



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0079308

(43) 공개일자 2024년06월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C22C 9/00 (2006.01) C22F 1/08 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C22C 9/00 (2013.01)

C22F 1/08 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2022-0161873

(22) 출원일자 2022년11월28일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

세종대학교산학협력단

서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)

(72) 발명자

김기범

서울특별시 강남구 압구정로 401, 53동 1102호 (압구정동, 한양아파트)

심아진

서울특별시 광진구 광나루로 375-1, 310

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김진동

전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 Cu-Ge계 컬러 합금 제조방법 및 이에 따라 제조된 Cu-Ge계 컬러 합금

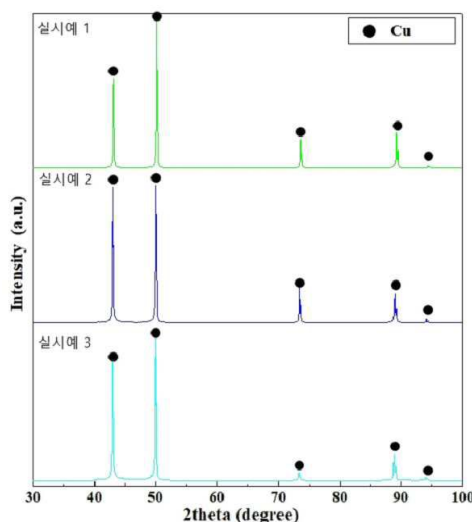
(57) 요약

본 개시는 열 처리에 따른 합금의 상변태를 통해, Cu-Ge 합금의 색상을 조절할 수 있는 Cu-Ge계 컬러 합금 제조 방법으로서, 상기 제조방법은 1) 하기 화학식 1로 표현되고, 다상을 갖는 Cu-Ge계 합금을 제조하는 단계; 2) 제조된 Cu-Ge계 다상 합금을 500~800℃에서 5~60분간 열처리하여 단상으로 전환시키는 단계; 및 3) 단상의 Cu-Ge계 합금을 냉각하여 색상을 고정하는 단계;를 포함한다.

[화학식 1]

 $\text{Cu}_{100-x}\text{Ge}_x$

상기 화학식 1에서 x는 7~10이다.

대표도 - 도1

(72) 발명자

강결찬

서울특별시 성동구 송정12마길 9, 101호 (송정동)

박혜진

경기도 남양주시 도농동 434 마제스타워, 101동
3203호

홍성환

경기도 하남시 검단산로 108, 302호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711163802
과제번호	2018R1A2B3007167
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)
연구과제명	컬러디자인 설계 기반 Brilliant 합금 및 성형 기술 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	세종대학교
연구기간	2022.03.01 ~ 2023.02.28

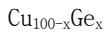
명세서

청구범위

청구항 1

- 1) 하기 화학식 1로 표현되고, 다상을 갖는 Cu-Ge계 합금을 제조하는 단계;
 - 2) 제조된 Cu-Ge계 다상 합금을 500~800℃에서 5~60분간 열처리하여 단상으로 전환시키는 단계; 및
 - 3) 단상의 Cu-Ge계 합금을 냉각하여 색상을 고정하는 단계;
- 를 포함하는, Cu-Ge계 컬러 합금 제조방법:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서 x는 7~10이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

단계 1)에서 다상은 α상 및 ζ상으로 이루어진 것을 특징으로 하는, Cu-Ge계 컬러 합금 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

단계 2)에서 단상은 α상인 것을 특징으로 하는, Cu-Ge계 컬러 합금 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

단계 3)에서 냉각은 0~5℃에서 1~30분 동안 진행된 것을 특징으로 하는, Cu-Ge계 컬러 합금 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 Cu-Ge계 컬러 합금은 Lab 색좌표에서 a 값이 3~6이고, b 값이 15~19이고, L 값이 89~90인 것을 특징으로 하는, Cu-Ge계 컬러 합금 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 Cu-Ge계 컬러 합금은 단계 1)의 합금 대비 Lab 색좌표에서 b 값이 증가되고, 경도는 감소된 것을 특징으로 하는, Cu-Ge계 컬러 합금 제조방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항의 제조방법으로 제조된, Cu-Ge계 컬러 합금.

