

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2020년 4월 30일 (30.04.2020)

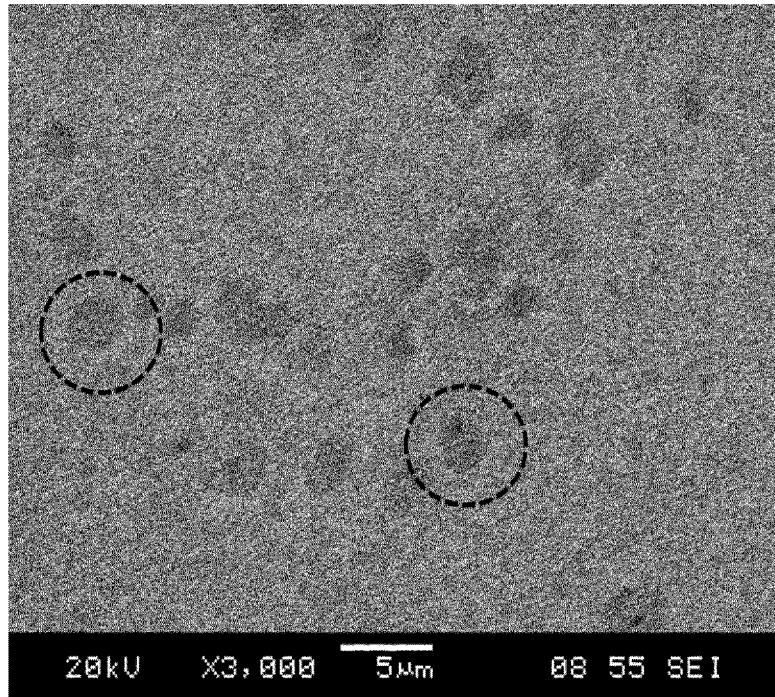


(10) 국제공개번호
WO 2020/085755 A1

- (51) 국제특허분류: C22C 9/02 (2006.01) C22C 1/02 (2006.01) 정원 (YEH, Jeongwon); 08826 서울시 관악구 관악로 1, Seoul (KR).
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2019/013869 (74) 대리인: 강문호 (KANG, Moonho); 06575 서울시 서초구 사평대로 70, Seoul (KR).
- (22) 국제출원일: 2019년 10월 22일 (22.10.2019)
- (25) 출원언어: 한국어 (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (26) 공개언어: 한국어 (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,
- (30) 우선권정보: 10-2018-0126132 2018년 10월 22일 (22.10.2018)KR
- (71) 출원인: 서울대학교산학협력단 (SEOUL NATIONAL UNIVERSITY R&DB FOUNDATION) [KR/KR]; 08826 서울시 관악구 관악로 1, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 박은수 (PARK, Eunsoo); 08826 서울시 관악구 관악로 1, Seoul (KR). 윤국노 (YOON, Kooknoh); 08826 서울시 관악구 관악로 1, Seoul (KR). 김지영 (KIM, Jiy-oung); 08826 서울시 관악구 관악로 1, Seoul (KR). 예

(54) Title: COMPOSITE COPPER ALLOY COMPRISING HIGH-ENTROPY ALLOY, AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(54) 발명의 명칭: 하이엔트로피 합금을 포함하는 복합 구리 합금 및 그 제조 방법



(57) Abstract: A composite copper alloy comprising a high-entropy alloy (HEA), and a manufacturing method therefor are provided. The composite copper alloy comprises: an alloy matrix comprising copper or a copper alloy; and an HEA present in the grains of the alloy matrix. A method for manufacturing the composite copper alloy is a method for manufacturing a composite copper alloy comprising: an alloy matrix comprising copper or a copper alloy; and an HEA present in the grains of the alloy matrix, and comprises the steps of: preparing parent elements of the alloy matrix and parent elements of the HEA; and melting and alloying the parent elements of the alloy matrix and the parent elements of the HEA.



WO 2020/085755 A1

ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(57) 요약서: 하이엔트로피 합금을 포함하는 복합 구리 합금 및 그 제조 방법이 제공된다. 상기 복합 구리 합금은, 구리 또는 구리 합금을 포함하는 합금 기지 및 상기 합금 기지의 결정립 내에 존재하는 하이엔트로피 합금(HEA)을 포함한다. 상기 복합 구리 합금의 제조 방법은, 구리 또는 구리 합금을 포함하는 합금 기지 및 상기 합금 기지의 결정립 내에 존재하는 하이엔트로피 합금(HEA)을 포함하는 복합 구리 합금을 제조하는 방법으로서, 상기 합금 기지의 모원소 및 하이엔트로피 합금의 모원소를 준비하는 단계 및 상기 합금 기지의 모원소 및 상기 하이엔트로피 합금의 모원소를 용해하고 합금화하는 단계를 포함한다.

명세서

발명의 명칭: 하이엔트로피 합금을 포함하는 복합 구리 합금 및 그 제조 방법

기술분야

- [1] 본 발명은 하이엔트로피 합금을 포함하는 복합 구리 합금 및 그 제조 방법에 관한것이다.

배경기술

- [2] 황동(Brass)은 구리(Cu)에 아연(Zn)을 첨가하여 만든 합금으로써 황금빛을 띠어 심미성이 우수할 뿐만 아니라, 우수한 전연성, 가공성 등으로 인해 유려하면서도 정밀한 형상의 구현이 가능하여, 수전(水栓) 사업 및 가스 배관 등에 폭넓게 활용되어 왔다. 특히, 황동이 상기와 같은 다양한 목적으로 활용되기 위해서는 그 절삭성이 매우 중요하다. 하지만 순수한 황동 소재의 경우에는 연성이 너무 커, 절삭 가공간에 쉽게 칩(Chip)이 형성되어 가공성을 급감시키는 문제가 있었다.
- [3] 기존에는 이와 같은 문제의 해결을 위해 황동에 납(Pb)을 합금화하여 기지(황동)에 납 석출물을 형성함으로써 절삭성을 향상시켰다. 납은 구리와 큰 양(+)의 혼합열을 가지며, 큰 용점 차이를 가진다. 이 때문에, 납과 구리(황동) 사이에는 액상 분리에 의한 편정(Monotectic) 반응을 형성하며, 응고시에 액상에서부터 분리되어 미세조직을 형성하기 때문에 대부분의 납 석출물이 결정립계(Grain boundary)가 아닌 결정립 내부에 형성되는 것으로 알려져 있다. 뿐만 아니라, 납은 그 자체로 액상에서의 계면에너지 역시 매우 크기 때문에, 형성되는 석출물이 구형으로 성장하게 된다. 일반적으로 결정립을 따라 필름(Film) 형태의 석출물이 형성되는 경우, 입계를 따라 발생하는 급격한 파단 현상을 보이기 때문에, 납 석출물은 절삭 가공 시에 쉽게 윤활 역할을 하는 것으로 알려져 있어, 그 활용도가 크다.
- [4] 그러나 최근 미국 및 유럽 연합 등을 포함한 국제 사회의 환경 규제에 따라 납이 포함되지 않은 무연 황동(Pb-free brass)의 수요가 급증하면서, 이에 대한 대체재의 연구 개발이 활발하다. 특히 비스무트(Bi)를 포함하는 무연 황동의 경우, 응고 이후 비스무트가 납과 비슷한 열역학적 특성을 가진다고 알려져 상당히 각광받았으나, 비스무트의 낮은 계면 에너지로 인해, 납과는 다르게 황동 소재의 입계를 따라 필름 형태의 석출이 상당량 발생하여, 절삭 가공시에 급격한 파단을 일으키는 문제가 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [5] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명은 물성이 우수한 복합 구리 합금을 제공한다.

- [6] 본 발명은 상기 복합 구리 합금의 제조 방법을 제공한다.
- [7] 본 발명의 다른 목적들은 다음의 상세한 설명과 첨부한 도면으로부터 명확해질 것이다.

과제 해결 수단

- [8] 본 발명의 실시예들에 따른 복합 구리 합금은, 구리 또는 구리 합금을 포함하는 합금 기지 및 상기 합금 기지의 결정립 내에 존재하는 하이엔트로피 합금(HEA)을 포함한다.
- [9] 상기 합금 기지는 제 1상을 가질 수 있고, 상기 하이엔트로피 합금은 상기 제 1상과 분리되는 제 2상을 가질 수 있다.
- [10] 상기 하이엔트로피 합금은 구형을 가질 수 있다. 상기 하이엔트로피 합금은 10 μm 이하의 크기를 가질 수 있다. 상기 하이엔트로피 합금은, Cr, Mn, Fe, Co 및 Ni로 구성된 군에서 선택된 1종 이상의 합금 원소를 포함할 수 있다. 상기 하이엔트로피 합금은, Al, Ta, Nb, V, Mo 및 W으로 구성된 군에서 선택된 1종 이상의 합금 원소를 더 포함할 수 있다.
- [11] 상기 복합 구리 합금은 하기 화학식 1을 가질 수 있다.
- [12] [화학식 1]
- [13] $(\text{Cu}_{100-x}\text{Zn}_x)_y(\text{HEA})_{100-y}$
- [14] (상기 화학식 1에서, $0 \leq x \leq 45$ 이고, $0 < y \leq 10$ at.%이며, HEA는 Cr, Mn, Fe, Co 및 Ni로 구성된 군에서 선택된 1종 이상의 합금 원소를 포함함)
- [15] 상기 구리 합금은, Pb, Sn, Sb, As, Bi, Cd, P, Mg 및 Si으로 구성된 군에서 선택된 1종 이상의 합금 원소를 포함할 수 있다.
- [16] 상기 하이엔트로피 합금이 상기 합금 기지의 결정립 내에 균질하게 분포할 수 있다.
- [17] 상기 합금 기지는, 구리 기지 또는 황동 기지를 포함할 수 있다.
- [18]
- [19] 본 발명의 실시예들에 따른 복합 구리 합금의 제조 방법은, 구리 또는 구리 합금을 포함하는 합금 기지 및 상기 합금 기지의 결정립 내에 존재하는 하이엔트로피 합금(HEA)을 포함하는 복합 구리 합금을 제조하는 방법으로서, 상기 합금 기지의 모원소 및 하이엔트로피 합금의 모원소를 준비하는 단계 및 상기 합금 기지의 모원소 및 상기 하이엔트로피 합금의 모원소를 용해하고 합금화하는 단계를 포함한다.
- [20] 상기 합금 기지는 제 1상을 가질 수 있고, 상기 하이엔트로피 합금은 상기 제 1상과 분리되는 제 2상을 가질 수 있다.
- [21] 상기 용해된 모원소의 합금화에서 응고 속도를 제어하여 상기 하이엔트로피 합금의 석출물이 형성될 수 있다. 상기 하이엔트로피 합금의 형상 및 크기는 10^{-3} K/s 이상 10^3 K/s 이하의 응고 속도에 의해 조절될 수 있다.
- [22] 상기 하이엔트로피 합금은 10 μm 이하의 구형을 가질 수 있다. 상기

