제6,432,556호, 제2,445,868호, 제3,778,236호, 제3,778,237호, 제2,772,962호, 유럽 특허 제1 306 453호 및 제0 685 564호를 전체로 본원에 참고로 인용한다.

발명의 내용

[0015] 본 발명의 적어도 하나의 실시양태의 목적은, 백색 또는 은색 외관, 및 유사한 외관을 갖는 통상의 구리 합금에 비해 감소된 니켈 함량을 갖는 구리계 합금을 제공하는 것이다. 본 발명의 적어도 하나의 실시양태의 다른 목적은, 본 발명의 합금이, 유사한 색의 다른 구리 합금과 적어도 동일한 내변색성을 나타내는 것이다. 본 발명의 적어도 하나의 실시양태의 또다른 목적은, 본 발명의 합금이 (인간 피부와 반복적으로 접촉할 경우), 유사한 색의 다른 구리 합금과 적어도 동일한 내착색성을 나타내는 것이다. 본 발명의 적어도 하나의 실시양태의 또다른 목적은, 본 발명의 합금이, 스테인레스강과 실질적으로 유사하거나 현재 유통 주화로 사용되는 합금과 유사한 전기 전도도를 나타내는 것이다. 본 발명의 적어도 하나의 실시양태의 또다른 목적은, 본 발명의 합금의 비코팅된 표면 상에 노출된 박테리아가 유사한 색의 구리계 합금에 대해 공표된 데이터와 동일하거나 이보다 우수한 불활성화 속도를 나타내고 유사한 색의 스테인레스강에 비해 상당히 우수한 불활성화 속도를 나타내는 정도로, 본 발명의 합금이 항균성을 나타내는 것이다.

[0016] 전술된 목적, 특징 및 이점은 하기 명세서 및 첨부된 도면으로부터 보다 명백해질 것이다.

- [0017] (1) 본 발명의 적어도 하나의 실시양태의 특징은, 청구된 구리계 합금이, 다양한 유형의 장식 제품, 특히 (비제한적으로) 건축 및 건설업자의 하드웨어의 제조에 적합한 백색 또는 은색 외관을 갖는 것이다. 이는 또한, 단일체 형태로 사용되거나 다른 물질과의 복합체 시스템의 일부로서 사용될 수 있으며, 여기서 본 발명의 합금의 내변색성, 항균성 및 기타 특성은, 특정 용도에 특별하게 맞춰진 특성을 갖는 새로운 물질 시스템의 제조를 가능하게 한다.
- [0018] (2) 본 발명의 적어도 하나의 실시양태의 다른 특징은, 상기 합금이, 아연 및 망간을 둘 다 함유하고, 통상의 백색 구리계 합금에 비해 감소된 수준의 니켈을 함유하는 것이다.
- [0019] (3) 본 발명의 적어도 하나의 실시양태의 또다른 특징은, 니켈 또는 철이 없는 합금에 비해 개선된 색상, 및 내변색성 및 내착색성을 위해, 니켈 대신에 또는 니켈에 추가하여 철을 사용할 수 있다는 것이다.
- [0020] (4) 본 발명의 적어도 하나의 실시양태의 또다른 특징은, 상기 합금이 백색 시각적 외관을 갖고, 미국 통용 주화에 사용되는 CDA 합금 C713와 유사한 전기 전도도를 갖는다는 것이다.
- [0021] (5) 본 발명의 적어도 하나의 실시양태의 또다른 특징은, 상기 합금이 스테인레스강과 유사한 외관을 갖고, 또한 스테인레스강과 동일한 범위의 전기 전도도를 나타낸다는 것이다.
- [0022] 본 발명의 적어도 하나의 실시양태의 이점은, 본 발명의 백색 구리계 합금이 항균성을 갖는다는 것이다. 본 발명의 적어도 하나의 실시양태의 합금으로 구성된 표면 상에 놓인 박테리아의 불활성화 속도는, 유사한 색의 다른 구리계 합금에 비해 우수하며, 또한 상기 제안된 합금의 성분과 구리의 상업적인 2성분 합금에서 발견되는 속도로부터 예상될 수 있는 것보다 우수하다.
- [0023] 본 발명에 따르면, 30% 이하의 아연, 20% 이하의 망간, 5% 이하의 니켈 및 잔량의 구리를 포함하는 백색 구리 합금이 제공된다. 상기 합금은 더욱 바람직하게는 6% 내지 25% 아연, 4% 내지 17% 망간, 0.1% 내지 3.5% 니켈 및 잔량의 구리를 함유한다. 상기 합금 중의 잔량의 구리는 추가로, (1) Sn, Si, Co, Ti, Cr, Fe, Mg, Zr 및 Ag으로 이루어진 군 중 하나 이상 0.5% 이하, 및 (2) P, B, Ca, Ge, Se 및 Te으로 이루어진 군 중 하나 이상 0.1% 이하 중 적어도 하나를 함유할 수 있다. 상기 합금은 바람직하게는, 12% 내지 20% Zn, 10% 내지 17% Mn, 및 0.5% 내지 3.5% Ni을 함유한다. 이는 더욱 바람직하게는, 13% 내지 16% Zn, 14% 내지 17% Mn, 및 1.5% 내지 2.5% Ni을 함유한다. 이는 또한, 0.3 중량% 이하의 Zr을 함유할 수 있다.
- [0024] 또한, 본 발명에 따르면, 30 중량% 이하의 아연, 20 중량% 이하의 망간, 4 중량% 이하의 철 및 잔량의 구리를 포함하는 백색 구리 합금이 제공된다. 상기 합금은 더욱 바람직하게는, 6% 내지 25% 아연, 4% 내지 17% 망간, 0.1% 내지 2.5% 철 및 잔량의 구리를 함유한다. 상기 합금 중의 잔량의 구리는 추가로, (1) Sn, Si, Co, Ti, Cr, Ni, Mg, Zr 및 Ag으로 이루어진 군 중 하나 이상 0.5% 이하, 및 (2) P, B, Ca, Ge, Se 및 Te으로 이루어진 군 중 하나 이상 0.1% 이하 중 적어도 하나를 함유할 수 있다. 상기 합금은 바람직하게는, Ni을 단지 불순물로서(즉, 약 0.1% 미만) 함유하며, 12% 내지 20% Zn, 10% 내지 17% Mn, 및 0.5% 내지 2.5% Fe로 이루어진다. 이는 더욱 바람직하게는, 15% 내지 18% Zn, 14% 내지 17% Mn, 및 0.5% 내지 1.5% Fe을 함유한다.
- [0025] 또한, 본 발명에 따르면, 30 중량% 이하의 아연, 20 중량% 이하의 망간, 6 중량% 이하의 니켈, 4% 이하의 철 및 잔량의 구리를 포함하는 백색 구리 합금이 제공된다. 상기 합금은 더욱 바람직하게는, 6% 내지 25% 아연, 4% 내지 17% 망간, 0.1% 내지 5% 니켈, 0.05% 내지 2.5% 철 및 잔량의 구리를 함유한다. 상기 합금 중의 잔량의 구리는 추가로, (1) Sn, Si, Co, Ti, Cr, Mg, Zr 및 Ag으로 이루어진 군 중 하나 이상 0.5% 이하, 및 (2) P, B, Ca, Ge, Se 및 Te으로 이루어진 군 중 하나 이상 0.1% 이하 중 적어도 하나를 함유할 수 있다. 상기 합금은 바람직하게는, 12% 내지 20% Zn, 10% 내지 17% Mn, 0.5% 내지 3.5% Ni, 및 0.1% 내지 1% Fe을 함유한다. 이는 더욱 바람직하게는, 13% 내지 16% Zn, 14% 내지 17% Mn, 1.5% 내지 2.5% Ni, 및 0.2% 내지 0.6% Fe을 함유한다. 상기 합금은 추가로, 1.0% 이하의 Al을 함유할 수 있다.
- [0026] 또한, 본 발명에 따르면, 30 중량% 이하의 아연, 20 중량% 이하의 망간, 10 중량% 이하의 니켈, 4% 이하의 철, 1% 이하의 Zr 및 잔량의 구리를 포함하고, 60 kHz 내지 480 kHz 범위의 주파수를 여기시키는 와상 전류(eddy current) 게이지에서 2.5% IACS 초과와 전기 전도도를 갖는 백색 구리 합금이 제공된다. 상기 합금은 더욱 바람직하게는, 6% 내지 25% 아연, 4% 내지 17% 망간, 0.1% 내지 9% 니켈, 2.5% 이하의 철, 0.5% 이하의 Zr 및 잔량의 구리를 함유한다. 상기 합금 중의 잔량의 구리는 추가로, (1) Sn, Si, Co, Ti, Cr, Mg, 및 Ag으로 이루어진 군 중 하나 이상 0.5% 이하, 및 (2) P, B, Ca, Ge, Se 및 Te으로 이루어진 군 중 하나 이상 0.1% 이하 중 적어도 하나를 함유할 수 있다. 상기 합금은 바람직하게는, 10% 내지 18% Zn, 4% 내지 7% Mn, 4% 내지 9% Ni, 및 0.05% 내지 0.2% Zr을 함유한다. 이는 더욱 바람직하게는, 12% 내지 16% Zn, 4% 내지 6% Mn, 5% 내지 9%

Ni, 및 0.05% 내지 0.15% Zr을 함유하며, 이들 조합물은 4% IACS 내지 7% IACS의 전기 전도도를 갖는다.