발명의 설명

기술 분야

본 개시는 Cu-Ge계 컬러 합금 제조방법 및 이에 따라 제조된 Cu-Ge계 컬러 합금에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0002] 현대 디자인 기술은 산업화를 위해 뚜렷한 목적을 가지고 발전해 왔지만, 표피적이며 적용이 가능한 분야가 매우 제한적이었다. 4차 산업혁명 이후 감성 시장에 대한 필요와 요구가 높아 짐에 따라, 사용자의 니즈를 만족시키는 디자인에 의한 가치 혁신형 소재 개발이 시작되었으며, 더 광범위한 감성 소재의 적용 범위를 확보하고자 하는 노력이 다양하게 진행되고 있다.
- [0003] 금속 산업계 내에서도 패턴, 색상 등과 같은 디자인적 요소와 금속 기술의 융합을 통한 새로운 소재 개발이 활발히 이루어지고 있으며, 그 중 금속 표면에 다양한 색상을 구현하는 기술이 개발되고 있다.
- [0004] 금속 산업계 내에서는 금속을 감성소재로서 이용하고자 금속 표면에 도색, 아노다이징, 이온플레이팅, 나노패터닝 등의 공정들을 통하여 다양한 색상을 구현할 수 있다. 하지만 이러한 공정들은 외부의 물리적 또는 화학적인 작용에 취약하여 색 구현 층이 파괴되거나 변색될 수 있다는 단점을 가지고 있다.
- [0005] 다양한 색상 또는 색상 변화를 구현할 수 있는 컬러 합금 개발이 진행되고 있으나, 안정적인 색상 및 색상 변화를 구현하고 제어하는 데 있어 기술적으로 해결해야 할 과제가 산적해 있다.
- [0006] 이에, 본 발명자들은 다상의 Cu-Ge 합금에 열을 가하는 경우, 단상으로 상변태가 일어나고, 상변태를 통해 합금의 색이 변화됨을 발견하고, 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 본 개시가 해결하고자 하는 과제는, 열 처리에 따른 합금의 상변태를 통해, Cu-Ge 합금의 색상을 조절할 수 있는 Cu-Ge계 컬러 합금 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0008] 본 개시의 일 양태는 1) 하기 화학식 1로 표현되고, 다상을 갖는 Cu-Ge계 합금을 제조하는 단계; 2) 제조된 Cu-Ge계 다상 합금을 500~800℃에서 5~60분간 열처리하여 단상으로 전환시키는 단계; 및 3) 단상의 Cu-Ge계 합금을 냉각하여 색상을 고정하는 단계;를 포함하는, Cu-Ge계 컬러 합금 제조방법이다.
- [0009] [화학식 1]
- [0010] $Cu_{100-x}Ge_x$
- [0011] 상기 화학식 1에서 x는 7~10이다.
- [0012] 본 개시에서, 단계 1)의 다상은 α상 및 ζ상으로 이루어질 수 있다.
- [0013] 본 개시에서, 단계 2)의 단상은 α상일 수 있다.
- [0014] 본 개시에서, 단계 3)에서 냉각은 0~5℃에서 1~30분 동안 진행될 수 있다.
- [0015] 본 개시에서, 상기 Cu-Ge계 컬러 합금은 Lab 색좌표에서 a 값이 3~6이고, b 값이 15~19이고, L 값이 89~90일 수 있다.
- [0016] 본 개시에서, 상기 Cu-Ge계 컬러 합금은 단계 1)의 합금 대비 Lab 색좌표에서 b 값이 증가되고, 경도는 감소된 것일 수 있다.
- [0017] 본 개시의 다른 양태는, 상기 컬러합금 제조방법으로 제조된, Cu-Ge계 컬러 합금이다.