하이엔트로피 합금은, Cr, Mn, Fe, Co 및 Ni로 구성된 군에서 선택된 1종 이상의 합금 원소를 포함할 수 있다. 상기 하이엔트로피 합금은, Al, Ta, Nb, V, Mo 및 W으로 구성된 군에서 선택된 1종 이상의 합금 원소를 더 포함할 수 있다.

[23] 상기 복합 구리 합금은 하기 화학식 1을 가질 수 있다.

[24] [화학식 1]

[25] $(\text{Cu}_{100-x}\text{Zn}_x)_y(\text{HEA})_{100-y}$

[26] (상기 화학식 1에서, $0 \leq x \leq 45$ 이고, $0 < y \leq 10$ at.%이며, HEA는 Cr, Mn, Fe, Co 및 Ni로 구성된 군에서 선택된 1종 이상의 합금 원소를 포함함)

[27] 상기 구리 합금은, Pb, Sn, Sb, As, Bi, Cd, P, Mg 및 Si으로 구성된 군에서 선택된 1종 이상의 합금 원소를 포함할 수 있다.

[28] 상기 하이엔트로피 합금이 상기 합금 기지의 결정립 내에 균질하게 분포할 수 있다.

발명의 효과

[29] 본 발명의 실시예들에 따른 복합 구리 합금은 우수한 물성을 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 복합 구리 합금은 우수한 가공성(절삭성 등), 성형성, 및 기계적 물성을 가질 수 있다. 또, 상기 복합 구리 합금은 친환경적이다. 상기 복합 구리 합금은 수전(水栓) 용품 및 파이프(Pipe) 등 다양한 가공품을 제조하는데 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[30] 도 1은 각각 열역학적으로 계산된 (a) 구리(Cu)와 납(Pb) 및 (b) 구리(Cu)와 비스무트(Bi) 간의 2원계 상태도를 나타낸 것이다.

[31] 도 2는 대표적인 조성의 황동($\text{Cu}_{70}\text{Zn}_{30}$)인 비교예 3과 비교예 10인 CrFeCoNi 합금 간의 의사 2원계 상태도(Pseudo-binary phase diagram)를 열역학적으로 계산한 결과를 나타낸 것이다.

[32] 도 3은 비교예 1의 순 구리(Cu)와 비교예 10의 CrFeCoNi 합금 간의 의사 2원계 상태도(Pseudo-binary phase diagram)를 열역학적으로 계산한 결과를 나타낸 것이다.

[33] 도 4는 황동을 구성하는 구리(Cu) 및 아연(Zn)의 관계를 나타내는 2원계 상태도를 나타낸다.

[34] 도 5는 비교예 1인 순 구리(Cu)와 비교예 10의 CrFeCoNi 합금 및 본 발명의 실시예 15의 $\text{Cu}_{90}(\text{CrFeCoNi})_{10}$ 합금의 X선 회절(XRD, X-ray diffraction) 분석 결과를 나타낸다.

[35] 도 6은 본 발명의 실시예 12의 $\text{Cu}_{95}(\text{CrFeCoNi})_5$ 합금의 미세구조를 나타내는 주사 전자 현미경(SEM, Scanning electron microscope) 이미지이다.

[36] 도 7은 각각 실시예 7 내지 10에 해당하는 $\text{Cu}_{95}(\text{CrCoNi})_5$, $\text{Cu}_{95}(\text{CrFeCo})_5$, $\text{Cu}_{95}(\text{CrFeNi})_5$ 및 $\text{Cu}_{95}(\text{FeCoNi})_5$ 합금의 미세구조를 나타내는 광학 현미경(OM, Optical microscope) 이미지이다.

[37] 도 8 은 본 발명의 실시예 19 인 $(\text{Cu}_{70}\text{Zn}_{30})_{90}(\text{CrFeCoNi})_{10}$ 합금의 미세구조를 나타내는 주사 전자 현미경(SEM, Scanning electron microscope) 이미지이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[38] 이하, 실시예들을 통하여 본 발명을 상세하게 설명한다. 본 발명의 목적, 특징, 장점은 이하의 실시예들을 통해 쉽게 이해될 것이다. 본 발명은 여기서 설명되는 실시예들에 한정되지 않고, 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 여기서 소개되는 실시예들은 개시된 내용이 철저하고 완전해질 수 있도록 그리고 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이다. 따라서, 이하의 실시예들에 의하여 본 발명이 제한되어서는 안 된다.

[39] 명세서에서 어떤 구성요소가 다른 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[40]

[41] 본 발명의 실시예들에 따른 복합 구리 합금은, 구리 또는 구리 합금을 포함하는 합금 기지 및 상기 합금 기지의 결정립 내에 존재하는 하이엔트로피 합금(HEA)을 포함한다.

[42] 상기 합금 기지는 제 1상을 가질 수 있고, 상기 하이엔트로피 합금은 상기 제 1상과 분리되는 제 2상을 가질 수 있다.

[43] 상기 하이엔트로피 합금은 구형을 가질 수 있다. 상기 하이엔트로피 합금은 10 μm 이하의 크기를 가질 수 있다. 상기 하이엔트로피 합금은, Cr, Mn, Fe, Co 및 Ni로 구성된 군에서 선택된 1종 이상의 합금 원소를 포함할 수 있다. 상기 하이엔트로피 합금은, Al, Ta, Nb, V, Mo 및 W으로 구성된 군에서 선택된 1종 이상의 합금 원소를 더 포함할 수 있다.

[44] 상기 복합 구리 합금은 하기 화학식 1을 가질 수 있다.

[45] [화학식 1]

[46] $(\text{Cu}_{100-x}\text{Zn}_x)_y(\text{HEA})_{100-y}$

[47] (상기 화학식 1에서, $0 \leq x \leq 45$ 이고, $0 < y \leq 10$ at.%이며, HEA는 Cr, Mn, Fe, Co 및 Ni로 구성된 군에서 선택된 1종 이상의 합금 원소를 포함함)

[48] 상기 구리 합금은, Pb, Sn, Sb, As, Bi, Cd, P, Mg 및 Si으로 구성된 군에서 선택된 1종 이상의 합금 원소를 포함할 수 있다.

[49] 상기 하이엔트로피 합금이 상기 합금 기지의 결정립 내에 균질하게 분포할 수 있다.

[50] 상기 합금 기지는, 구리 기지 또는 황동 기지를 포함할 수 있다.

[51]

[52] 본 발명의 실시예들에 따른 복합 구리 합금의 제조 방법은, 구리 또는 구리 합금을 포함하는 합금 기지 및 상기 합금 기지의 결정립 내에 존재하는

하이엔트로피 합금(HEA)을 포함하는 복합 구리 합금을 제조하는 방법으로서, 상기 합금 기지의 모원소 및 하이엔트로피 합금의 모원소를 준비하는 단계 및 상기 합금 기지의 모원소 및 상기 하이엔트로피 합금의 모원소를 용해하고 합금화하는 단계를 포함한다.