도면의 간단한 설명

- [0027] 도 1은, 선행 기술에 공지된 바와 같은 명도, 색조 및 색도에 대한 CIELAB 색 차트 특성을 그래프로 도시한 것이다.
- 도 2는, 목적하는 색 범위를 예시하는 2차원 CIELAB 색 차트 상에 플롯화된 본 발명의 합금 및 비교용 합금을 도시한 것이다.
- 도 3은, 도 2와 동일한 데이터를 도시한 것이지만, 목적하는 "백색 시각적 외관" 범위에 초점을 맞춘 것이다.
- 도 4는, 본 발명의 합금의 평균 효과를 도시한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0028] 정의
- [0029] 첨부된 특허청구범위의 목적을 위해, 하기 정의가 적용될 수 있다.
- [0030] 모든 조성은 중량%로 제시된다. Cu-18Zn-17Ni로서 열거된 조성은, 공칭 18 중량% Zn, 17 중량% Ni 및 잔량의 구리 및 불가피한 불순물을 의미할 것이다. 유사한 형태로 열거된 다른 조성은 이러한 예와 유사하게 이해될 수 있다.
- [0031] 본원에서 "구리계 합금"은, 최소 50 중량%의 Cu 및 하나 이상의 원소 성분을 갖는 합금, 또는 Cu의 백분율이 임의의 다른 성분보다 큰 다성분 합금으로 정의될 것이다.
- [0032] 본원에서 "백색 시각적 외관"이란, (D65 조명 및 10° 관찰자를 이용하여 d/8 구 형태(경면 반사 포함)의 분광광도계로 측정시) 색이 CIE 1976 $L^*a^*b^*$ (CIELAB) 스케일 상에서 $-2 \leq a^* \leq 3$ 및 $-2 \leq b^* \leq 10$ 을 만족시키는 것으로 정의될 것이다.
- [0033] 본원에서 "효과적으로 항균성"이란, 비코팅된 표면 상에 놓은 현탁액 중의 박테리아의 99.9%가 120분 노출 이내에 불활성화되는 것으로 정의될 수 있다.
- [0034] 본원에서 "완전 불활성화까지의 시간"이란, 표면 상에 박테리아가 놓인 때로부터 박테리아의 99.9%가 불활성화될 때까지의 시간으로서 정의될 수 있다.
- [0035] 본원에서 "내변색성"이란, 인간의 피부 또는 체액과의 접촉 없이 20 내지 25°C의 공기 중에 30일간 노출 후, 초기 색과 최종 색 사이의 색 변화 ΔE_{CMC} (ASTM D2244-07, 2 내지 3쪽에 정의된 바와 같음)가 1 미만인 것으로서 정의될 수 있다.
- [0036] 본원에서 "승온 내변색성"이란, 150°C의 공기에 24시간 동안 노출 후, 초기 색과 최종 색 사이의 색 변화 ΔE_{CMC} (ASTM D2244-07, 2 내지 3쪽에 정의된 바와 같음)로서 정의될 수 있다.
- [0037] (합금 또는 다른 물질의) 색을 결정하는 것은, 분광학 또는 다른 객관적인 수단에 의해 수행될 수 있다. 장비, 예컨대 엑스-라이트 인코포레이티드(X-Rite, Inc.)(미국 미시간주 그랜드 라피즈 소재) 또는 헌터 어소시에이츠 래보러토리 인코포레이티드(Hunter Associates Laboratory, Inc.)(미국 버지니아주 레스톤 소재)에서 제공되는 장비는, "색조" 및 "색도"의 2가지 색 특성(chromatic attribute), 및 "값"으로 공지된 명도 특성에 따라 색을 정량화한다. "색조(hue)"는, 색 지각(물체의 색을 적색, 녹색, 황색, 청색 등으로 인식함)이다. "색도(chroma)"는, 회색에서 순수한 색조 범위의 색 농도(강도 또는 포화도)이다. "값(value)"이란, 순수한 백색에서 순수한 흑색까지의 범위인, 색 톤의 명도의 척도이다. 이들 값의 조합은, 극좌표계의 색 공간에서의 특정 위치를 제공하며, 도 1에서 색조는 색 톤(각방향 위치)을 나타내고, 색도는 강도(반경방향 위치)를 나타내고, 값은 명도(수직방향 위치)를 나타낸다.
- [0038] 색을 특정하는 대안적인 방법은, CIELAB 스케일에 의한 것이다. CIE는 국제 조명 위원회(International Commission on Illumination)를 나타내며, LAB는 상기 스케일의 L^* , a^* 및 b^* 좌표를 나타낸다. 따라서, CIELAB은 CIE 1976 $L^*a^*b^*$ 색 스케일의 약어이다. 이러한 스케일 상에서, 색조는 색 쌍의 용어로 표현되며,

이때 $+a^*$ 는 적색이고, $-a^*$ 는 녹색이고, $+b^*$ 는 황색이고, $-b^*$ 는 청색이다. 색도(강도 또는 포화도)는, ± 60 에서 색 성분의 총 강도에 대한 좌표 시스템의 중심으로부터의 값(0은 회색임)으로 표현된다. 임의의 성분의 더 높은 값은 더 진한 색을 의미하며, 더 낮은 값은, 측정되는 물질이 무색에 가까움을 의미한다. 명도 값 L^* 은 0(순수한 흑색) 내지 100(순수한 백색) 범위이다. 다시, L^* , a^* 및 b^* 값의 특정 조합은 색 공간에서의 특정 위치, 특정 색, 포화도 및 명도를 나타낸다.

[0039] 모든 합금의 색은, 엑스-라이트 인코포레이티드(미국 미시간주 그랜드 라피즈 소재)에서 제조한 SP-62 분광광도계를 사용하여 분석하였다. 분석 조건은, D65 조명 및 10° 관찰자를 이용하는 d/8 구 형태였다. 모든 색 측정은 CIE 1976 L^* a^* b^* (CIELAB) 스케일 상에서 보고하였다. 초기 색 측정을 위해, 동일한 표면 피니시를 갖는[6 내지 18 Ra(표면 거칠기의 척도)] 샘플을 제조하고, 세척하여 표면 옥사이드(이는, 초기 색 측정 및 대기 내변색성의 후속적인 분석 둘 다에 영향을 줄 수 있음)를 제거하였다. 본 발명에 따른 합금의 화학적 성분 및 색을, 비교용 구리 합금 및 선택된 스테인레스 강의 데이터와 함께 하기 표 1에 제시한다. 본 발명에 따른 합금은 하기 표에서 I1, I2, I3 등으로 열거된다. 비교용 구리 합금은 C1, C2, C3 등으로 열거된다. 구리에 기초하지 않은 비교용 합금(탄소강 및 스테인레스강, 아연 및 알루미늄 합금, 구리가 아닌 순수한 금속 등)은 S1, S2, S3 등으로 열거된다.

[0040] [표 1]

[0041] 화학적 성분 및 원래(진성 금속) 색

합금	실제 화학적 성분						색				240 kHz에서의 전기 전도도 (%IACS)
	Cu	Zn	Mn	Ni	Fe	기타	L^*	a^*	b^*	시각적	
C1	100						80.44	13.62	14.16	적색	100
C2	70	30					85.75	-1.44	21.74	황색	28.00
C3	77	12	7	4			80.41	2.30	10.27	황색	5.50
C4	88			10.5	1.5		79.96	3.65	8.18	적색	9.00
C5	75		0.5	24.5			78.79	1.00	5.26	백색	5.60
C6	68.5		0.5	30	1		76.76	0.19	3.74	백색	4.60
C7	71	11		18			79.30	0.84	6.74	백색	6.80
C8	66	17		17			78.29	0.21	6.74	백색	6.00
C9	91	6	3				82.03	7.49	13.99	금색	13.25
C10	86	6	8				79.53	4.85	11.95	금색	6.09
C11	82	6	12				79.48	3.04	9.09	황색	4.05
C12	78	6	16				78.61	1.99	6.95	백색	3.05
C13	83	13	4				83.40	2.77	14.61	황색	10.34
C14	79	13	8				83.10	1.87	11.65	황색	5.60
C15	75	13	12				81.02	1.37	9.57	백색	3.75
C16	71	14	15				80.70	0.88	7.13	백색	2.82
C17	74	21	5				85.58	0.26	15.58	황색	9.31
C18	70	21	9				82.36	0.27	11.43	황색	5.17
C19	67	21	12				81.04	0.17	8.61	백색	3.53
C20	63	21	16				80.24	0.15	6.66	백색	2.72
C21	67	29	4				84.54	-0.64	17.59	황색	11.25
C22	63	29	8				83.36	-0.24	11.94	황색	5.10
C23	60	29	11				82.29	-0.19	10.52	황색	4.12
C24	56	28	16				82.78	-0.08	8.34	백색	2.47
C25	88	6	4	2			77.37	5.63	12.19	적색	9.84
C26	69	15	15			1 Al	78.25	0.75	8.30	백색	3.19

[0042]

C28	97.8				2.2		80.67	11.05	12.06	적색	65.00
C29	85	15					84.19	4.36	19.14	금색	37.00
C30	88		12				79.58	5.05	8.27	적색	4.15
C31	85			15			78.55	2.89	7.24	백색	9.15
C32	90	10					81.54	6.44	17.58	금색	44.00
I1	80	7	7	6			78.37	2.71	8.44	백색	5.10
I2	74	9	14.5	2.5			78.49	1.53	6.92	백색	3.10
I3	78.5	9	12	0.5			80.27	2.01	8.43	백색	3.69
I4	76.5	9	12	2.5			78.39	1.82	7.69	백색	3.61
I5	75.5	9	12.5	2.5	0.5		78.70	1.64	7.41	백색	3.41
I6	75	8.5	11.5	2.5	2.5		78.79	1.65	7.28	백색	3.26
I7	66	15	16	3			78.52	0.64	6.23	백색	2.76
I8	66	17	16		1		79.09	0.49	6.98	백색	2.96
I9	66	13	16	3	2		77.50	0.75	6.05	백색	2.76
I10	77	14	4	3	2		80.16	2.07	11.65	황색	7.74
I11	53	25	17	3	2		77.76	0.09	5.32	백색	2.52
S2			6.5	4	72	17 Cr, 0.25 N	77.18	0.30	4.64	백색	2.50
S3				7	76	17 Cr	75.89	0.40	4.83	백색	2.50

[0043]

[0044]

"백색" 구리계 합금을 제조할 때의 어려움 중 하나는, "백색"이 의미하는 것이 정확히 무엇인가를 결정하는 것이다. 상기 합금의 많은 초기 용도는, 주화, 납작한 식기류, 오목한 식기류를 위한 저비용 합금이었으며, 따라서 목적하는 색은 파운드화(sterling) 및 주화용 은의 색과 유사했다. 더 최근에는, "백색" 구리 합금이, 스테인레스강의 현대 모습과 유사한 외관과 함께 구리 합금의 항균성을 이용가능하도록, 건설업자의 하드웨어 및 건축 용도를 위한 스테인레스강 또는 브러싱된 니켈 피니시의 대체물로 간주되고 있다. 다수의 통상적인 "백색" 구리 합금을, 약간이지만 분명히 적색 또는 황색을 띠는 색 오버톤을 나타내는 다른 합금과 함께 색에 대해 분석하였다. 또한, 스테인레스강 및 탄소강을 순수한 니켈, 아연 및 주석(예컨대, 백색 도금된 제품의 표면에서 발견할 수 있음)과 함께 분석하였다. 이들 물질을 비교하여, 백색 합금의 CIELAB 값에 대한 실제적인 한계를 결정하였다. a^* 및 b^* 가 둘 다 0에 가까운 측정값을 갖는 물질은 거의 무색으로 나타나며, 따라서 동일한 총 명도(L^*) 값에서 a^* 또는 b^* 의 더 높은 값을 갖는 물질에 비해 더 백색으로 나타난다. 구리 합금의 명도 값(L^*)은 전형적으로, 옥사이드가 없고 6 내지 18 Ra의 표면 거칠기를 갖는 표면에 대해 75 내지 86 범위이며, 이는, 연 황색 카트리지 브래스(합금 C2, Cu-30Zn) 내지 적색 순수 구리(합금 C1) 내지 미국 유통 주화에 사용되는 매우 백색 구리-니켈(합금 C5)까지의 모든 구리 합금에 대해 측정시 사실이다.