발명의 효과

- [0018] 본 개시는, Cu-Ge계 컬러 합금 제조 시, Ge 함량, 가열 온도 및 냉각 온도를 특정하여 색상을 고정시킬 수 있고, 이에 따라 Cu-Ge계 컬러 합금의 색상을 조절할 수 있다.
- [0019] 또한, 본 개시는 다상의 Cu-Ge계 컬러 합금의 상을 단상으로 변화시켜, 원하는 색상과 경도를 가지는 Cu-Ge계 컬러 합금을 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0020] 도 1은 실시예 1 내지 3에서 제조된 Cu-Ge계 컬러 합금의 XRD 분석 결과를 도시한 것이다.
- 도 2는 비교예 1 내지 7에서 제조된 Cu-Ge계 컬러 합금의 XRD 분석 결과를 도시한 것이다.
- 도 3은 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 3에서 제조된 Cu-Ge계 컬러 합금의 표면을 SEM으로 촬영한 사진이다.
- 도 4는 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 7의 경도를 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0021] 이하, 본 개시가 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 개시의 실시예에 대하여 첨부한 도면을 참고로 상세히 설명한다. 그러나 본 개시는 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.
- [0023] 본 개시의 일 양태는 1) 하기 화학식 1로 표현되고, 다상을 갖는 Cu-Ge계 합금을 제조하는 단계; 2) 제조된 Cu-Ge계 다상 합금을 500~800℃에서 5~60분간 열처리하여 단상으로 전환시키는 단계; 및 3) 단상의 Cu-Ge계 합금을 냉각하여 색상을 고정하는 단계;를 포함하는, Cu-Ge계 컬러 합금 제조방법이다.
- [0024] [화학식 1]
- [0025] $Cu_{100-x}Ge_x$
- [0026] 상기 화학식 1에서 x는 7~10이다. 상기 x가 7 미만이면 다상의 Cu-Ge계 합금의 제조가 용이하지 않고, 10을 초과하면 열 처리 시 원하는 상변태가 나타나지 않을 수 있어 상기 범위가 바람직하다.
- [0027] 본 개시에서, 단계 1)은 다상을 갖는 Cu-Ge계 합금을 제조하는 단계로서, 다상은 α상 및 ζ상으로 이루어질 수 있다. 상가 α상은 α-Cu상의 FCC(Face Centered Cubic lattice) 구조일 수 있고, 상기 ζ상은 HCP(hexagonal closed packed) 구조일 수 있다.
- [0028] 본 개시에서 다상을 갖는 Cu-Ge계 합금은 a) 도가니에 고순도 Cu 원소 및 Ge 원소를 장입하고, 아르곤 가스 분위기 하에서 원소를 용융시키는 단계; 및 용융된 원소를 냉각시키는 단계;를 통해 제조될 수 있다.
- [0029] 본 개시에서 단계 2)는 열 처리를 통해 다상인 합금을 단상인 합금으로 전환시키는 단계로서, 상기 단상은 α상일 수 있고, 바람직하게는 α-Cu상일 수 있다.
- [0030] 상기 열 처리는 500~800℃의 온도에서 5~60분간 진행될 수 있고, 바람직하게는 650~750℃의 온도에서 20~40분간 진행될 수 있다. 상기 열 처리 온도가 500℃ 미만이거나, 열 처리 시간이 5분 미만이면 다상에서 단상으로 상변태가 일어나지 않고, 열 처리 온도가 800℃를 초과하면, 또 다른 상변태가 일어날 수 있고, 열처리 시간이 60분을 초과하면 결정립의 변화가 발생하여 원하는 색상으로의 합금 제조가 어려울 수 있다.
- [0031] 본 개시에서, 단계 3)은 단상의 Cu-Ge계 합금을 냉각하여 색상을 고정하는 단계로서, 상기 냉각은 0~5℃에서 1~30분 동안 진행될 수 있고, 바람직하게는 0~3℃에서 2~6분 동안 진행될 수 있다. 상기 냉각 온도 및 냉각 시간에서 컬러 합금의 색상을 고정할 수 있어, 상기 범위가 바람직하다.
- [0032] 본 개시에서, 상기 제조된 Cu-Ge계 컬러 합금은 Lab 색좌표에서 a 값이 3~6이고, b 값이 15~19이고, L 값이 89~90일 수 있고, 경도는 80~140 Hv일 수 있다.
- [0033] 또한, 본 개시에서, 상기 제조된 Cu-Ge계 컬러 합금은 단계 1)의 합금 대비 Lab 색좌표에서 b 값이 증가된 것일 수 있고, 경도는 감소된 것일 수 있다.
- [0034] 본 개시의 다른 양태는 상기 컬러 합금 제조방법으로 제조된 Cu-Ge계 컬러 합금이고, 경도는 80~140 Hv다.
- [0035] 본 개시의 컬러 합금은 자동차 내장재, 웨어러블 기기 스트랩 또는 귀금속 장신구에 적용 또는 포함될 수 있고, 구체적으로 상기 컬러 합금은 자동차 내장재, 웨어러블 기기 스트랩 또는 귀금속 장신구의 표면에 코팅되거나 박막 형상으로 적용될 수 있으며, 컬러합금 자체로 내장재, 스트랩 또는 귀금속으로 사용될 수 있다.

[0037] 이하, 본 개시에 따른 구체적인 실시예를 들어 설명한다.

[0039] **실시예 1 내지 3**

[0040] 먼저, 순도 99.9% 이상의 Cu 및 Ge 원소 금속을 준비한다. 이후, 각 원소 금속을 하기 표 1의 조성에 따라 보론 나이트라이드(BN)로 코팅된 카본 도가니에 넣고 혼합한 후, 아르곤(Ar) 가스 분위기 하에서 고주파 유도 용해법으로 용해하였다. 이후, 용해된 혼합 금속을 수냉되고 있는 구리 몰드에 부어 가로 12mm, 세로 6mm, 높이 50mm의 시편을 제조하였다.

[0041] 이후, 시편을 알루미나 보트에 넣은 후, 박스 전기로(Pyrotech, GAS 주입용 Muffle Box Furnace)에 넣고, 약 700℃에서 30분간 열처리 공정을 진행하였다. 열처리가 끝난 후 약 2℃의 얼음물에서 5분간 담금질하여 합금을 제조하였다.