- [53] 상기 합금 기지는 제 1상을 가질 수 있고, 상기 하이엔트로피 합금은 상기 제 1상과 분리되는 제 2상을 가질 수 있다.
- [54] 상기 용해된 모원소의 합금화에서 응고 속도를 제어하여 상기 하이엔트로피 합금의 석출물이 형성될 수 있다. 상기 하이엔트로피 합금의 형상 및 크기는 10^{-3} K/s 이상 10^3 K/s 이하의 응고 속도에 의해 조절될 수 있다.
- [55] 상기 하이엔트로피 합금은 $10 \mu\text{m}$ 이하의 구형을 가질 수 있다. 상기 하이엔트로피 합금은, Cr, Mn, Fe, Co 및 Ni로 구성된 군에서 선택된 1종 이상의 합금 원소를 포함할 수 있다. 상기 하이엔트로피 합금은, Al, Ta, Nb, V, Mo 및 W으로 구성된 군에서 선택된 1종 이상의 합금 원소를 더 포함할 수 있다.
- [56] 상기 복합 구리 합금은 하기 화학식 1을 가질 수 있다.
- [57] [화학식 1]
- [58] $(\text{Cu}_{100-x}\text{Zn}_x)_y(\text{HEA})_{100-y}$
- [59] (상기 화학식 1에서, $0 \leq x \leq 45$ 이고, $0 < y \leq 10$ at.%이며, HEA는 Cr, Mn, Fe, Co 및 Ni로 구성된 군에서 선택된 1종 이상의 합금 원소를 포함함)
- [60] 상기 구리 합금은, Pb, Sn, Sb, As, Bi, Cd, P, Mg 및 Si으로 구성된 군에서 선택된 1종 이상의 합금 원소를 포함할 수 있다.
- [61] 상기 하이엔트로피 합금이 상기 합금 기지의 결정립 내에 균질하게 분포할 수 있다.
- [62] 상기 모원소를 준비하는 단계에서는 제 1상의 주원소로 작동하여 합금 기지(Matrix)의 특성을 좌우하는 구리와 양(+)의 혼합열 관계를 가지면서도, 쉽게 면심입방구조(FCC, Face centered cubic)의 하이엔트로피 합금의 단일상을 구성하는 합금 원소를 준비하는 것이 바람직하다. 이를 통해 높은 상안정성을 가지는 하이엔트로피 합금 석출물이 액상에서도 합금 기지와 분리되어 쉽게 구형의 석출물을 상기 합금 기지의 결정립 내에 형성할 수 있다.
- [63] 모원소를 용해하여 합금화하는 단계에서는 상기 합금화 원소들이 균질하게 용해될 수 있도록 용해하는 것이 중요하며, 아크(Arc) 용해법, 유도가열법, 저항가열법 등을 포함한 상용 가열법을 통해 수행될 수 있다. 양(+)의 혼합열에 의한 편정 반응에 의해 각 상이 액상에서 분리되어 쉽게 구형을 형성할 수 있도록 충분히 높은 온도에서 용해를 수행하는 것이 바람직하다. 용해된 합금 용탕을 응고하여 복합 구리 합금을 제조할 때 응고속도를 제어하여 복합 상의 형상(하이엔트로피 합금의 분포 및 석출물 크기 등)을 제어할 수 있다. 또, 상기 복합 구리 합금은 압연 및 열처리 공정을 포함하는 후처리 공정을 통하여 적합한 미세조직을 가질 수 있다.

[64]

- [65] 도 1은 각각 열역학적으로 계산된 (a) 구리(Cu)와 납(Pb) 및 (b) 구리(Cu)와 비스무트(Bi) 간의 2원계 상태도를 나타낸 것이다.
- [66] 도 1을 참조하면, 구리와 작은 크기의 양의 혼합열을 가지는 비스무트의 경우에는 납과는 다르게 고온의 액상에서 상분리 되는 편정 반응(Monotectic reaction)을 갖지 않기 때문에, 황동 합금 기지 상이 응고된 이후에 제 2상이 석출되어 입내 석출이 제한될 수 있다. 특히, 납과는 다르게 비스무트의 경우 황동 액상과 낮은 계면에너지를 가져, 쉽게 구형으로 석출되지 않고, 황동의 응고가 끝난 이후 입계(Grain boundary)를 따라 필름(Film) 형태로 석출되기 때문에, 절삭 가공 시에 형성된 석출물을 따라 급격한 파단이 발생하여, 유연 황동에 비하여 상대적으로 낮은 가공 특성을 가질 수 있다. 표 1은 비교예를 나타낸 것으로 순 구리(비교예 1)와 구리에 아연을 합금화한 황동 합금(비교예 2 내지 4) 및 납(비교예 5) 혹은 비스무트(비교예 6)를 포함하는 황동합금 조성을 나타낸다.

[67]

[68] [표1]

구분	조성	결정구조	석출물 형상
비교예 1	Cu	FCC	없음
비교예 2	Cu ₈₀ Zn ₂₀	FCC	없음
비교예 3	Cu ₇₀ Zn ₃₀	FCC	없음
비교예 4	Cu ₆₀ Zn ₄₀	FCC + BCC	없음
비교예 5	(Cu ₇₀ Zn ₃₀) ₉₈ Pb ₂	FCC1 + FCC2	구형/입내석출
비교예 6	(Cu ₇₀ Zn ₃₀) ₉₈ Bi ₂	FCC1 + FCC2	필름/입계석출

[69]

- [70] 우수한 가공 특성을 갖기 위해서는 주원소로서 납을 포함하지 않으면서 석출물의 입계 석출을 제한하여 구형의 석출물이 입내에 균질하게 분포하게 하는 것이 필요하다.

[71]

- [72] 본 발명의 실시예들에 따른 복합 구리 합금은 새로운 합금화 원소를 포함한다. 상기 복합 구리 합금에 포함되는 합금은 우수한 특성을 갖기 위해서는 황동 기지, 특히 황동 특성을 결정하는 구리와 큰 양(+)의 혼합열을 가져야 하며, 황동 기지에 합금화되어 황동의 특성 자체를 저하시켜서는 안 된다. 이를 고려하여 하기 표 2와 같이 합금화 가능한 원소군을 선정하였다.

[73]

[74] [표2]

원소군 I		원소군 II	
구분	혼합열	구분	혼합열
Ni	+4	Al	+1
Mn	+4	Ta	+2
Co	+6	Nb	+3
Cr	+12	V	+5
Fe	+13	Mo	+19
		W	+22

[75]

[76] 상기 표 2에 제시된 원소군 I은 구리와 큰 양의 혼합열을 갖는 합금 중에서, FCC 결정구조의 단일상 하이엔트로피 합금을 형성하는 5종의 원소인 Ni, Mn, Co, Cr 및 Fe를 포함한다. 하이엔트로피 합금의 경우 다종의 원소가 주원소로 작동하는 합금 시스템으로 고온에서도 높은 상 안정성을 가지며, 쉽게 액상 분리 현상을 가질 수 있다.

[77]

원소군 II는 FCC 하이엔트로피 합금을 형성하지는 않지만, 구리와 양의 혼합열을 가져 황동과 분리될 수 있으며, 동시에 FCC 하이엔트로피 합금과 합금화 되어 석출 상의 강도 등 기계적 특성을 향상시키는 원소를 포함한다. 하기 표 3은 본 발명의 다양한 비교예들로서, 원소군 I의 조합으로 구성되어 쉽게 FCC 결정구조를 형성할 수 있는 합금(비교예 7 내지 11) 및 해당 합금에 소량의 원소군 II를 첨가한 합금계(비교예 12 및 13)를 나타낸다.

[78]

[79] [표3]

구분	조성	결정구조	석출물 형상
비교예 7	Ni	FCC	없음
비교예 8	NiCo	FCC	없음
비교예 9	FeNiCo	FCC	없음
비교예 10	CrFeCoNi	FCC	없음
비교예 11	CrFeCoNiMn	FCC	없음
비교예 12	Al _{0.3} CoCrFeNi	FCC	없음
비교예 13	V _{0.3} CoCrFeNi	FCC	없음

[80]

[81] 도 2는 Thermo-calc software(TC-HEA 3 database 기준)로 계산한 대표적 조성의

황동 합금인 $\text{Cu}_{70}\text{Zn}_{30}$ 의 비교예 3과 CrFeCoNi 의 조성을 가지는 4원계 하이엔트로피 합금의 비교예 10간 의사 2원계(Pseudo-binary) 상태도로서, 상분리 현상의 경향성을 보여준다.

- [82] 고온에서도 높은 상 안정성을 갖는 하이엔트로피 합금 상의 경우 기존의 납-구리 상태도에서와 마찬가지로 액상에서까지 상분리 현상을 보이는 것을 확인할 수 있다. 또, 일반적으로 전이금속으로 구성된 합금은 납에 비해 큰 계면 에너지(구리:1360, 니켈:1770, 납:442 dynes/cm²- 저 표면에너지 기관 기준)를 보이기 때문에, 전이 금속으로 구성된 석출 상은 응고 과정 중 쉽게 구형을 유지할 수 있으며, 석출물의 형태로 결정립 내부에 균질하게 분포할 수 있다.
- [83] 황동의 경우 구리와 아연의 합금으로서, 두 합금 원소는 각각 구리가 145 pm, 아연이 142 pm의 매우 비슷한 원자 반경을 가져 넓은 조성범위에서 치환형 고용체를 이룰 수 있다. 특히, 황동의 경우 일반적으로 아연에 비해 구리가 많은 양 포함되기 때문에, 기지 역할을 하는 구리의 열역학적 특성을 유사하게 나타낼 수 있다. 따라서 구리와 황동을 기지로 할 때 상분리가 가능한 합금화 원소들 간의 의사 2원계를 구성하는 합금들의 열역학적 거동이 유사할 것으로 판단된다.
- [84] 이를 증명하기 위하여 열역학 시뮬레이션을 수행하였다. 도 3의 계산결과는 비교예 10인 4원계 하이엔트로피 합금 CrFeCoNi 과 비교예 1인 순(Pure) 구리 간의 의사 2원계 상태도를 나타낸 것(TC-HEA 3 database 기준)이다. 두 상태도의 액상 분리 영역의 높이(온도)가 아연을 포함한 황동의 경우 더 낮으나, 이는 녹는점이 낮은 아연(419°C)의 합금화에 따른 일반적인 경향이므로, 도 3의 상태도와 도 2의 황동-하이엔트로피 합금 간의 상태도는 유사한 형태를 보인다. 즉, 황동과 구리는 하이엔트로피 합금을 구성하는 원소들과 합금화되었을 때, 유사한 응고 거동을 보이는 것을 확인할 수 있다. 따라서 이하에서는 구리와 황동이 하이엔트로피 합금을 구성하는 원소들과 합금화되었을 때 응고 거동양상이 유사함에 기초하여 관련 합금들의 특성을 구리-하이엔트로피 합금 간 관계를 통해 설명한다.
- [85]
- [86] 본 발명의 실시예들에 따른 복합 구리 합금을 제조하고 그 특성을 분석하였다. 상기 복합 구리 합금은 전자기장에 의한 교반 효과가 있어 균질한 미세구조의 합금 제조가 용이한 고주파 유도용해법(Induction melting)을 통해 용해된 후 급랭하여 제조되었다. 유도 용해법 이외에도, 아크플라즈마를 통해서 고온을 구현할 수 있기 때문에, 빠르게 벌크 형태의 균질한 고용체를 제조할 수 있고 산화물과 기공 등의 불순물을 최소화할 수 있는 아크 멜팅법(Arc-melting), 정밀한 온도 제어가 가능한 저항 가열법, 전율 고용체의 형성이 유리한 급랭 응고법 등을 활용하여 상용 주조 공정을 통해 제조하는 것이 가능하다. 또, 원료 고용점 금속의 용해가 가능한 상용 주조법, 원료를 분말 등으로 제조하여 분말 야금법을 이용해 스파크 플라즈마 소결(Spark Plasma Sintering) 또는 열간 정수압 소결(Hot Isostatic Pressing)을 이용하여 고온/고압으로 소결하여 제조할 수 있다.