[0045]

목적하는 백색을 결정하기 위하여, 본원에서 a^* 의 상한은, 구리 합금의 시각적 외관이 더이상 주로 백색이 아니고 처음에 분명한 적색 색조를 갖는 백색이 되는 점으로 정의된다. 이러한 백색에서 적색으로의 전이는, 합금 C31(Cu-15Ni)의 a^* 값으로 정의된다. 합금 31은 2.9의 a^* 값을 갖는다. 비교용의 시판되는 구리 합금(합금 C4, Cu-10Ni-1Fe)은 현저한 적색을 띠며, 3.7의 a^* 값을 갖는다. 본 발명의 목적을 위해, 3 미만의 a^* 값 및 백색이 되기에 적합한 b^* 값(CIELAB 스케일 상에서)을 갖는 합금을 고려하는 것이 적절하다.

[0046]

백색 시각적 외관을 갖는 구리 합금의 경우, b^* 의 상한은, 구리 합금이 더이상 주로 백색이 아니고 처음에 분명한 황색(또는 황색 색조를 갖는 백색)이 되는 점으로 정의된다. 백색에서 황색으로의 이러한 전환은, 비교용 합금 C3(Cu-12Zn-7Mn-4Ni)의 b^* 값으로 정의된다. 이는, "금색 시각적 외관"(브라우저 등의 미국 특허 제 6,432,556 B1호에서 논의된 바와 같음)을 갖는 특허받은 합금이며, 특히 미국 통용 주화에 사용되는 합금 C5의 백색보다 18K 금에 더 가까운 색을 나타내도록 배합된다. 상기 합금은 10.2의 측정된 b^* 값을 갖는다. 합금 C3보다 덜 황색인 합금만 허용가능하도록, 10을 b^* 의 상한으로 설정한다.

[0047]

a^* 및 b^* 의 하한은, 순수한 아연(합금 C35, $a^* -1.7$, $b^* -1.9$)의 색을 기준으로 설정된다. 순수한 아연은 주관적으로 백색을 나타내지만, 새로 세척되고 제조된 표면 상에서는 희미하게 청색 및 녹색을 띠는 오버톤이 관찰

된다. 따라서, 백색 합금 구역의 아연을 포함하기 위해, a^* 및 b^* 의 하한을 둘 다 -2로 설정한다. 본 연구에서 측정된 구리 합금은 모두 $a^* > -1.5$ 및 $b^* > 1.5$ 의 CIELAB 값을 갖는다.

[0048]

백색으로 간주되기 위해서는, 상기 구리 합금이 a^* 및 b^* 둘 다에 대해 상기 열거된 제한사항을 만족시켜야 하며, 즉, a^* 은 바람직하게는 약 -2 내지 약 +3이고, b^* 는 바람직하게는 약 -2 내지 약 +10이다. 더욱 바람직하게는, a^* 는 약 -2 내지 약 +2이고, 동시에 b^* 는 약 -2 내지 약 +8이다. 가장 바람직하게는, a^* 는 약 -2 내지 약 +1이고, 동시에 b^* 는 약 -2 내지 약 +7이다. 이들 중 하나를 만족하지만 둘 다는 만족시키지 않는 합금은 백색으로 간주되지 않는다. 예를 들어, 합금 C2(Cu-30Zn)는 (-1.5, 21.5)의 CIELAB a^* , b^* 값을 갖는다. 이는, 백색의 a^* 범위 내에 들지만(약간 적색), 백색으로 간주되는 최대 허용가능한 b^* 을 초과하며, 따라서 합금 C2는 황색 구리 합금이다. 추가의 예는, (3.7, 8.2)의 CIELAB a^* , b^* 값을 갖는 합금 C4(Cu-10Ni-1Fe)이다. 이의 b^* 값은 백색 범위 내에 들지만(약간 황색), 이는 허용가능한 a^* 값을 초과하며, 따라서 시각적으로 적색을 띤다. 더욱이, 상기 논의된 범위 내의 끝값 또는 이들 끝값을 갖는 범위가 특별히 개시되지 않았지만, 이러한 끝값을 갖는 범위도 고려된다. 예를 들어, a^* 값의 범위는 -1.9, -1.8, -1.7 등 내지 +2.7, +2.8 및 +2.9의 하한 끝값을 가질 수 있고, 상한 끝값은 +2.9, +2.8, +2.7 등 내지 -1.7, -1.8 및 -1.9일 수 있다. b^* 값에 대한 유사한 끝값도 고려된다. 또한, a^* 에 대한 임의의 범위와 b^* 에 대한 임의의 범위를 조합하는 것도 고려된다. 예를 들어, a^* 값의 범위는 -2 내지 +2일 수 있고, b^* 값의 범위는 -2 내지 약 +10일 수 있다.

[0049]

본 발명은, 30 중량% 이하의 아연, 20 중량% 이하의 망간, 5 중량% 이하의 니켈 및 잔량의 구리를 갖는 합금을 포함한다. 상기 합금은 더욱 바람직하게는, 6% 내지 25% 아연, 4% 내지 17% 망간, 0.1% 내지 3.5% 니켈 및 잔량의 구리를 함유한다. 상기 합금 중의 잔량의 구리는 추가로, (1) Sn, Si, Co, Ti, Cr, Fe, Mg, Zr 및 Ag으로 이루어진 군 중 하나 이상 0.5% 이하; 및 (2) P, B, Ca, Ge, Se 및 Te으로 이루어진 군 중 하나 이상 0.1% 이하 중 적어도 하나를 함유할 수 있다. 상기 합금은 바람직하게는 12% 내지 20% Zn, 10% 내지 17% Mn, 및 0.5% 내지 3.5% Ni을 함유한다. 이는 더욱 바람직하게는, 13% 내지 16% Zn, 14% 내지 17% Mn, 및 1.5% 내지 2.5% Ni을 함유한다. 상기 합금은 또한 0.3 중량% 이하의 Zn을 함유할 수 있다. 가장 바람직한 실시양태에서, 상기 조성의 합금은 또한 백색 구리계 합금이며, 즉 이는, a^* 가 바람직하게는 약 -2 내지 약 +3이고 b^* 가 바람직하게는 약 -2 내지 약 +10인 CIELAB 값을 갖는다. 더욱 바람직하게, a^* 는 약 -2 내지 약 +2이고, 동시에 b^* 는 약 -2 내지 약 +8이다. 가장 바람직하게, a^* 는 약 -2 내지 약 +1이고, 동시에 b^* 는 약 -2 내지 약 +7이다. 상기 논의된 조성은 상기 논의된 CIELAB 값의 각각의 범위와 조합될 수 있는 것으로 고려된다.

[0050]

본 발명은, 30 중량% 이하의 아연, 20 중량% 이하의 망간, 4 중량% 이하의 철 및 잔량의 구리를 갖는 합금을 포함한다. 상기 합금은 더욱 바람직하게는, 6% 내지 25% 아연, 4% 내지 17% 망간, 0.1% 내지 2.5% 철 및 잔량의 구리를 함유한다. 상기 합금 중의 잔량의 구리는 추가로, (1) Sn, Si, Co, Ti, Cr, Ni, Mg, Zr 및 Ag으로 이루어진 군 중 하나 이상 0.5% 이하; 및 (2) P, B, Ca, Ge, Se 및 Te으로 이루어진 군 중 하나 이상 0.1% 이하 중 적어도 하나를 함유할 수 있다. 상기 합금은 바람직하게는 Ni을 단지 불순물로서(즉, 약 0.1% 미만) 함유하며, 12% 내지 20% Zn, 10% 내지 17% Mn, 및 0.5% 내지 2.5% Fe을 갖는다. 상기 합금은 더욱 바람직하게는 15% 내지 18% Zn, 14% 내지 17% Mn, 및 0.5% 내지 1.5% Fe을 함유한다. 가장 바람직한 실시양태에서, 상기 조성의 합금은 또한 백색 구리계 합금이며, 즉 이는, a^* 가 바람직하게는 약 -2 내지 약 +3이고 b^* 가 바람직하게는 약 -2 내지 약 +10인 CIELAB 값을 갖는다. 더욱 바람직하게, a^* 는 약 -2 내지 약 +2이고, 동시에 b^* 는 약 -2 내지 약 +8이다. 가장 바람직하게, a^* 는 약 -2 내지 약 +1이고, 동시에 b^* 는 약 -2 내지 약 +7이다. 상기 논의된 조성은 상기 논의된 CIELAB 값의 각각의 범위와 조합될 수 있는 것으로 고려된다.

[0051]

본 발명은, 30 중량% 이하의 아연, 20 중량% 이하의 망간, 6 중량% 이하의 니켈, 4 중량% 이하의 철 및 잔량의 구리를 갖는 합금을 포함한다. 상기 합금은 더욱 바람직하게는, 6% 내지 25% 아연, 4% 내지 17% 망간, 0.1% 내지 5% 니켈, 0.05% 내지 2.5% 철 및 잔량의 구리를 함유한다. 상기 합금 중의 잔량의 구리는 추가로, (1) Sn, Si, Co, Ti, Cr, Mg, Zr 및 Ag으로 이루어진 군 중 하나 이상 0.5% 이하; 및 (2) P, B, Ca, Ge, Se 및 Te으로 이루어진 군 중 하나 이상 0.1% 이하 중 적어도 하나를 함유할 수 있다. 상기 합금은 바람직하게는 12% 내지

20% Zn, 10% 내지 17% Mn, 0.5% 내지 3.5% Ni, 및 0.1% 내지 1% Fe을 함유한다. 상기 합금은 더욱 바람직하게는 13% 내지 16% Zn, 14% 내지 17% Mn, 1.5% 내지 2.5% Ni, 및 0.2% 내지 0.6% Fe을 함유한다. 상기 합금은 추가로 1.0% 이하의 Al을 함유할 수 있다. 가장 바람직한 실시양태에서, 상기 조성의 합금은 또한 백색 구리계 합금이며, 즉 이는, a^* 가 바람직하게는 약 -2 내지 약 +3이고 b^* 가 바람직하게는 약 -2 내지 약 +10인 CIELAB 값을 갖는다. 더욱 바람직하게, a^* 는 약 -2 내지 약 +2이고, 동시에 b^* 는 약 -2 내지 약 +8이다. 가장 바람직하게, a^* 는 약 -2 내지 약 +1이고, 동시에 b^* 는 약 -2 내지 약 +7이다. 상기 논의된 조성은 상기 논의된 CIELAB 값의 각각의 범위와 조합될 수 있는 것으로 고려된다.