소결법에 의한 경우에는 보다 정밀한 미세 조직 제어 및 원하는 형상의 부품 제조가 용이하다. 상기와 같이 제조된 합금은 냉연 및 열연, 재결정화를 위한 열처리 등을 수행할 수 있다.

[87]

[88] 본 발명의 실시예들에 따른 복합 구리 합금의 합금 조성은 하기 화학식 1과 같이 표현될 수 있으며, 하이엔트로피 합금(HEA)은 제 2상을 구성하는 석출물 합금의 조성을 나타낸다.

[89] [화학식 1]

[90] $(\text{Cu}_{100-x}\text{Zn}_x)_y(\text{HEA})_{100-y}$

[91] (단, $0 \leq x \leq 45$ 이고, $0 < y \leq 10$ at.%이며, 하이엔트로피 합금은 Cr, Mn, Fe, Co 및 Ni로 구성된 군에서 선택된 1종 이상의 합금 원소를 포함함)

[92] 본 발명의 실시예들에 따른 복합 구리 합금의 합금 기지는 구리와 아연을 포함할 수 있으며, 아연의 양은 전체 합금 기지 대비 최대 45 at.%일 수 있다. 이는 일반적으로 활용되는 황동 합금이 FCC 단일상 혹은 BCC 상을 포함하는 FCC 상의 복합 구조 합금으로 구성되기 때문이다. 도 4에 나타난 바와 같이 Cu-Zn의 2원계 합금은 Zn가 45 at.%보다 많이 포함된 경우에는 FCC 결정구조의 α 상이 전혀 형성되지 않고, BCC 결정 구조의 β 상 단일 합금 등의 다른 합금이 구성되기 때문에 제 1상의 기지 합금 대비 Zn가 45 at.% 이상 포함되는 것은 바람직하지 않다. 즉, α 상 혹은 α 및 β 상의 복합구조로 구성된 것을 황동 합금으로 분류하기 때문에, α 상이 더 이상 형성되지 않는 45 at.% 이상의 Zn를 포함하는 합금 영역은 제외하는 것이 바람직하다.

[93] 또, 상기 화학식 1의 하이엔트로피 합금(HEA)은 FCC 하이엔트로피 합금을 구성하는 원소들 중 Cr, Mn, Fe, Co 및 Ni로 구성된 원소군 I에서 선택된 1종 이상의 원소의 합금으로 구성된다. 상기 화학식 1을 만족하는 다종의 합금에 대한 실시예는 하기 표 4와 같다.

[94]

[95] [표4]

구분	조성	결정구조	석출물 형상 및 분포
실시예 1	$\text{Cu}_{90}\text{Fe}_{10}$	FCC1 + FCC2	구형/결정립내
실시예 2	$\text{Cu}_{90}(\text{CrFe})_{10}$	FCC1 + FCC2	구형/결정립내
실시예 3	$\text{Cu}_{98}(\text{FeCoNi})_2$	FCC1 + FCC2	구형/결정립내
실시예 4	$\text{Cu}_{98}(\text{CrFeCo})_2$	FCC1 + FCC2	구형/결정립내
실시예 5	$\text{Cu}_{98}(\text{CrFeNi})_2$	FCC1 + FCC2	구형/결정립내
실시예 6	$\text{Cu}_{98}(\text{CrCoNi})_2$	FCC1 + FCC2	구형/결정립내
실시예 7	$\text{Cu}_{95}(\text{FeCoNi})_5$	FCC1 + FCC2	구형/결정립내
실시예 8	$\text{Cu}_{95}(\text{CrFeCo})_5$	FCC1 + FCC2	구형/결정립내
실시예 9	$\text{Cu}_{95}(\text{CrFeNi})_5$	FCC1 + FCC2	구형/결정립내
실시예 10	$\text{Cu}_{95}(\text{CrCoNi})_5$	FCC1 + FCC2	구형/결정립내
실시예 11	$\text{Cu}_{98}(\text{CrFeCoNi})_2$	FCC1 + FCC2	구형/결정립내
실시예 12	$\text{Cu}_{95}(\text{CrFeCoNi})_5$	FCC1 + FCC2	구형/결정립내
실시예 13	$\text{Cu}_{98}(\text{CrFeCoNiMn})_2$	FCC1 + FCC2	구형/결정립내
실시예 14	$\text{Cu}_{95}(\text{CrFeCoNiMn})_5$	FCC1 + FCC2	구형/결정립내

[96]

[97] 표 4에 나타난 바와 같이 순 구리와 원소군 I에 포함되는 합금 원소를 1 내지 5종 선택하여 합금화한 결과 관련 합금의 결정립 내 구형의 석출물을 형성하는 것을 확인할 수 있었다.

[98]

[99] 도 5는 상기의 비교예 1, 10 및 실시예 12에 대한 X-선 회절(XRD, X-ray diffraction) 분석 결과를 나타낸다. 도면에 나타난 바와 같이 실시예 12 합금에서 하이엔트로피 합금 석출물은 제 1상 구리 기지로부터 분리되어 존재함을 확인할 수 있다.

[100] 특히 이와 같은 결과는 도 6에 나타난 광학 현미경 분석 결과에서도 확인할 수 있다. 도 6은 실시예 12의 미세구조를 보여주는 것으로, 소재 전 영역의 입내에 구형 석출물이 잘 형성됨을 확인할 수 있다.

[101] 이와 같은 현상은 실시예 12의 합금 뿐만 아니라 상기 기구에 의해 석출되는 본 발명의 다양한 합금들에서 모두 발현될 수 있는 특성임을 확인할 수 있으며(표4), 이와 같은 결과는 도 7에 상세히 나타내었다. 도 7은 실시예 7 내지 10의 조성에 대한 미세구조를 나타낸 것으로, FCC 하이엔트로피 합금을 구성하는 각 원소들 중 3종을 선택하여 구리와 합금화한 경우에 해당하며 쉽게 구형 석출물이

구리기지 합금 전반 입내에 균질하게 형성되는 것을 확인할 수 있다.

[102] 따라서, 도 5 내지 도 7에서 나타난 바와 같이 구리와 양의 혼합열을 가지는 다종의 합금 원소가 동시에 작동하더라도, 새로운 상의 형성 없이 제 1상의 황동 합금 기지와 제 2상의 하이엔트로피 합금 석출물이 형성되는 것을 확인할 수 있다.

[103] 본 발명의 실시예들에 따른 복합 구리 합금에서 형성 가능한 석출물의 형태(형상 및 크기 등)는 공정 조건에 따라 제어될 수 있다. 표 5에 나타난 바와 같이 실시예 15와 같은 본 발명의 조성 합금을 로냉(냉각속도: 10^{-3} K/s 미만)하여 응고시킨 결과(비교예 14), 기존 수냉(냉각속도: 10^{-3} K/s 이상 10^3 K/s 이하) 시에 $10 \mu\text{m}$ 이하의 석출물이 형성된 것과는 달리 수십 μm 이상의 조대한 제 2상이 수지상 형태로 형성됨을 확인할 수 있다. 즉, 공정 조건 제어가 석출물 형상 및 크기 제어에 큰 영향을 줄 수 있다.

[104] 또, $10 \mu\text{m}$ 초과 조대한 석출물이 구형 혹은 수지상 형태로 석출되는 경우는 기지와 석출물 간의 총 계면 길이를 감소시키게 되고, 이에 따라 가공 시에 응력 집중 현상이 발생하여, 급격한 파단의 원인이 될 수 있다. 따라서 석출물의 크기는 $10 \mu\text{m}$ 이하로 형성시키는 것이 바람직하다.

[105]

[106] [표5]

구분	조성	결정구조	석출물 형상 및 크기	비고
실시예 15	$\text{Cu}_{90}(\text{CrFeCoNi})_{10}$	FCC1 + FCC2	구형(크기 $10 \mu\text{m}$ 이하)	급랭 (냉각속도: 10^{-3} K/s 이상 10^3 K/s 이하)
비교예 14	$\text{Cu}_{90}(\text{CrFeCoNi})_{10}$	FCC1 + FCC2	구형/수지상(크기 ~ 수십 μm)	로냉 (냉각속도: 10^{-3} K/s 미만)

[107]

[108] 표 6의 비교예 15와 같이, 하이엔트로피 합금 상이 10 at.% 초과로 포함된 합금의 경우에는 급냉시에도 소재 전반에 걸쳐 수십 μm 이상의 수지상 가지 형태 석출물이 다량 형성되는 것으로 보아, 상기 조대한 석출물이 형성되는 경우와 유사하게 가공성을 저해시킨다. 따라서, 석출물을 형성하는 하이엔트로피 합금 원소는 10 at.% 이하로 하여 합금화하는 것이 바람직하다. 즉, 상기의 실시예 15와 비교예 14 및 15를 토대로 판단하면, 화학식 1에 나타난 하이엔트로피 합금 상의 양이 전체 합금 조성 대비 10 at.% 이하로 합금화되어야 함을 의미하며 냉각속도 또한 10^{-3} K/s 이상 10^3 K/s 이하로 제어되는 것이 바람직하다.