[0052] 본 발명의 또다른 실시양태에서, 상기 합금은, 60 kHz 내지 480 kHz 범위의 주파수를 여기시키는 와상 전류 게이지에서 2.5% IACS 초과와 전기 전도도를 가지며, 30 중량% 이하의 아연, 20 중량% 이하의 망간, 10 중량% 이하의 니켈, 4 중량% 이하의 철, 1 중량% 이하의 Zr 및 잔량의 구리를 갖는 합금을 포함한다. 상기 합금은 더욱 바람직하게는 6% 내지 25% 아연, 4% 내지 17% 망간, 0.1% 내지 9% 니켈, 2.5% 이하의 철, 0.5% 이하의 Zr 및 잔량의 구리를 갖는다. 상기 합금 중의 잔량의 구리는 추가로, (1) Sn, Si, Co, Ti, Cr, Mg, 및 Ag으로 이루어진 군 중 하나 이상 0.5% 이하; 및 (2) P, B, Ca, Ge, Se 및 Te으로 이루어진 군 중 하나 이상 0.1% 이하 중 적어도 하나를 함유할 수 있다. 상기 합금은 바람직하게는 10% 내지 18% Zn, 4% 내지 7% Mn, 4% 내지 9% Ni, 및 0.05% 내지 0.2% Zr을 함유한다. 상기 합금은 바람직하게는 12% 내지 16% Zn, 4% 내지 6% Mn, 5% 내지 9% Ni, 및 0.05% 내지 0.15% Zr을 함유한다. 더욱 바람직한 실시양태에서, 상기 논의된 각각의 조성은 또한 4% IACS 내지 7% IACS의 전기 전도도를 갖는다. 가장 바람직한 실시양태에서, 상기 조성의 합금은 또한 백색 구리계 합금이며, 즉 이는, a^* 가 바람직하게는 약 -2 내지 약 +3이고 b^* 가 바람직하게는 약 -2 내지 약 +10인 CIELAB 값을 갖는다. 더욱 바람직하게, a^* 는 약 -2 내지 약 +2이고, 동시에 b^* 는 약 -2 내지 약 +8이다. 가장 바람직하게, a^* 는 약 -2 내지 약 +1이고, 동시에 b^* 는 약 -2 내지 약 +7이다. 상기 논의된 조성은 상기 논의된 CIELAB 값의 각각의 범위와 조합될 수 있는 것으로 고려된다.

[0053] 고려되는 조성의 몇몇 특정 예는 다음을 포함한다:

[0054] (1) 6 내지 25% 아연, 4 내지 17% 망간, 0.1 내지 3.5% 니켈 및 잔량의 Cu;

[0055] (2) 상기 항목 (1)과 동일하되, Sn, Si, Co, Ti, Cr, Fe, Mg, Zr 및 Ag 중 하나 이상 0.5% 이하, 및 P, B, Ca, Ge, Se 또는 Te 0.1% 이하;

[0056] (3) 상기 항목 (1) 또는 (2)와 동일하되, 0.1 내지 2.5% 철;

[0057] (4) 상기 항목 (1) 또는 (2)와 동일하되, 0.1 내지 5% 니켈 및 0.05 내지 2.5% 철;

[0058] (5) 12 내지 20% Zn, 10 내지 17% Mn, 및 0.5 내지 3.5% Ni 및 잔량의 Cu;

[0059] (6) 13 내지 16% Zn, 14 내지 17% Mn, 및 1.5 내지 2.5% Ni 및 잔량의 Cu;

[0060] (7) 상기 항목 (1)과 동일하되, 0.3% 이하의 Zr;

[0061] (8) 12 내지 20% Zn, 10 내지 17% Mn, 및 0.5 내지 2.5% Fe 및 잔량의 Cu;

[0062] (9) 15 내지 18% Zn, 14 내지 17% Mn, 및 0.5 내지 1.5% Fe 및 잔량의 Cu;

[0063] (10) 13 내지 16% Zn, 14 내지 17% Mn, 1.5 내지 2.5% Ni 및 0.2 내지 0.6% Fe 및 잔량의 Cu;

[0064] (11) 6 내지 25% 아연, 4 내지 17% 망간, 0.1 내지 9.0% 니켈 및 잔량의 Cu;

[0065] (12) 상기 항목 (11)과 동일하되, 0.3% 이하의 Zr;

[0066] (13) 10 내지 18% Zn, 4 내지 7% Mn, 4 내지 9% Ni, 0.05 내지 0.20% Zr 및 잔량의 Cu;

[0067] (14) 12 내지 16% Zn, 4 내지 6% Mn, 5 내지 9% Ni, 0.05 내지 0.15% Zr 및 잔량의 Cu.

[0068] 이들 예는 모두, a^* 및 b^* 값의 임의의 조합 및 전기 전도도의 임의의 범위와 조합될 수 있다.

[0069] 상기 조성에서 모든 성분의 경우, 상기 논의된 범위 내의 끝값 또는 이들 끝값을 갖는 범위가 특별히 개시되지 않았지만, 이러한 끝값을 갖는 범위도 고려된다. 예를 들어, Zn에 대한 값의 범위는 6.1%, 6.2%, 6.3% 등 내지 24.7%, 24.8% 및 24.9%의 하한 끝값을 가질 수 있고, 상한 끝값은 24.9%, 24.8%, 24.7% 등 내지 6.3%, 6.2%

및 6.1%일 수 있다. 다른 성분들의 범위에 대한 유사한 끝값도 고려된다. 또한, Zn에 대해 특별히 개시된 임의의 범위와 다른 성분들에 대해 특별히 개시된 임의의 범위를 조합하는 것도 고려된다. 예를 들어, 6% 내지 25%의 아연은 10% 내지 17% Mn, 및 0.5% 내지 3.5% Ni의 범위와 조합될 수 있다.

[0070] 본 발명의 특징은, Zn 및 Mn을 둘 다 함유하고, 통상적인 "백색" 구리계 합금에 비해 더 낮은 수준의 Ni을 함유하는 합금이다. 이는, 합금 원소들의 상승 효과로부터 기인하며, 여기서 다중 성분들의 조합은 단순한 2성분 합금에서 수득될 수 없는 결과를 제공한다.

[0071] 니켈은 구리 합금의 강력한 표백제이다. 10%의 Ni을 Cu에 첨가하면(합금 C4), 여전히 적색을 띤 자주색 틴지(tinge)를 갖는 연한 합금이 제공된다. 15% 이상의 Ni을 Cu에 첨가하면(합금 C31), 분명한 백색이 제공되며, Ni 함량이 30%까지 증가하면(합금 C6), 이 합금은 더 무색에 가까워진다. 증가된 Ni은 대기 내변색성에 기여하여, 검은 구리 옥사이드의 형성을 억제한다. 불행하게도, Ni은 또한, Cu보다 상당히 더 비싸며(일반적으로 2 내지 3배의 비용), 따라서 외관은 유사하지만 Ni가 적은 합금을 제조하는 것이 경제적으로 큰 이점이 있다. 또한, Ni을 더 많이 첨가하면 합금의 항균 효과가 감소되며, 따라서 Ni은, 목적하는 색 및 내변색성과 일치하도록 유지되어야 한다. 니켈은, 유럽 연합이 보석류, 안경류 및 "인간 피부와 직접 및 장기간 접촉"되는 유사한 품목{아만나티(Ammannati)의 유럽 특허 제0 635 564 B1호[제목 "직접 및 장기간 접촉되는 제품을 제조하기 위한 구리-아연-망간 합금," 2000, 12월 1일, 페이지 1 내지 2] 참조}에 대한 무-니켈 합금 법률을 제정하도록 유도한 금속-접촉 피부염의 주된 요인으로 생각되었다.

[0072] 또한, 망간도 구리 합금의 효과적인 표백제이지만, 2성분 합금은 이의 낮은 강도, 잉곳 구조 및 열간 압연의 어려움, 및 단범위 배열과 관련하여 낮고 일관적이지 않은 연성으로 인해 상업적으로 별로 중요하지 않다. 12% 이상의 Mn을Cu에 첨가하면, 비교적 백색의 합금(합금 C30, $[a^*, b^*] = [5.05, 8.27]$)을 제공할 수 있지만, 이는 2성분 합금에서 단범위 배열이 중요해지는 범위이다. 망간은 통상적으로, Al, Zn, Si, Ni 또는 이들의 조합을 함유하는 더 복잡한 구리 합금에서의 강화를 위해 낮은 수준으로 사용된다. 또한, 이렇게 낮은 수준으로 Mn을 첨가하면, 상기 합금의 구조 및 열간 압연 특성을 개선할 수 있다.

[0073] Zn을 구리 합금에 첨가하면, 색이 상당히 변하지만, 이러한 합금은 "백색" 또는 무색이 될 수 없다. 대신, Zn의 함량이 약 30%까지 증가하면, Cu-Zn 합금("황동")은 금색 내지 황색이 된다. Zn이 33%를 넘어가면, 상기 합금은 다시 적색을 띠며, 새로운 결정 구조가 형성된다. 또한, 고-Zn 황동은 특정 조건 하의 단범위 배열을 나타내며, 이는 연성을 제한하고, 서비스에서의 특성 변화를 유발한다. Zn은, 구리계 합금("양은" Cu-Ni-Zn 합금 기준)의 표백시 Ni의 필요성을 감소시킬 수 있다. 이의 외관은 백색 Cu-Ni 합금에 가까우며, Zn 함량으로 인해 약간 혼합된 황색을 갖는다.

[0074] 구리 합금에 철을 첨가하는 것은 이의 낮은 용해도로 인해 제한된다. 3.5% 초과 Fe의 혼화성 갭이 존재하며, 이는 고-Fe 합금의 구조를 방해한다. 0.5% 내지 2.5%의 Fe가, 적합한 열처리에 의해 고용체로 보유될 수 있으며, 이는, 동일한 수준에서 Ni과 거의 유사하게 효과적인 표백제이다. Fe도 강력한 강화제일 수 있으며, 상기 합금 중의 P(인)과의 반응에 의해서 또는 직접적으로도 침전물을 형성할 수 있다.

[0075] 아연 및 알루미늄은, 색에 관해서는 구리 합금과 유사하지만, 금색-황색을 달성하기에는 Al이 상당히 더 효과적이다. 6%의 Al을 첨가하면(합금 C32), Cu-15Zn(합금 C29)과 유사한 색을 얻는다. 시간이 흐르면서, Cu-Al 합금(Zn, Mn 및 Fe와 같은 다른 원소를 갖는 합금 포함)은, 내변색성 및 내부식성에 유익한 단단한 옥사이드 부동태막을 형성한다. 이러한 효과는 또한 Cu와 Al의 합금의 항균 효과를 감소시키며, 따라서 항균 용도를 위해 Al은 최소로 유지되어야 한다. Al-함유 합금의 열간 및 냉간 압연 및 열 처리는, 많은 다른 합금 원소들과의 상호작용으로 인해, Al이 없는 합금에 비해 더 복잡하다.