[109]

[110] [표6]

구분	조성	결정구조	석출물 형상 및 크기
비교예 15	$\text{Cu}_{80}(\text{CrMnFeCoNi})_{20}$	FCC1 + FCC2	수지상 가지(크기 ~수십 μm)

[111]

[112] 하기 표 7은 상 분리 현상이 순수한 구리 기지의 합금에서뿐 만 아니라 아연을 포함하는 황동 기지에서 확인할 수 있음을 보여준다. 도 8에 나타난 실시예 19의 미세구조를 확인해 보면, 본 발명에 의한 구형 하이엔트로피 합금 석출물이 황동 기지에도 성공적으로 형성될 수 있음을 확인할 수 있다.

[113]

[114] [표7]

구분	조성	결정구조	석출물 형상 및 분포
실시예 16	$(\text{Cu}_{95}\text{Zn}_5)_{90}(\text{CrFeCoNi})_{10}$	FCC1 + FCC2	구형/결정립내
실시예 17	$(\text{Cu}_{90}\text{Zn}_{10})_{90}(\text{CrFeCoNi})_{10}$	FCC1 + FCC2	구형/결정립내
실시예 18	$(\text{Cu}_{80}\text{Zn}_{20})_{90}(\text{CrFeCoNi})_{10}$	FCC1 + FCC2	구형/결정립내
실시예 19	$(\text{Cu}_{70}\text{Zn}_{30})_{90}(\text{CrFeCoNi})_{10}$	FCC1 + FCC2	구형/결정립내
실시예 20	$(\text{Cu}_{60}\text{Zn}_{40})_{90}(\text{CrFeCoNi})_{10}$	FCC1 + FCC2 + BCC	구형/결정립내

[115]

[116] 상기 화학식 1에서의 하이엔트로피 합금 조성은, 석출물의 특성 향상을 위해 본 발명의 실시예들에 따른 무연 채삭 황동의 특성은 저하시키지 않으면서 하이엔트로피 합금 상에 쉽게 고용되는 Al, Ta, Nb, V, Mo 및 W 으로 구성된 원소군 II 에서 선택된 1종 이상의 합금 원소를 하이엔트로피 합금 대비 10 at.% 까지 포함할 수 있으며, 하기의 표 8에 나타난 실시예 21 내지 26과 같다.

[117]

[118] [표8]

구분	조성	결정구조	석출물 형상 및 분포
실시예 21	$\text{Cu}_{90}(\text{Al}_{0.3}\text{CrFeCoNi})_{10}$	FCC1 + FCC2	구형/결정립내
실시예 22	$\text{Cu}_{90}(\text{Ta}_{0.3}\text{CrFeCoNi})_{10}$	FCC1 + FCC2	구형/결정립내
실시예 23	$\text{Cu}_{90}(\text{Nb}_{0.3}\text{CrFeCoNi})_{10}$	FCC1 + FCC2	구형/결정립내
실시예 24	$\text{Cu}_{90}(\text{V}_{0.3}\text{CrFeCoNi})_{10}$	FCC1 + FCC2	구형/결정립내
실시예 25	$\text{Cu}_{90}(\text{Mo}_{0.3}\text{CrFeCoNi})_{10}$	FCC1 + FCC2	구형/결정립내
실시예 26	$\text{Cu}_{90}(\text{W}_{0.3}\text{CrFeCoNi})_{10}$	FCC1 + FCC2	구형/결정립내

[119]

[120] 하기의 표 9에 나타난 실시예 27 내지 35는 기지 절삭성 향상을 위한 것으로, 소재 황동에 소량 첨가되어 절삭성을 개선하는 것으로 알려진 Pb, Sn, Sb, As, Bi, Cd, P, Mg 및 Si 등으로 이루어진 합금군에서 선택된 1종 이상의 합금 원소가 전체 합금 원소 대비 2 at.% 이하로 합금화될 수 있다.

[121]

[122] [표9]

구분	조성	결정구조	석출물 형상
실시예 27	$\text{Cu}_{88}\text{Pb}_2(\text{CrFeCoNi})_{10}$	FCC1 + FCC2	구형
실시예 28	$\text{Cu}_{88}\text{Sn}_2(\text{CrFeCoNi})_{10}$	FCC1 + FCC2	구형
실시예 29	$\text{Cu}_{88}\text{Sb}_2(\text{CrFeCoNi})_{10}$	FCC1 + FCC2	구형
실시예 30	$\text{Cu}_{88}\text{As}_2(\text{CrFeCoNi})_{10}$	FCC1 + FCC2	구형
실시예 31	$\text{Cu}_{88}\text{Bi}_2(\text{CrFeCoNi})_{10}$	FCC1 + FCC2	구형
실시예 32	$\text{Cu}_{88}\text{Cd}_2(\text{CrFeCoNi})_{10}$	FCC1 + FCC2	구형
실시예 33	$\text{Cu}_{88}\text{P}_2(\text{CrFeCoNi})_{10}$	FCC1 + FCC2	구형
실시예 34	$\text{Cu}_{88}\text{Mg}_2(\text{CrFeCoNi})_{10}$	FCC1 + FCC2	구형
실시예 35	$\text{Cu}_{88}\text{Si}_2(\text{CrFeCoNi})_{10}$	FCC1 + FCC2	구형

[123]

[124] 이제까지 본 발명에 대한 구체적인 실시예들을 살펴보았다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 변형된 형태로 구현될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 개시된 실시예들은 한정적인 관점이 아니라 설명적인 관점에서 고려되어야 한다. 본 발명의 범위는 전술한 설명이 아니라 특허청구범위에 나타나 있으며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 차이점은 본

발명에 포함된 것으로 해석되어야 할 것이다.

산업상 이용가능성

- [125] 본 발명의 실시예들에 따른 복합 구리 합금은 우수한 물성을 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 복합 구리 합금은 우수한 가공성(절삭성 등), 성형성, 및 기계적 물성을 가질 수 있다. 또, 상기 복합 구리 합금은 친환경적이다. 상기 복합 구리 합금은 수전(水栓) 용품 및 파이프(Pipe) 등 다양한 가공품을 제조하는데 사용될 수 있다.