[0076] 본 발명의 주된 목적 중 하나는, 백색 시각적 외관을 갖지만 감소된 Ni 함량을 갖는 구리 합금을 제공하는 것이다. 구리계 합금의 색에 대한 합금 첨가 효과에 관한 상기 설명은, 이러한 목적을 달성하는 방법을 암시한다. Ni의 일부를 Zn으로 대체함으로써, 감소된 Ni 함량을 갖는 합금이 생성될 수 있지만, 이의 색은, 동일한 총 Cu 함량을 갖는 Cu-Ni 합금에 비해 더 황색이 되는 경향이 있다. 나머지 Ni의 일부를 추가로 Mn으로 대체함으로써, 실질적으로 백색(무색) 외관을 가지면서 훨씬 더 적은 Ni 함량을 갖는 합금이 가능하다. (특히 총 합금 함량에서) 낮은 수준의 Ni을 보유하는 것이, 목적하는 백색을 유지하는 것을 돕고, 또한 대기 내변색성, 및 인간 피부로부터의 체액과의 접촉으로 인한 착색을 감소시키는 면에서 이점을 갖는 것으로 밝혀졌다. 따라서, 백색 시각적 외관을 갖는 구리 합금은, 개선된 색 및 내변색성을 위해, 낮은 수준으로 Ni을 유지하면서, 통상적인 합금에서 Ni을 Zn 및 Mn의 조합물로 대체함으로써 발견된다.

[0077] 본 발명의 또다른 특징은, Cu-Zn-Mn 합금의 백색화를 개선하기 위해 Ni 대신에 또는 Ni과 함께 Fe을 사용할 수 있다는 것이다. 시판되는 Cu-Ni 합금의 색을 측정할 경우, 이들 합금 중 몇몇의 백색화는 Ni 함량 단독으로부터 예상되는 것보다 우수한 것으로 밝혀졌다. 본건의 합금은, 이러한 합금의 열간 및 냉간 작업 특성을 개선시키기 위해 첨가된 상당량의 Fe을 함유하는 것으로 밝혀졌다. 또한, Cu-Fe 합금에 대한 조사에서, 이러한 합금은 낮은 총 합금 함량으로 인해 여전히 분명히 적색이지만, 동일한 합금 함량의 Cu-Zn 또는 Cu-Mn에서 예상되는 것보다 백색에 가까운(CIELAB 스케일 상의 더 낮은 a^* 값) 것으로 나타났다. 이를 기초로 하여, 본 발명자들은 본 발명의 합금에 2.5% 이하의 Fe을 첨가하였으며, 이로써 심지어 30% 초과하는 총 합금 함량까지도 개선된 백색화가 달성되는 것으로 밝혀졌다. 또한, Ni의 존재는 Fe의 효과를 방해하지 않으며, 이들 중 하나 또는 둘 다가 Cu-Zn-Mn 합금의 백색화를 개선시키는 데 사용될 수 있는 것으로 밝혀졌다. 또한, 상기 합금의 고용체 중의 Fe의 존재는(특정 총 합금 함량으로), 목적하는 백색을 유지하는 것을 돕고, 또한 대기 변색성, 및 인간 피부로부터의 체액과 접촉으로 인한 착색을 감소시키는 면에서 이점을 갖는 것으로 밝혀졌다(이러한 특성에 대한 낮은 수준의 Ni의 효과와 유사함). 이러한 효과는 또한, Ni 단독 대신에 Fe 또는 Fe와 Ni의 조합이 사용되는 경우에 발견된다. 따라서, 백색 시각적 외관을 갖는 구리 합금은, 개선된 색 및 내변색성을 위해, 낮은 수준의 Ni, Fe 또는 Ni와 Fe의 조합물을 유지하면서, 통상적인 합금의 Ni을 Zn 및 Mn의 조합물로 대체함으로써 발견된다.

[0078] 외관(예컨대, 건축 또는 건설업자의 하드웨어)을 위해 구리계 합금을 선택하는 데 있어서 중요한 인자는, 시간에 따른 외관의 안정성이다. 스테인레스강은 대기에 노출시 외관이 많이 변하지는 않으며, 그 이유는, 가시적인 변색 및 부식을 방지하는 옥사이드 부동태막이 형성되기 때문이며, 따라서 "스테인레스"로 간주된다. 불행하게도, 스테인레스강은, 구리계 합금으로 달성될 수 있는 광범위한 색 및 톤에 이용가능하지 않으며, 스테인레스강은 적절히 제조된 구리 합금의 평균 특성도 갖지 않는다. 전통적으로는, 스테인레스강의 부동태 표면과 기능면에서 유사하게 Ni이 합금의 표면에서 옥사이드 부동태층을 형성하기 때문에, 개선된 대기 내변색성을 위해 Ni이 구리 합금에 첨가된다. 바람직한 백색 외관, 및 통상의 고-Ni 백색 구리계 합금과 실질적으로 동일한 대기 내변색성을 갖는 합금을 제공하기 위해, 감소된 Ni 함량을 갖는 백색 구리 합금의 화학적 조성을 조정하는 것이 가능함이 밝혀졌다.

[0079] 구리 합금의 변색은, 대기로부터의 산소와의 반응에 의해 시간에 따라 옥사이드 막이 형성된 결과이다. 이는 일반적으로 표면이 검어짐(darkening)으로 나타나지만, 기재 물질로부터 형성된 옥사이드의 상이한 색(및 계면-층 효과)은 또한, 물질의 원래 외관에 비해 색조 및 색도에서의 차이를 가져온다. 노출 전후의 색을 비교함으로써, 변색의 크기를 정량화하고, 상이한 합금들 사이에서 객관적인 비교를 수행할 수 있다.

[0080] 측정된 CIELAB 값을 갖는 샘플들 간의 색 차이는 용이하게 계산되며, 다양한 색 차이와 색-허용차(color-tolerance)의 관계식은 ASTM 표준 D2244-07^{e1}["기기로 측정된 색 좌표로부터 색-허용차 및 색 차이의 계산에 대한 표준 실시"; ASTM 인터내셔널; 2007년 5월 1일]에 제시되어 있다. L^* , a^* , b^* 로 각각 제시된 2가지 색 사이의 총 색 변화 ΔE_{ab}^* 는 하기 식으로 계산될 수 있다.

[0081]
$$\Delta E_{ab}^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$$

[0082] ΔE_{ab}^* 는, 색 차이의 크기를 제공하지만, 이러한 차이의 성격이 암시하는 바는 제공하지 못하며, 그 이유는, 상기 값이 색조, 색도 및 명도 차이의 상대적 크기 및 방향을 나타내지 않기 때문이다(ASTM 표준 D2244-07^{e1}, 6.2.2절 참조). 이는, 상기 3가지 인자 중 하나에서 색 변화가 우세하고 이러한 색 변화의 성질이 용이하게 이해될 경우에는 대개 유용하지만, 측정된 색 변화에 2개 또는 3개의 요소가 상당히 기여할 경우에는 덜 유용하다. 또한, 명도 L^* , 색도 C^* 및 색조 H^* 의 상대적 차이를 보다 잘 이해하기 위해, L^* , a^* , b^* 직교좌표계를 L^* , C^* , H^* 원기둥 좌표계로 변환시키는 것도 가능하다. 따라서, 대응 총 색 차이 식은 다음과 같다.

[0083]
$$* \Delta E_{ab}^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta C^*)^2 + (\Delta H^*)^2]^{1/2}$$

[0084] 대안적인(alternate), 계산된 색 차이 ΔE_{CMC} [영국 염색업자 및 컬러리스트 협회의 색 측정 위원회(Colour Measurement Committee; CMC)에 의해 정의된 바와 같음]가, 단일 수치(single-number) 셰이드-패싱(shade-

passing) 식(또한, ASTM 표준 D2244-07^{e1}에서 정의됨)으로서 사용되도록 의도된다. 이는, CIELCH 원통형 좌표계에 기초한 허용오차(tolerancing) 시스템으로서 개발되었으며, 표준치로부터의 차이가 목적 용도에 적합한 한도 내에 드는, 표준 색(색 공간에서의 특정 점) 주위의 타원체를 정의한다. 색 차이 ΔE_{CMC} 는 하기 식으로 제시된다.

$$\Delta E_{CMC}^* = cf [(\Delta L^*/(l \cdot S_L))^2 + (\Delta C^*/(c \cdot S_C))^2 + (\Delta H^*/(S_H))^2]^{1/2}$$

상기 식에서의 변수들은, 스펙트럼 민감성의 차이, 및 명도 대 색도 및 색조의 상대적 중요성을 설명하는 것이며, 따라서 인간의 감지에 대해 시각적으로 허용가능한 색의 실제 범위와 수치적 허용오차 사이에 더 우수한 일치성이 존재한다. 특히, 상업 인자(commercial factor)(cf)는, 주어진 용도에 대한 목적하는 범위에 맞게 변할 수 있다. $\Delta E_{CMC} = 1$ 은, 단지 감지가 가능한 색 차이를 나타내는 것으로 생각된다.

대기 노출로 인한 색 변화에 대한 내성을 비교하기 위해, 주어진 시간 및 온도에서, 노출 전(시간 = 0) 및 노출 후의 샘플 간의 실제 색 변화에 기초하여 ΔE_{CMC} 를 계산하였다. 더 작은 E_{CMC} 값(노출로 인한 더 작은 색 변화)은 우수한 대기 내변색성의 척도로 간주된다.

[표 2]

대기 중 변색-실온

합금	초기 색			15일		30일	
	L*	a*	b*	ΔE_{ab}^*	ΔE_{cmc}	ΔE_{ab}^*	ΔE_{cmc}
C3	80.41	2.30	10.27	1.04	0.69	1.25	0.80
C4	79.96	3.65	8.18	1.02	0.56	1.33	0.76
C5	78.79	1.00	5.26	0.43	0.27	0.51	0.37
C6	76.76	0.19	3.74	0.32	0.32	0.43	0.45
C7	79.30	0.84	6.74	0.84	0.48	0.93	0.58
C8	78.29	0.21	6.74	0.48	0.29	0.46	0.31
C11	79.48	3.04	9.09	0.77	0.52	1.30	1.05
C12	78.61	1.99	6.95	1.27	0.71	2.32	1.44
C14	83.10	1.87	11.65	2.08	0.99	2.32	1.11
C15	81.02	1.37	9.57	0.78	0.57	1.95	1.31
C16	80.70	0.88	7.13	1.01	0.50	1.15	0.72
C17	85.58	0.26	15.58	2.75	1.35	3.09	1.54
C19	81.04	0.17	8.61	0.86	0.66	0.92	0.72
C20	80.24	0.15	6.66	0.88	0.74	1.45	1.04
C23	82.29	-0.19	10.52	0.94	0.75	1.05	0.87
C24	82.78	-0.08	8.34	0.59	0.53	0.80	0.71
C26	78.25	0.75	8.30	0.84	0.73	0.90	0.83
I1	78.37	2.71	8.44	0.45	0.34	0.66	0.48
I2	78.49	1.53	6.92	0.80	0.72	0.91	0.85
I3	80.27	2.01	8.43	0.81	0.56	0.85	0.63
I4	78.39	1.82	7.69	0.45	0.41	0.53	0.48
I5	78.70	1.64	7.41	0.60	0.46	0.71	0.52
I6	78.79	1.65	7.28	0.67	0.45	0.72	0.54
I7	78.52	0.64	6.23	0.57	0.58	0.76	0.73
I8	79.09	0.49	6.98	0.68	0.66	0.88	0.79
I9	77.50	0.75	6.05	0.86	0.76	0.97	0.83
S2	77.18	0.30	4.64	0.39	0.16	0.51	0.22
S3	75.89	0.40	4.83	0.27	0.15	0.21	0.14

대기 중 변색으로 인한 색 변화를 상기 표 2에 제시한다. 실온에서 30일 후, 다수의 무-니켈 비교용 합금(합금 C11 내지 C24)은 $\Delta E_{CMC} > 1$ 로 나타났다. 니켈-함유 비교용 합금 C3 내지 C8(4% 초과 Ni 함량 가짐)은 모두 더 적은 색 변화를 나타내었으며, $\Delta E_{CMC} < 1$ 이었다. 본 발명의 합금(합금 I1 내지 I9) 역시 $\Delta E_{CMC} < 1$ 를 나타내었으며, 심지어 Ni이 3.5% 미만이었다. 합금 C16과 합금 I8을 비교하면, (균형잡힌 색의 Cu-Zn-Mn 합금에) 1%의 Fe을 첨가하면 내변색성은 감소하지만, 시각적 외관은 무색에 더 가깝게 움직임을 볼 수 있을 것으로 예상된다. 유사하게, 합금 I7과 합금 C16을 비교하면, 이해할 수 있는 바와 같이, 3%의 Ni을 첨가하면 또한 더 백색의 합금이 제공되고 내변색성이 상당히 개선되는 것을 볼 수 있을 것으로 예상된다. Ni 및 Fe을 둘 다 첨가하면(합금 I9), 이들 두 원소의 색 및 변색 이점이 독립적으로 나타나고 서로 방해하지 않을 것으로 예상된다.

[0091] [표 3]

대기 중 변색-승온

합금	초기 색			150℃, 7시간		150℃, 24시간	
	L*	a*	b*	ΔE^*_{ab}	ΔE_{cmc}	ΔE^*_{ab}	ΔE_{cmc}
C3	80.41	2.30	10.27	18.2	12.4	20.9	14.4
C4	79.96	3.65	8.18	52.4	31.5	46.9	40.3
C5	78.79	1.00	5.26	16.7	14.9	30.3	26.7
C6	76.76	0.19	3.74	13.2	13.3	21.1	23.0
C7	79.30	0.84	6.74	19.4	15.3	29.6	22.9
C8	78.29	0.21	6.74	16.9	14.2	16.9	14.2
C11	79.48	3.04	9.09	18.3	13.8	28.5	21.5
C14	83.10	1.87	11.65	20.8	13.9	28.1	19.1
C16	80.70	0.88	7.13	13.4	11.5	17.6	15.6
C26	78.25	0.75	8.30	12.9	10.5	16.6	13.9
I2	78.49	1.53	6.92	12.4	10.8	15.9	14.0
I3	80.27	2.01	8.43	15.1	12.2	21.2	17.5
I4	78.39	1.82	7.69	13.3	10.9	16.8	12.7
I5	78.70	1.64	7.41	13.0	11.0	19.1	16.1
I6	78.79	1.65	7.28	13.0	10.9	18.0	15.1
I7	78.52	0.64	6.23	6.6	5.4	9.3	9.1
I8	79.09	0.49	6.98	9.1	8.4	12.7	11.9
I9	77.50	0.75	6.05	8.0	7.4	10.4	9.9
S2	77.18	0.30	4.64	3.1	2.9	4.0	3.8
S3	75.89	0.40	4.83	2.5	2.4	3.0	2.8

[0092]

[0093]

산화 또는 부식 연구의 목적에서 더 긴 기간의 노출을 모의시험하기 위해, 승온이 종종 사용된다. 모의실험할 조건 하에서 옥사이드 또는 부식 생성물의 성질이 동일한 온도-시간 조건을 선택하는 것이 중요하다. 예를 들어, 공기 중의 적당한 승온에서(200℃ 이상), 적색 Cu₂O(이후, CuO로 전환됨) 위에 검은 CuO를 직접 형성하는 것이 바람직하며, 이는 3가지 요소(색조, 색도 및 명도)의 모든 면에서 대기 중 변색 동안의 색 변화 성질에 영향을 준다. 이러한 노출은 또한, 적당한 승온에서(예컨대, 부엌 기기 상의 패널) 사용되는 경우 또는 자동 식기세척 또는 오토클레이브 살균 사이클로 처리될 경우 물질이 어떻게 반응할 지를 보여준다.

[0094]

승온 대기 노출로 인한 색 변화를 상기 표 3에 제시한다. 합금 샘플(쿠폰으로도 불림)을, 다른 색 샘플들과 동일한 절차로 세척하고 제조하였으며, 노출 전에 CIELAB 색을 측정하였다. 노출 후 색을 재평가하고, ΔE_{CMC} 를 계산하였다. 150℃에서 7시간 또는 24시간 동안 로(furnace) 처리 후, 본 발명의 합금(합금 I2 내지 I9)은, 표 3에 열거된 임의의 비교용 구리 합금(합금 C3 내지 C26)과 동일하거나 더 적은 색 변화를 나타냈다. 본 발명의 바람직한 실시양태(합금 I7 내지 I9)는, 열거된 임의의 구리 합금 중에서 가장 작은 색 변화를 나타냈다. 특히 관심있는 것은, 합금 C16과 상기 바람직한 실시양태 간의 비교이다. 합금 C16은 본질적으로 상기 실시양태와 동일하지만, Ni 또는 Fe가 없고, 150℃에서 24시간 후, 색 변화 ΔE_{CMC} 가 15.6이다. 1% Fe을 갖는 동일한 합금(합금 I8)의 경우, ΔE_{CMC} 가 11.9이며, 이는, Fe의 첨가가 합금의 백색화를 개선시킬 뿐만 아니라 내변색성도 증가시키기를 예시하는 것이다. 이는, 합금 I7 및 I9의 경우에도 사실이며(또는 더 그러하고)(ΔE_{CMC} 가 9.1 내지 9.9), 기본적인 Cu-Zn-Mn 합금에 Ni(또는 Ni 및 Fe)을 첨가하면, 합금의 내변색성뿐만 아니라 백색화도 급격히 개선된다.

[0095]

접촉 표면(난간, 도어 하드웨어, 조리대, 기기 패널, 병원 장비 등)은 이의 기능의 일부로서, 물, 땀, 피지, 및 기타 체액의 필름과 반복적으로 접촉한다. 이러한 체액은 성분들의 복잡한 혼합물을 함유하며, 이들 중 다수는 구리 및 구리 합금에 대해 현저히 부식성이다. 인간 피부와의 반복된 접촉 후 이들 합금의 외관이 어떻게 변하는지를 평가하는 것은, 이들 합금을 접촉 표면 용도로 선택하는 데 중요할 뿐만 아니라, 이들의 외관을 유지하기 위해 필요한 세척 빈도를 결정하는 데도 유용하다. 기능적 관점에서, 스테인레스강 및 유사한 병원 표면의 경우, 건강관리 상황에서 교차-감염을 최소화하기 위해, 일주일에 1회 내지 매일 수차례 범위의 세척 및 살균 사이클이 권장된다.

[0096] [표 4]

접촉 변색-실온

합금	초기 색			3일		7일	
	L*	a*	b*	ΔE^*_{ab}	ΔE_{cmc}	ΔE^*_{ab}	ΔE_{cmc}
C3	80.41	2.30	10.27	6.92	3.70	8.79	4.37
C4	79.96	3.65	8.18	3.49	2.00	7.05	3.35
C5	78.79	1.00	5.26	1.93	1.68	4.55	2.88
C6	76.76	0.19	3.74	3.05	1.77	6.25	2.90
C7	79.30	0.84	6.74	4.49	2.46	6.45	3.60
C8	78.29	0.21	6.74	5.31	2.83	6.27	3.38
C11	79.48	3.04	9.09	4.80	2.74	6.96	3.93
C12	78.61	1.99	6.95	2.51	1.69	5.63	3.38
C14	83.10	1.87	11.65	3.17	1.86	9.90	4.78
C15	81.02	1.37	9.57	4.02	2.30	5.58	3.35
C16	80.70	0.88	7.13	4.22	2.56	5.85	3.30
C17	85.58	0.26	15.58	4.98	2.62	9.74	4.85
C19	81.04	0.17	8.61	2.14	1.87	6.13	4.04
C20	80.24	0.15	6.66	1.52	1.24	5.47	3.23
C23	82.29	-0.19	10.52	1.39	0.89	7.68	4.12
C24	82.78	-0.08	8.34	1.09	0.76	7.47	4.40
C26	78.25	0.75	8.30	2.62	1.66	4.75	3.03
I1	78.37	2.71	8.44	3.22	1.99	7.91	4.18
I2	78.49	1.53	6.92	4.26	2.68	6.72	3.72
I3	80.27	2.01	8.43	3.01	1.80	7.56	4.54
I4	78.39	1.82	7.69	2.75	1.84	6.72	4.49
I5	78.70	1.64	7.41	2.27	1.54	4.91	3.28
I6	78.79	1.65	7.28	1.20	0.91	3.33	2.34
I7	78.52	0.64	6.23	1.72	1.16	2.93	1.90
I8	79.09	0.49	6.98	3.70	2.24	5.67	3.50
I9	77.50	0.75	6.05	2.03	1.37	3.18	2.06
S2	77.18	0.30	4.64	0.46	0.48	2.19	1.67
S3	75.89	0.40	4.83	2.29	1.67	3.93	2.75

[0097]

[0098]

관심있는 합금의 쿠폰을 세척하고, 목적하는 표면 피니시(6 내지 18 Ra)로 제조하였다. 인간 피부 및/또는 체액과의 임의의 접촉 전에 초기 색을 결정하였다. 상기 쿠폰을 매일 접촉시키고, 색 변화를 결정하고, 비교를 위해 계산하였다. 결과를 상기 표 4에 제시한다. 반복적 피부 접촉 3일 후, 모든 백색 합금은 내오염성에서 약간의 차이를 나타냈고, ΔE_{cmc} 는 1.2 내지 2.8이었다. 임의의 특정 합금 원소 또는 원소들의 조합물의 함량과의 임의의 강한 연관성은 보이지 않았다. 반복적 노출 7일 후, 합금들 사이의 차이는 심지어 더 적어졌지만, 총 색 변화는 더 커졌으며, ΔE_{cmc} 는 2.9 내지 4.4였다. 본 발명의 합금은, Ni 및/또는 Fe의 함량은 통상적인 백색 구리계 합금의 Ni 함량에 비해 상당히 낮았지만, 인간 피부 및/또는 체액과의 접촉으로 인한 색 변화에 대한 내성 면에서 통상적인 합금에 비해 나쁘지 않았다.