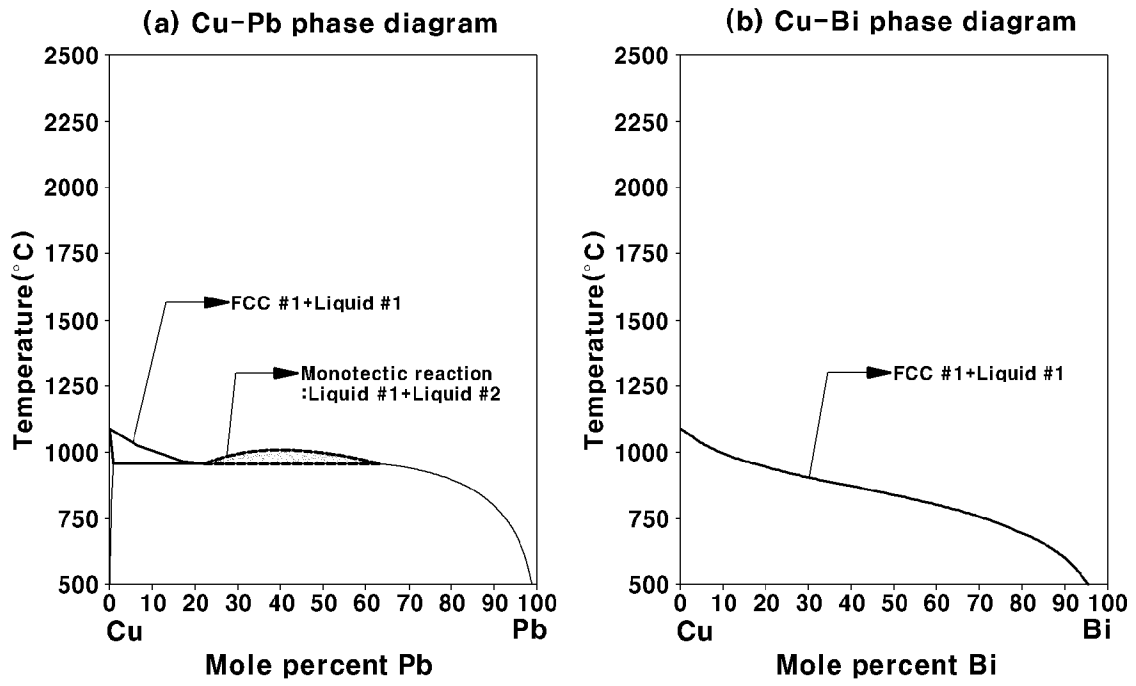
청구범위

- [청구항 1] 구리 또는 구리 합금을 포함하는 합금 기지; 및
상기 합금 기지의 결정립 내에 존재하는 하이엔트로피 합금(HEA)을 포함하는 복합 구리 합금.
- [청구항 2] 제 1 항에 있어서,
상기 합금 기지는 제 1상을 갖고,
상기 하이엔트로피 합금은 상기 제 1상과 분리되는 제 2상을 갖는 것을 특징으로 하는 복합 구리 합금.
- [청구항 3] 제 1 항에 있어서,
상기 하이엔트로피 합금은 구형을 갖는 것을 특징으로 하는 복합 구리 합금.
- [청구항 4] 제 3 항에 있어서,
상기 하이엔트로피 합금은 10 μm 이하의 크기를 갖는 것을 특징으로 하는 복합 구리 합금.
- [청구항 5] 제 1 항에 있어서,
상기 하이엔트로피 합금은, Cr, Mn, Fe, Co 및 Ni로 구성된 군에서 선택된 1종 이상의 합금 원소를 포함하는 것을 특징으로 하는 복합 구리 합금.
- [청구항 6] 제 5 항에 있어서,
상기 하이엔트로피 합금은, Al, Ta, Nb, V, Mo 및 W으로 구성된 군에서 선택된 1종 이상의 합금 원소를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 복합 구리 합금.
- [청구항 7] 제 1 항에 있어서,
상기 복합 구리 합금은 하기 화학식 1을 갖는 것을 특징으로 하는 복합 구리 합금.
[화학식 1]
 $(\text{Cu}_{100-x}\text{Zn}_x)_y(\text{HEA})_{100-y}$
(상기 화학식 1에서, $0 \leq x \leq 45$ 이고, $0 < y \leq 10$ at.%이며, HEA는 Cr, Mn, Fe, Co 및 Ni로 구성된 군에서 선택된 1종 이상의 합금 원소를 포함함)
- [청구항 8] 제 1 항에 있어서,
상기 구리 합금은, Pb, Sn, Sb, As, Bi, Cd, P, Mg 및 Si으로 구성된 군에서 선택된 1종 이상의 합금 원소를 포함하는 것을 특징으로 하는 복합 구리 합금.
- [청구항 9] 제 1 항에 있어서,
상기 하이엔트로피 합금이 상기 합금 기지의 결정립 내에 균질하게 분포하는 것을 특징으로 하는 복합 구리 합금.
- [청구항 10] 제 1 항에 있어서,
상기 합금 기지는, 구리 기지 또는 황동 기지를 포함하는 것을 특징으로

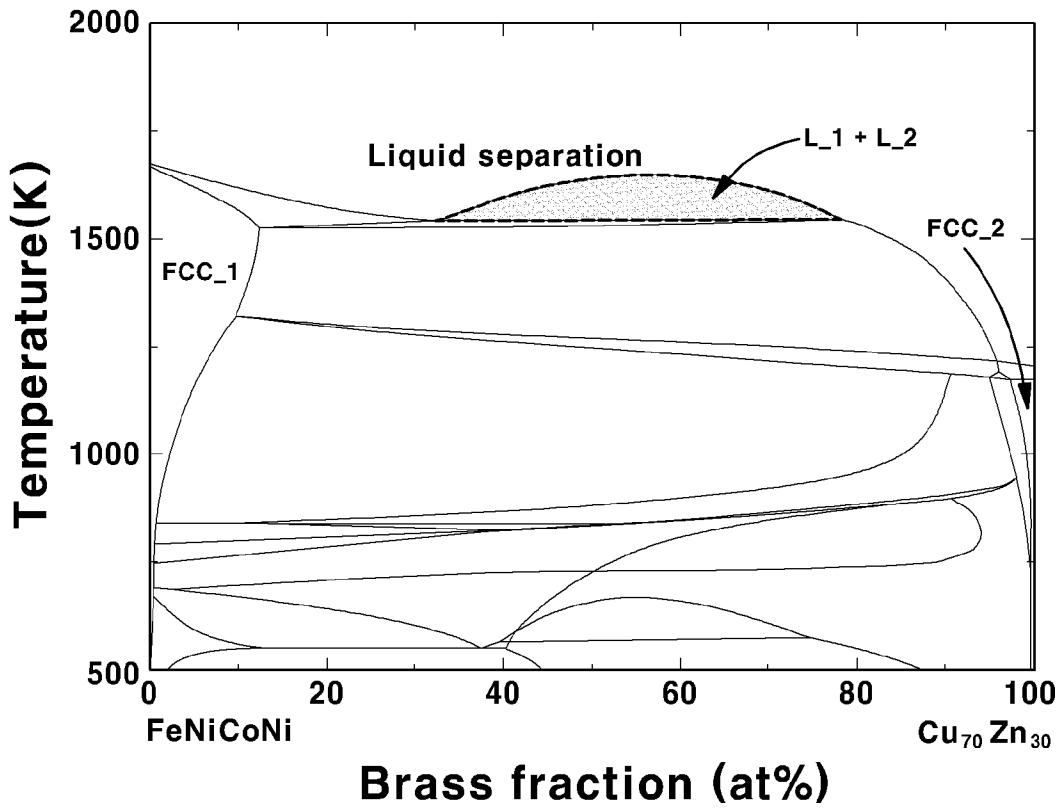
- 하는 복합 구리 합금.
- [청구항 11] 구리 또는 구리 합금을 포함하는 합금 기지 및 상기 합금 기지의 결정립 내에 존재하는 하이엔트로피 합금(HEA)을 포함하는 복합 구리 합금을 제조하는 방법으로서,
상기 합금 기지의 모원소 및 하이엔트로피 합금의 모원소를 준비하는 단계; 및
상기 합금 기지의 모원소 및 상기 하이엔트로피 합금의 모원소를 용해하고 합금화하는 단계를 포함하는 복합 구리 합금의 제조 방법.
- [청구항 12] 제 11 항에 있어서,
상기 합금 기지는 제 1상을 갖고,
상기 하이엔트로피 합금은 상기 제 1상과 분리되는 제 2상을 갖는 것을 특징으로 하는 복합 구리 합금의 제조 방법.
- [청구항 13] 제 12 항에 있어서,
상기 용해된 모원소의 합금화에서 응고 속도를 제어하여 상기 하이엔트로피 합금의 석출물이 형성되는 것을 특징으로 하는 복합 구리 합금의 제조 방법.
- [청구항 14] 제 13 항에 있어서,
상기 하이엔트로피 합금의 형상 및 크기는 10^{-3} K/s 이상 10^3 K/s 이하의 응고 속도에 의해 조절되는 것을 특징으로 하는 복합 구리 합금의 제조 방법.
- [청구항 15] 제 11 항에 있어서,
상기 하이엔트로피 합금은 $10 \mu\text{m}$ 이하의 구형을 갖는 것을 특징으로 하는 복합 구리 합금의 제조 방법.
- [청구항 16] 제 11 항에 있어서,
상기 하이엔트로피 합금은, Cr, Mn, Fe, Co 및 Ni로 구성된 군에서 선택된 1종 이상의 합금 원소를 포함하는 것을 특징으로 하는 복합 구리 합금의 제조 방법.
- [청구항 17] 제 16 항에 있어서,
상기 하이엔트로피 합금은, Al, Ta, Nb, V, Mo 및 W으로 구성된 군에서 선택된 1종 이상의 합금 원소를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 복합 구리 합금의 제조 방법.
- [청구항 18] 제 11 항에 있어서,
상기 복합 구리 합금은 하기 화학식 1을 갖는 것을 특징으로 하는 복합 구리 합금의 제조 방법.
[화학식 1]
 $(\text{Cu}_{100-x}\text{Zn}_x)_y(\text{HEA})_{100-y}$
(상기 화학식 1에서, $0 \leq x \leq 45$ 이고, $0 < y \leq 10$ at.%이며, HEA는 Cr, Mn, Fe, Co 및 Ni로 구성된 군에서 선택된 1종 이상의 합금 원소를 포함함)

- [청구항 19] 제 11 항에 있어서,
상기 구리 합금은, Pb, Sn, Sb, As, Bi, Cd, P, Mg 및 Si으로 구성된 군에서
선택된 1종 이상의 합금 원소를 포함하는 것을 특징으로 하는 복합 구리
합금의 제조 방법.
- [청구항 20] 제 11 항에 있어서,
상기 하이엔트로피 합금이 상기 합금 기지의 결정립 내에 균질하게
분포하는 것을 특징으로 하는 복합 구리 합금의 제조 방법.

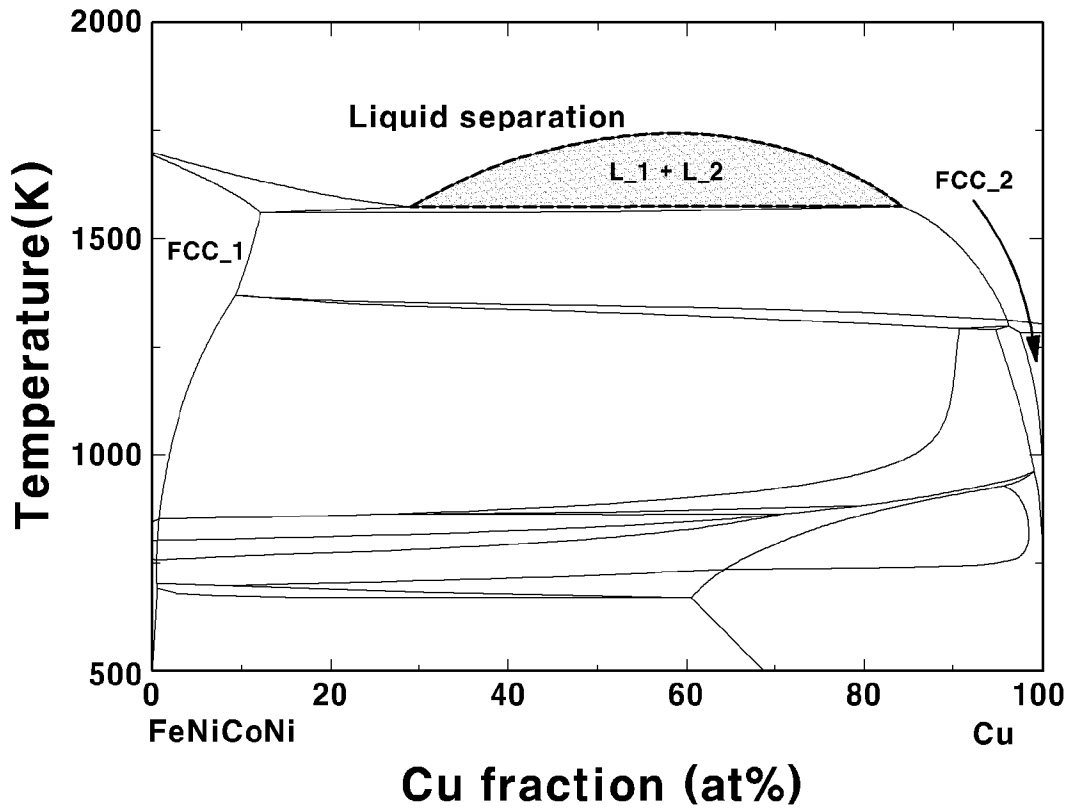
[도1]