[0099]

구리계 합금의 많은 용도는, 전기 전도성 또는 이러한 전도성에 대한 내성을 포함한다. 예를 들어, 제어된 전기 전도도 또는 저항성은, 합법적인 유통 주화 또는 토큰 및 불법적인 "대용주화(slug)" 간의 분별에 있어서, 색 및 전기적 특성의 특정 조합이 바람직한 보안 특징으로서 사용된다. 이는 또한, 전기 장비(예컨대, 퓨즈 및 회로 차단기)의 활동을 제어하는 데도 사용된다. 전도도는 주로 합금 함량에 의해 조절되며, 다른 합금 원소를 순수한 구리(100% IACS 전도도를 가짐)에 첨가하면, 전도도를 어느 정도 감소시킬 것이다. 비교용 합금 및 본 발명에 따른 합금의 전도도를 표 1에 열거한다.

[0100]

합금 C29(Cu-15Zn, 37% IACS), 합금 C31(Cu-15Ni, 9.15% IACS) 및 합금 C30(Cu-12Mn, 4.15% IACS)을 비교하면, 다양한 합금 원소가 전기 전도도에 대해 상이한 효과를 가짐을 알 수 있다. 이의 이점을 이용하여, 특정 시각적 외관을 유지하면서 특정 전도도를 갖는 합금을 설계하는 것이 가능하다. 합금 I1은 백색 시각적 외관을 갖고, 합금 C5와 유사한 전기 전도도(5.1% IACS)를 갖지만, C5에서의 24.5% Ni에 비해 단지 6% Ni만 함유하며, 이로써 미국 유통 주화를 대체하는 경우 상당한 비용 절감을 제공할 수 있다.

[0101]

본 발명의 이점은, 본 발명의 백색 구리계 합금이 항균성을 갖는다는 것이다. 구리 및 다수의 구리계 합금은, 적절히 제조되는 경우, 상기 합금의 표면 상에 노출된 박테리아 및 기타 미생물의 생존능을 감소시킨다. 박테리아를 불활성화시키는 데 있어서 합금 표면의 효과는, 합금의 화학적 성분뿐만 아니라 기타 요인, 예컨대 국제

특허 출원 제PCT/US2007/069413호에 제시된 바와 같은 표면 거칠기와 관련된다. 상기 표면 상에서 박테리아의 99.9%를 불활성화시키는 데 필요한 노출 시간은, 고려되는 합금의 항균성의 유용한 척도이며, 공개된 값과 비교하기 위해, 구리 개발 협회의 후원을 받은 2003년 11월 연구(윌크스(Wilks) 등)에 기초한 시험 절차를 사용하였다.

[0102] 관심있는 합금의 쿠폰(약 22 mm 정사각형)을 제조하고 노출 전에 살균하였다. 제조된 쿠폰을 페트리 디쉬 내의 살균된 필터 페이퍼 상에 두었다. 영양액 중의 활성 박테리아 배양액(E. coli, 아메리칸 타입 컬처 컬렉션 [American Type Culture Collection; ATCC] 균주 11229, 그람-음성)의 5 내지 20 μ L 분취량을 상기 쿠폰의 표면에 적용하였으며, 이 접종원은 최소 10^6 내지 10^8 콜로니-형성 단위/밀리리터(CFU/mL)를 함유하였다. 목적하는 노출 시간 후, 상기 쿠폰을, 살균된 버터필드(Butterfield) 완충액(여과되고 탈이온된/역삼투된 실험실-등급의 물 중의 3.1×10^{-4} M K_2HPO_4) 20 mL를 함유하는 튜브에 넣고, 5분 동안 초음파 교반하여, 임의의 생존 박테리아 콜로니를 상기 쿠폰의 표면으로부터 현탁시켰다. 생존 박테리아 콜로니의 현탁액을 4회 연속적으로 희석하였다(1/10, 1/100, 1/1000, 및 1/10000). 원래의 현탁액 및 각각의 희석액의 20 μ L 분취량을 영양 한천 상에 플레이팅하고, 35 내지 37°C에서 48시간 동안 배양하여, 생존 콜로니를 계수하였다. 베이스라인(상기 쿠폰 상에 노출된 원래 접종원 내의 콜로니의 수)을 점검하기 위해, 원래의 접종원의 20 μ L 분취량을 금속 쿠폰 상에 노출하지 않고, 20 mL의 살균 완충액을 함유하는 튜브에 직접 넣었으며, 이어서 이를, 상기 쿠폰으로부터의 생존자의 현탁액에서와 동일한 방식으로 처리하였다(초음파 교반하고, 희석하고, 한천 플레이트 상에 두고, 배양 후 계수함). 복제된 쿠폰을 노출시키고, 희석액을 2회씩 플레이팅하여, 생물학적 실험에서의 통상적인 통계적 편차를 평균화하였다. 각각의 한천 플레이트 상에 존재하는 콜로니의 수를 계수하고, 원래 베이스라인 중의 [콜로니-형성 단위(CFU)의 수]/mL 및 노출된 쿠폰으로부터의 CFU 수/mL를 계산하여, 모든 희석액을 확인하였다. 통계학적 가변성을 최소화하기 위해, 5 내지 400 콜로니를 나타내는 플레이트만 최종 계산에 사용하였다. 박테리아 카운트의 99.9% 감소(CFU에서 $3\log_{10}$ 의 감소)를 달성하는 데 필요한 노출 시간 및 완전 불활성화를 위한 시간이 항균 효과의 주된 척도이다.

[0103] E. Coli를 사용하여 실험한 본 발명의 합금의 항균 시험 결과를 하기 표 5 및 도 4에 제시한다. 비교를 위해, E. Coli를 사용하여 실험한 상업적 합금에 대한 공개된 정보(윌크스 및 키빌(Wilks 및 Keevil))를 하기 표 5에 포함시켰다.

[0104] [표 5]

구리 합금의 항균 효과

샘플명 (윌크스 및 키빌)	등가 합금 (표 1로부터)	99.9% 감소까지의 시간	완전한 불활성화까지 의 시간
110 CDA	C1	75-90	90
220 CDA	C32	90-105	105
260 CDA	C2	90-105	120
706 CDA	C4	90-105	105
713 CDA	C5	90-105	120
752 CDA	C8	90-105	105
Y90 CDA	C3	90	120
	I1	45-60	60
	I2	45-60	60

[0105]

[0106] 비교용 합금 C32(Cu-10Zn)는 90 내지 105분 노출 후 박테리아 카운트에서 99.9% 감소를 나타내고, 105분 후에 완전 불활성화를 나타냈다. 합금 C4(Cu-10Ni-1Fe)는 합금 C32와 본질적으로 동일한 효과를 가졌다. 더 높은 합금 함량을 갖는 유사한 합금(C2[Cu-30Zn] 및 C5[Cu-25Ni-0.5Fe])는 약간 덜 효과적인 것으로 나타났으며, 90 내지 105분에서 99.9% 감소를 나타내고, 120분 후에야 완전 불활성화를 나타냈다. 합금 C8(Cu-17Zn-18Ni)은, 이러한 합금들 사이에서 화학적으로 중간체이며, C22000 합금 C32 및 합금 C4에 비해 약간 적은 중간체 항균 효과를 나타냈다. 시판되는 주화용 합금(올린 브라스(Olin Brass)로부터의 Y90, 비교용 합금 C3, Cu-12Zn-4Ni-7Mn)도 본 발명의 합금과 유사하게 Mn을 함유하지만, 본 발명의 실질적 백색이 아닌 "금색 시각적 외관"을 갖도록 균형을 이루었다. C3의 항균 효과는 Mn이 없는 합금보다 약간 우수하였으며, 거의 90분 노출에서 99.9% 감소를 나타내고, 120분 후에 완전 불활성화를 나타냈다. 합금 C1(시판되는 순수한 구리)은 75 내지 90분 노출 후의 박테리아 카운트에서 99.9% 감소를 나타냈고, 90분 후에 완전 불활성화를 나타냈다.

[0107] 공개된 결과에 기초하여, 본 발명의 합금의 항균 효과가 합금 C3(Y90)과 유사할 것으로 예상되었다. 아연은 다

소 더 높고(더 긴 시간에 도움이 됨, 합금 C32 및 합금 C2의 비교로부터) 니켈은 약간 더 낮았다(더 짧은 시간, 합금 C4 및 C5 비교). 합금 C8 및 C3을 비교하면, Mn은 항균 효과에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 보이지만, 대부분의 합금에서 나타나는 박테리아 카운트의 급격한 감소보다는 더 점진적이고 더 초기의 감소가 존재했다. 뜻밖에도, 초기 시험은, 45 내지 60분 사이에서 CFU 카운트의 99.9% 감소를 나타냈으며(다른 합금보다 40% 빠름), 60분 후에 완전 불활성화를 나타냈다(40 내지 50% 빠름). 후속적인 시험은, 10분 이하의 짧은 시간에 99.9% 감소를 나타내고, 15 내지 30분 사이에 완전한 불활성을 나타냈으며, 동일한 제조 방법 및 절차를 사용하고 그람-양성 박테리아 스타프 아우레우스(*Staph. Aureus*, *S. aureus*)[ATCC 6538]를 사용하여 실험한 동일한 합금의 경우, 유사한 결과를 나타냈다. 본 출원의 변형된 고-Mn 합금에서의 증가된 멸살(kill) 속도의 원인이 되는 매커니즘은 분명하지 않지만, 이는, Cu, Zn 및 Ni의 합금 상에 존재하는 옥사이드 부동태층의 억제와 관련된 것으로 보인다.

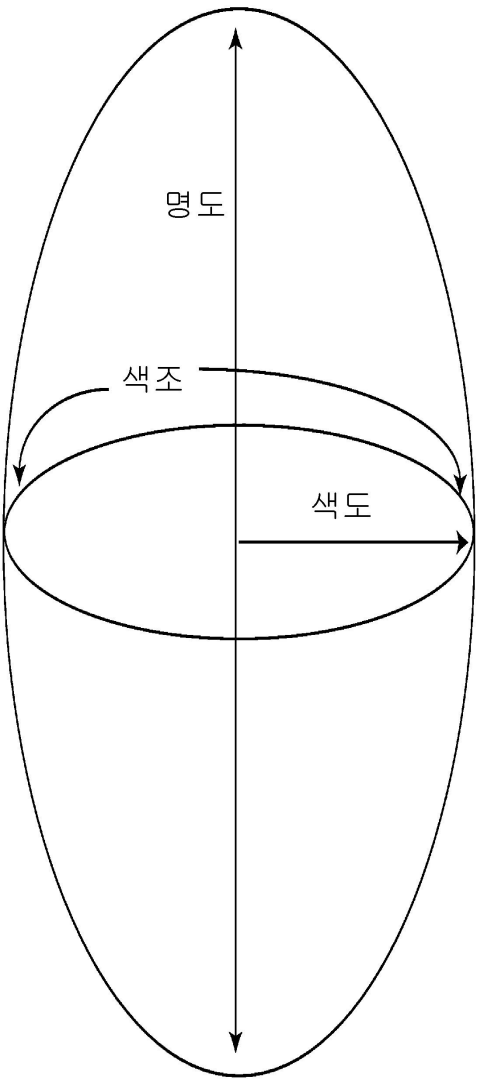
[0108] 본원에 개시된 바와 같은 본 발명의 목적, 특징 및 이점을 충분히 만족시키는 구리 합금이 본 발명에 따라 제공됨이 분명하다. 본 발명이 특정 실시양태와 함께 기술되었지만, 이러한 설명에 기초하여 많은 대안, 변형 및 변화가 자명하게 존재함이 당업자에게 명백할 것이다. 따라서, 본 발명은, 첨부된 특허청구범위의 넓은 진의 및 범주 내에 드는 이러한 많은 대안, 변형 및 변화를 포함하고, 본원에 개시된 특정 실시예로 제한되지 않는 것으로 의도된다.

[0109] 또한, 다수의 요소 또는 단계의 기능 또는 구조가 하나의 요소 또는 단계로 결합되거나, 하나의 단계 또는 요소의 기능 또는 구조가 다수의 단계 또는 요소로 분리될 수 있음을 이해할 것이다. 본 발명은 이러한 모든 조합을 고려한다. 달리 언급되지 않는 한, 본원에 묘사된 다양한 구조의 치수 및 형태가 본 발명을 제한하는 것으로 의도되지 않으며, 다른 치수 또는 형태도 가능하다. 다수의 구조 요소 또는 단계는 단일의 통합된 구조 또는 단계로 제공될 수 있다. 다르게는, 단일의 통합된 구조 또는 단계는 개별적인 다수의 요소 또는 단계로 분리될 수 있다. 또한, 본 발명의 특징이, 예시된 실시양태 중 단지 하나의 맥락에서 기술되었지만, 임의의 주어진 용도를 위해 이러한 특징이, 다른 실시양태의 하나 이상의 다른 특징과 결합될 수 있다. 또한, 상기로부터, 본원에서 독특한 구조의 제조 및 이의 조작도 본 발명에 따른 방법을 구성함을 이해할 것이다. 본 발명은 또한, 본원의 방법의 실시로부터 유래된 중간체 및 최종 생성물도 포괄한다. 또한, "포함하는"이라는 용어의 사용은, 언급된 특징으로 "본질적으로 이루어진" 또는 "이루어진" 실시양태도 고려하는 것이다.

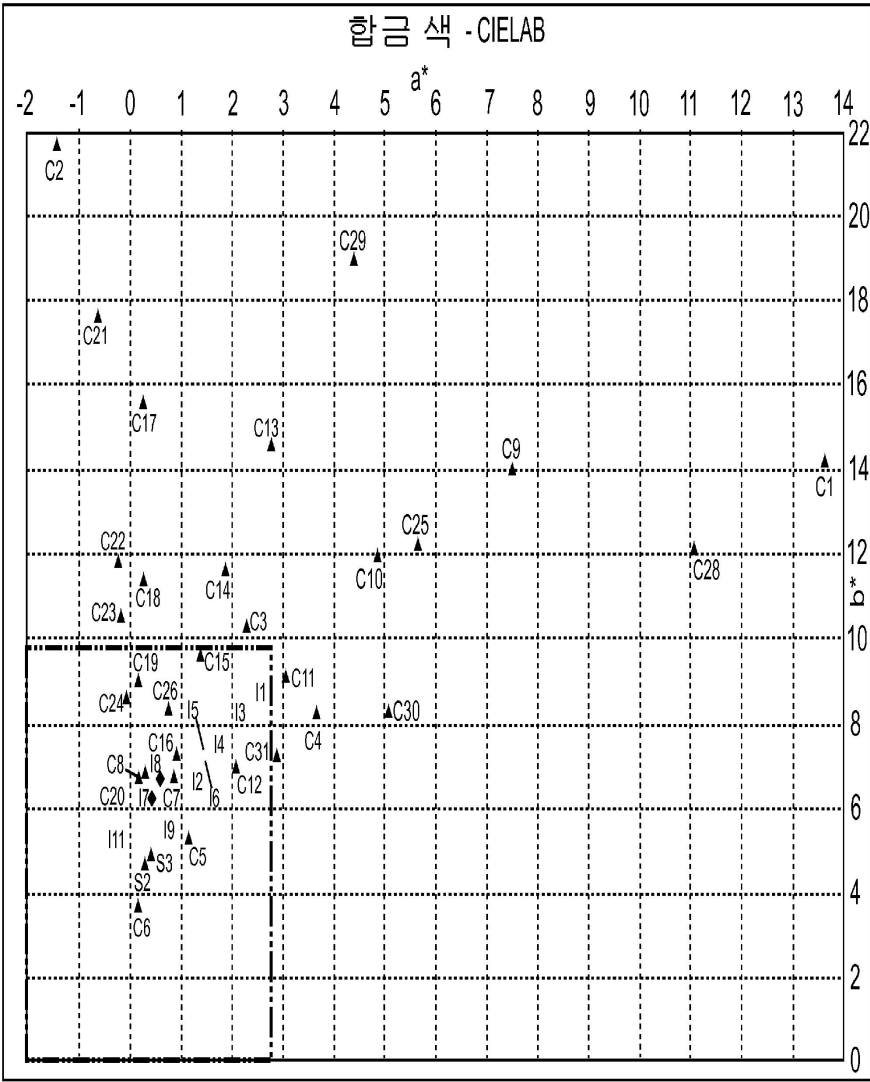
[0110] 본원에 제시된 설명 및 예시는 당업자가 본 발명, 이의 원리 및 이의 실제적인 적용에 익숙해지도록 하기 위한 것이다. 당업자는 본 발명을 다양한 형태로 변형하고 적용할 수 있으며, 특정 용도의 요건에 최대한 맞출 수도 있다. 따라서, 개시된 바와 같은 본 발명의 특정 실시양태가 완전한 본 발명으로 의도되거나 본 발명을 제한하는 것으로 의도되지 않는다. 따라서, 본 발명의 범주는 상기 언급된 설명과 관련하여 결정되는 것이 아니라, 첨부된 특허청구범위 및 이러한 특허청구범위의 자격을 갖는 등가물의 전체 범주와 관련하여 결정되어야 한다. 모든 참고문헌(특허 출원 및 문헌 포함)의 개시내용을 모든 목적을 위해 본원에 참고로 인용한다.

도면

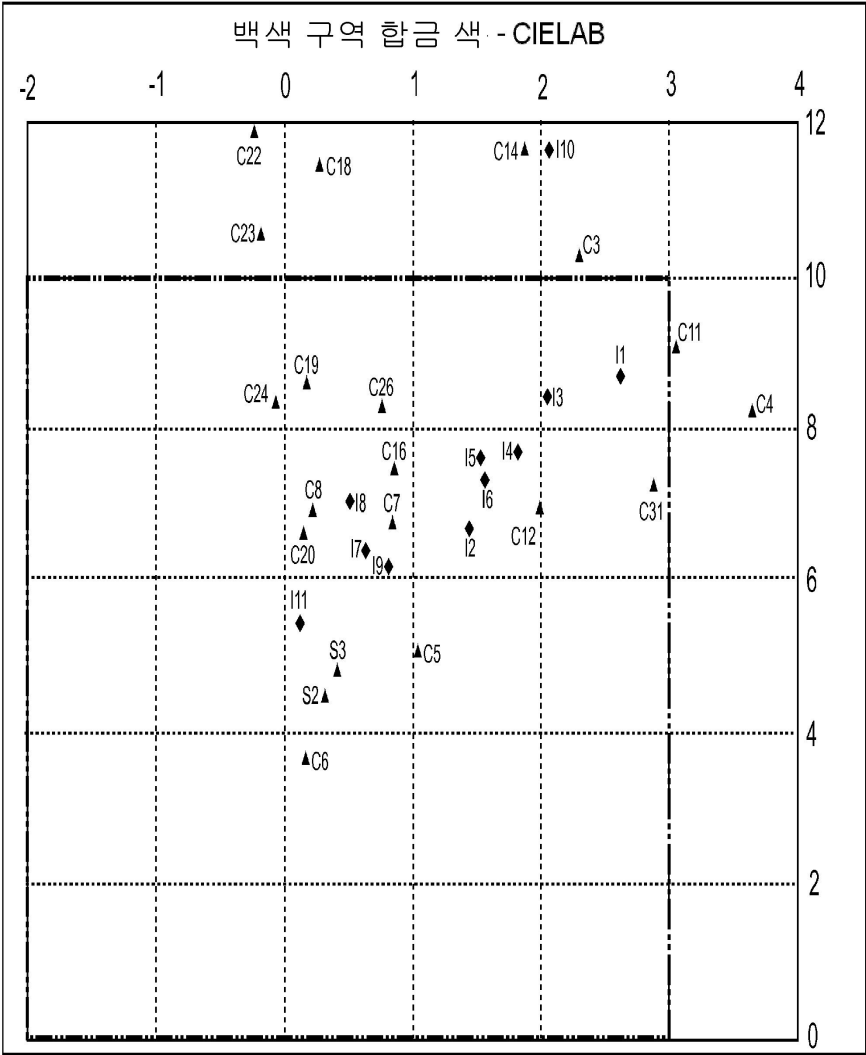
도면1



도면2



도면3



도면4