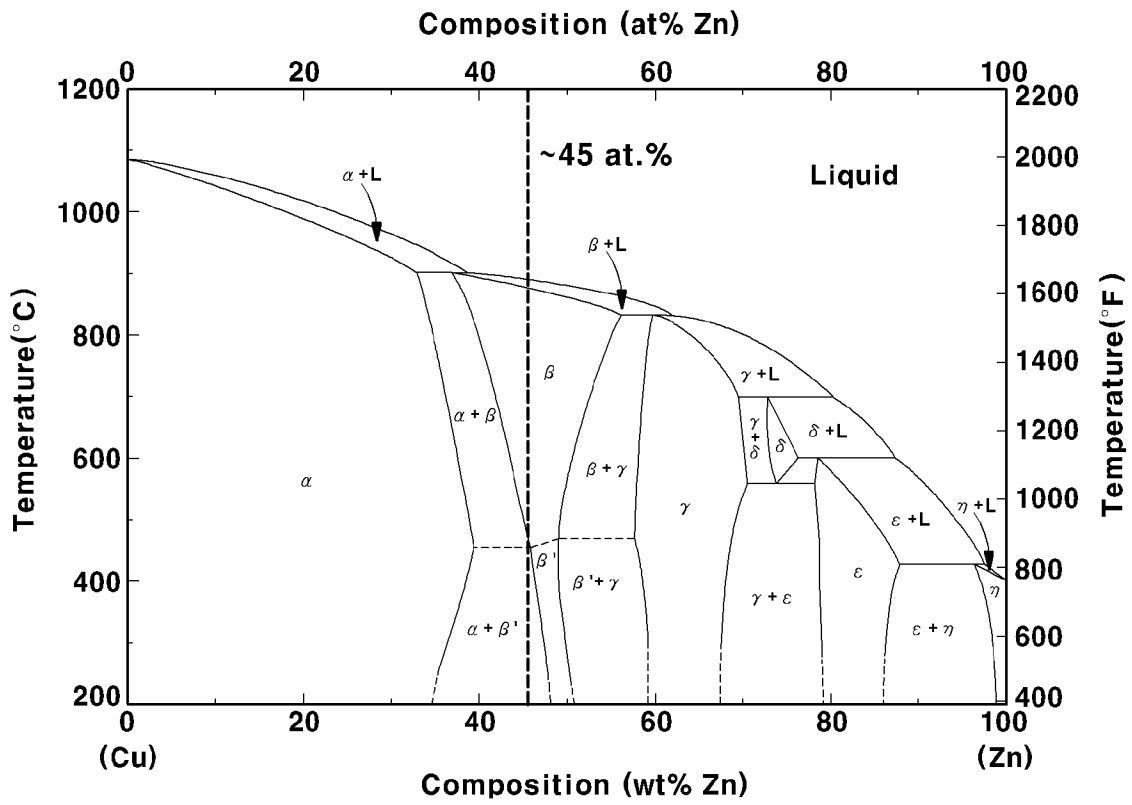
[도2]



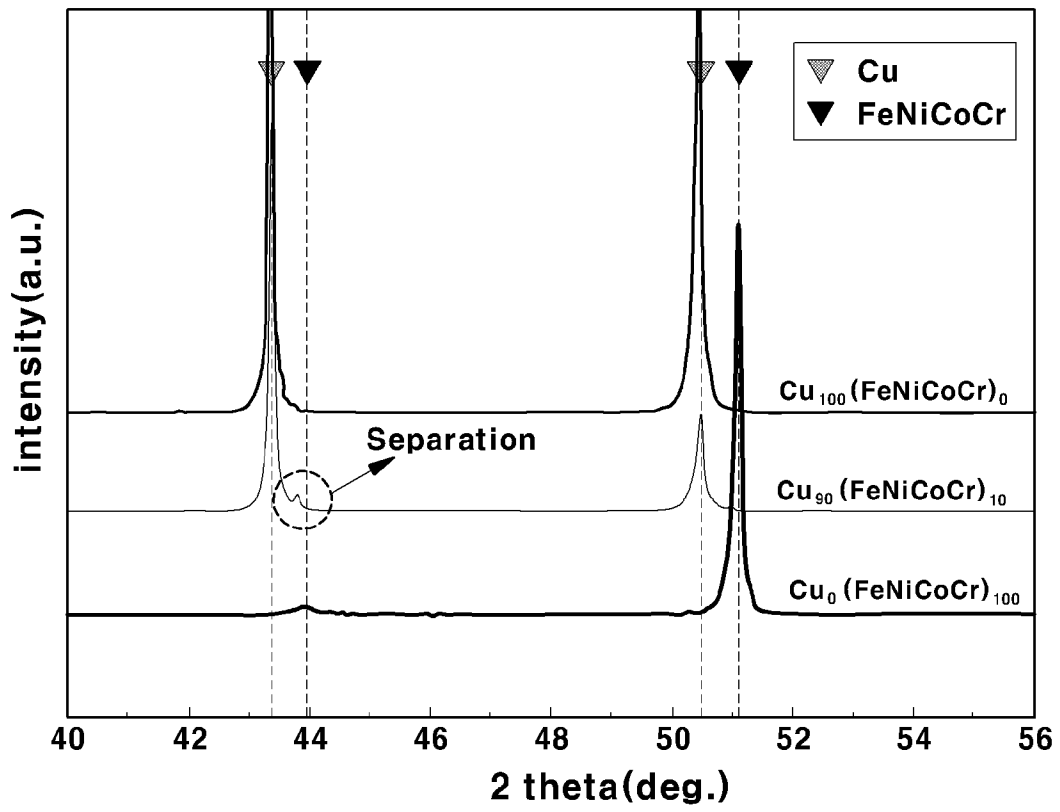
[도3]



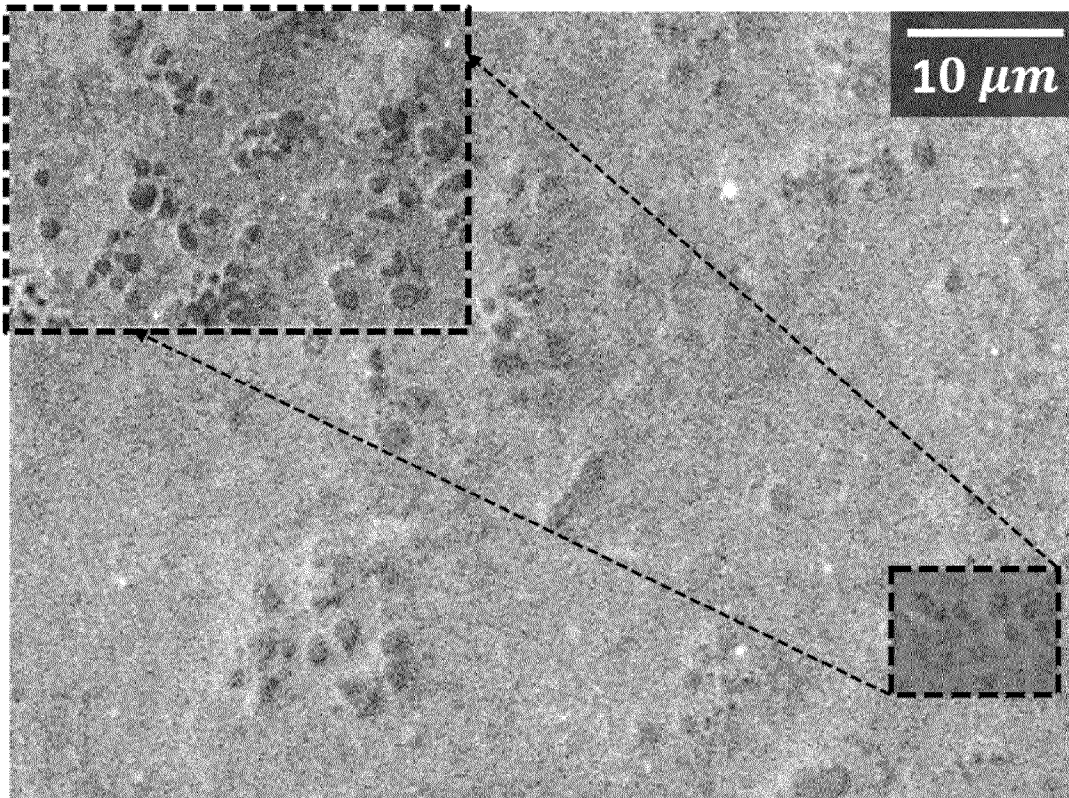
[도4]



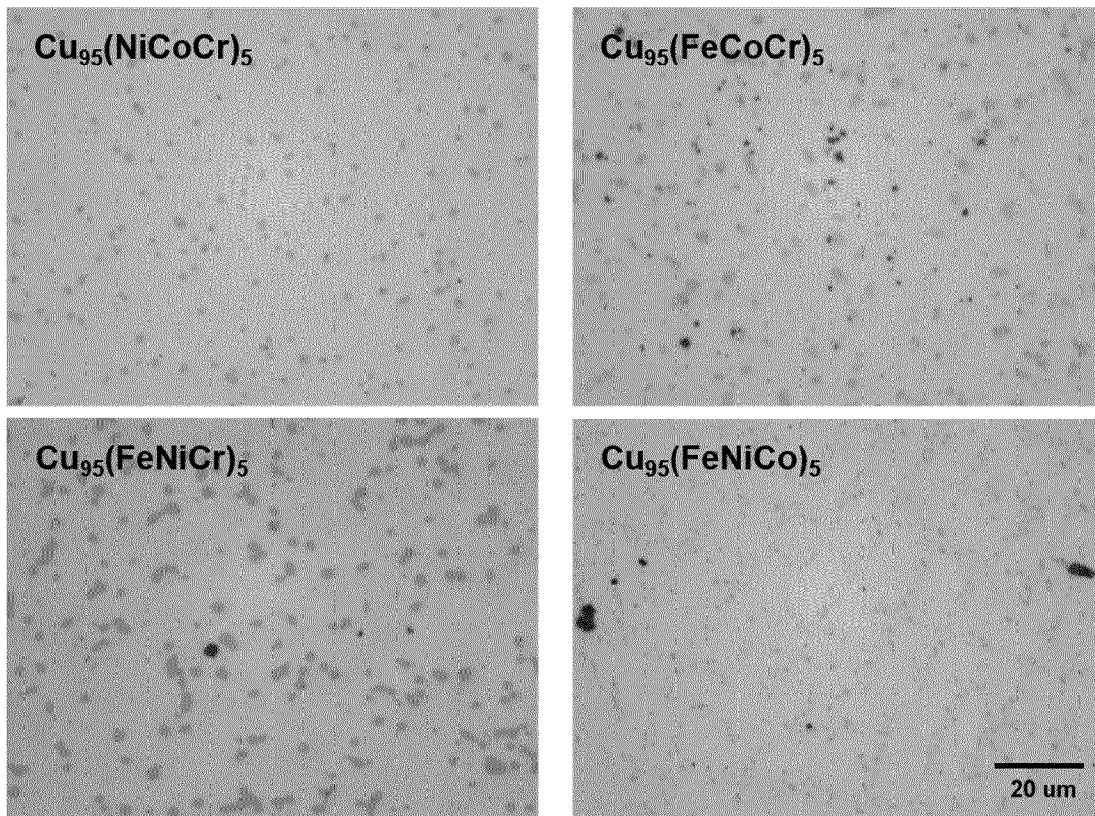
[도5]



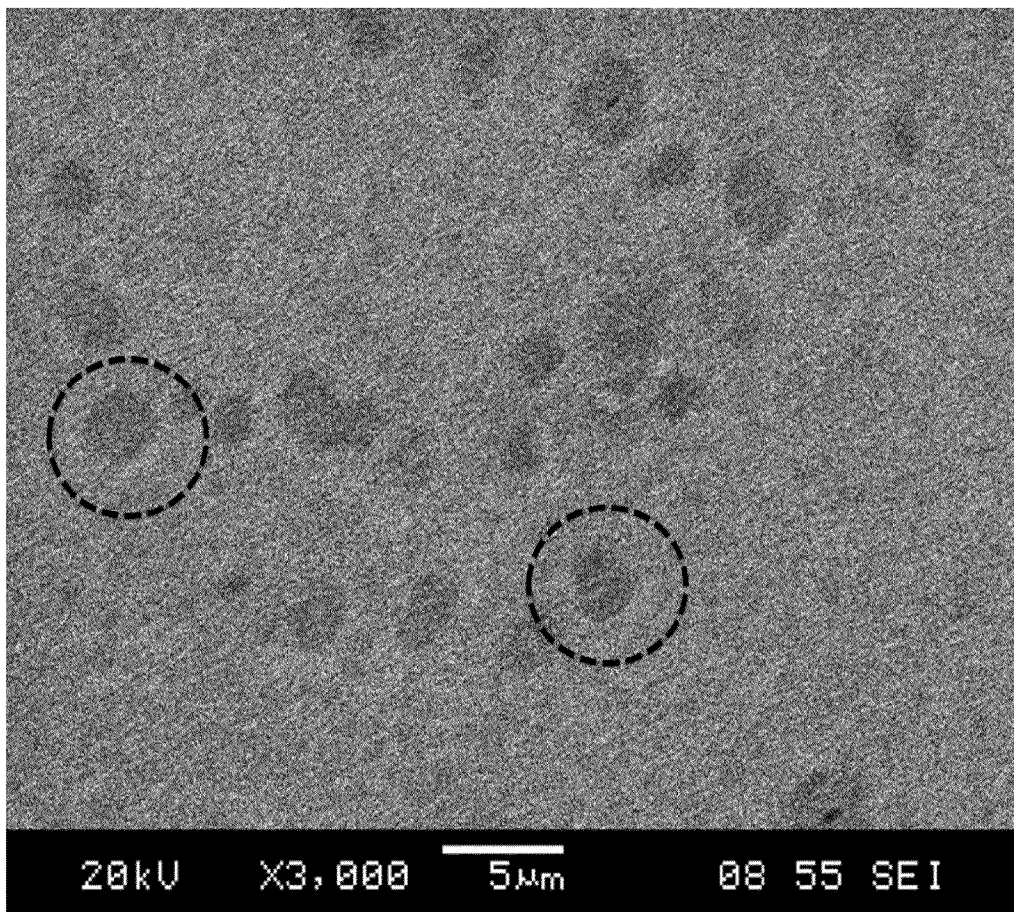
[도6]



[도7]



[도8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2019/013869

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C 9/02(2006.01)i, C22C 1/02(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C22C 9/02; C04B 35/64; C22B 1/14; C22C 030/00; C22C 1/10; C22C 30/00; C22C 38/10; C22C 1/02

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

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

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

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

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: high entropy, copper(Cu), separation, cooling, FCC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2013-0108502 A1 (BEI, Hongbin) 02 May 2013 See paragraphs [0025]-[0029]; and claim 1.	1-3,5,7,9-12,16,18 ,20
Y		4,6,8,13-15,17,19
Y	US 2002-0159914 A1 (YEH, Jien-wei) 31 October 2002 See paragraphs [0017]-[0027]; and claims 1-10.	4,6,8,13-15,17,19
A	KR 10-1744102 B1 (THE INDUSTRY & ACADEMIC COOPERATION IN CHUNGNAM NATIONAL UNIVERSITY) 20 June 2017 See paragraphs [0027]-[0032]; and claims 1-2.	1-20
A	KR 10-2017-0124441 A (KOREA ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 10 November 2017 See paragraphs [0010]-[0025].	1-20
A	US 2008-0031769 A1 (YEH, Jien-wei) 07 February 2008 See paragraphs [0006]-[0012].	1-20



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

07 FEBRUARY 2020 (07.02.2020)

Date of mailing of the international search report

07 FEBRUARY 2020 (07.02.2020)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsa-ro, Seo-gu,
Daejeon, 35208, Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2019/013869

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
US 2013-0108502 A1	02/05/2013	US 9150945 B2	06/10/2015
US 2002-0159914 A1	31/10/2002	None	
KR 10-1744102 B1	20/06/2017	US 2017-0275745 A1	28/09/2017
KR 10-2017-0124441 A	10/11/2017	KR 10-1927611 B1 US 2017-0314097 A1	10/12/2018 02/11/2017
US 2008-0031769 A1	07/02/2008	TW 200806801 A TW 1315345 B	01/02/2008 01/10/2009

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C22C 9/02(2006.01)i, C22C 1/02(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C22C 9/02; C04B 35/64; C22B 1/14; C22C 030/00; C22C 1/10; C22C 30/00; C22C 38/10; C22C 1/02 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 고엔트로피(high entropy), 구리(Cu), 분리(separation), 냉각(cooling), FCC		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	US 2013-0108502 A1 (BEI, HONGBIN) 2013.05.02 단락 [0025]-[0029]; 및 청구항 1 참조.	1-3, 5, 7, 9-12, 16, 18, 20
Y		4, 6, 8, 13-15, 17, 19
Y	US 2002-0159914 A1 (YEH, JIEN-WEI) 2002.10.31 단락 [0017]-[0027]; 및 청구항 1-10 참조.	4, 6, 8, 13-15, 17, 19
A	KR 10-1744102 B1 (충남대학교산학협력단) 2017.06.20 단락 [0027]-[0032]; 및 청구항 1-2 참조.	1-20
A	KR 10-2017-0124441 A (한국과학기술원) 2017.11.10 단락 [0010]-[0025] 참조.	1-20
A	US 2008-0031769 A1 (YEH, JIEN-WEI) 2008.02.07 단락 [0006]-[0012] 참조.	1-20
<input type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후 “X”에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2020년 02월 07일 (07.02.2020)	국제조사보고서 발송일 2020년 02월 07일 (07.02.2020)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578	심사관 방승훈 전화번호 +82-42-481-5560	

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 2013-0108502 A1	2013/05/02	US 9150945 B2	2015/10/06
US 2002-0159914 A1	2002/10/31	없음	
KR 10-1744102 B1	2017/06/20	US 2017-0275745 A1	2017/09/28
KR 10-2017-0124441 A	2017/11/10	KR 10-1927611 B1 US 2017-0314097 A1	2018/12/10 2017/11/02
US 2008-0031769 A1	2008/02/07	TW 200806801 A TW I315345 B	2008/02/01 2009/10/01