표 1

구분	조성
실시예 1	Cu ₉₃ Ge ₇
실시예 2	Cu ₉₁ Ge ₉
실시예 3	Cu ₉₀ Ge ₁₀

[0045] **비교예 1 내지 6**

[0046] 먼저, 순도 99.9% 이상의 Cu 및 Ge 원소 금속을 준비한다. 이후, 각 원소 금속을 하기 표 1의 조성에 따라 보론 나이트라이드(BN)로 코팅된 카본 도가니에 넣고 혼합한 후, 아르곤(Ar) 가스 분위기 하에서 고주파 유도 용해법으로 용해하였다. 이후, 용해된 혼합 금속을 수냉되고 있는 구리 몰드에 부어 가로 12mm, 세로 6mm, 높이 50mm의 합금 시편을 제조하였다.

표 2

구분	조성
비교예 1	Cu ₉₃ Ge ₇
비교예 2	Cu ₉₁ Ge ₉
비교예 3	Cu ₉₀ Ge ₁₀
비교예 4	Cu ₉₇ Ge ₃
비교예 5	Cu ₉₅ Ge ₅
비교예 6	Cu ₈₆ Ge ₁₄

[0050] **비교예 7**

[0051] 상기 실시예 1에서 원소 조성을 Cu₈₆Ge₁₄로 변경한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 합금을 제조하였다.

[0053] **실험예 1**

[0054] 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 7에서 제조된 컬러 합금의 상 분석을 위해 X-선 회절분석을 진행하였고, 이에 대한 결과를 도 1 및 도 2에 다. 구체적으로, $\text{CuK}\alpha_1$ 타겟을 이용하여 상 분석을 진행하였고, 해당 타겟은 $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ 의 파장을 가진다. 분석에 이용된 실험 조건은 40 kV의 전압을 이용하였으며, 30 mA의 전류 조건으로 분석을 진행하였다. X-선을 이용한 회절 스펙트럼은 $30^\circ - 100^\circ$ 의 범위 내에서 측정되었다.

[0056] 도 1 및 도 2를 참조하면, Ge 함량에 따라 합금의 상의 종류가 상이한 것을 확인할 수 있으며, 동일한 조성을 갖는 실시예 1 내지 3과 비교예 1 내지 3에서, 열 처리를 통해 다상인 α 상 및 ζ 상(비교예 1 내지 3)에서, 단상인 α 상(실시예 1 내지 3)으로 전환된 것을 확인할 수 있었다.

[0057] 한편, Ge 함량이 14at%인 경우, α 상 및 ζ 상을 가지고 있으나(비교예 6), 열 처리 시 ζ 상으로 전환된 것을 확인할 수 있었다(비교예 7).

[0059] 실험예 2

[0060] 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 3에서 제조된 컬러 합금의 미세조직을 확인하기 위하여 주사 전자 현미경(SEM: JEOL JSM-6390)으로 표면을 촬영하였고, 이에 대한 결과를 도 3에 나타내었다. 구체적으로, 샘플을 질산과 증류수를 1:1로 혼합한 용액을 사용하여 30 내지 40초간 에칭을 실시한 후 분석하였다. 분석은 후방 산란 전자 모드(Back Scattered Electron Mode)를 이용하여 15 kV의 가속 전압으로 실시되었다.

[0062] 도 3을 참고하면, 동일한 조성을 갖는 실시예 1 내지 3과 비교예 1 내지 3에서, 열 처리를 통해 다상인 α 상 및 ζ 상(비교예 1 내지 3)에서, 단상인 α 상(실시예 1 내지 3)으로 전환된 것을 확인할 수 있었다.

[0064] 실험예 3

[0065] 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 7에서 제조된 컬러 합금의 L, a, b 및 경도를 하기 측정방법으로 측정하였으며, 이에 대한 결과를 하기 표 3에 나타내었고, 경도를 도 4에 나타내었다.

[0067] [측정방법]

[0068] L, a, b값 : 분광측색계(Photon spectrometer: SCINCO, Colormate)를 이용하여 측정하였다. 구체적으로, 색 온도 6500 K의 D65 광원을 이용하였으며, 직경 6 mm의 원형 조리개를 이용하여 각 샘플들의 L, a, b 값을 측정하였다. L, a, b, 세 값 모두 측정의 정확도를 높이기 위해 10회 측정 후 최대값과 최소값을 제외한 8회의 평균값을 사용하였다.

[0070] 경도(비커스 경도) : 비커스 압입 시험(Micro indenter: SHIMADZU HMV-G21DT)을 진행하여 합금의 경도를 측정하였다. 압입 하중 1N 조건 하에서 10번 반복하여 압입 시험을 실시하였으며 측정값의 정확도를 위하여 최대값과 최소값을 제외한 8회의 평균값을 이용하였다.

표 3

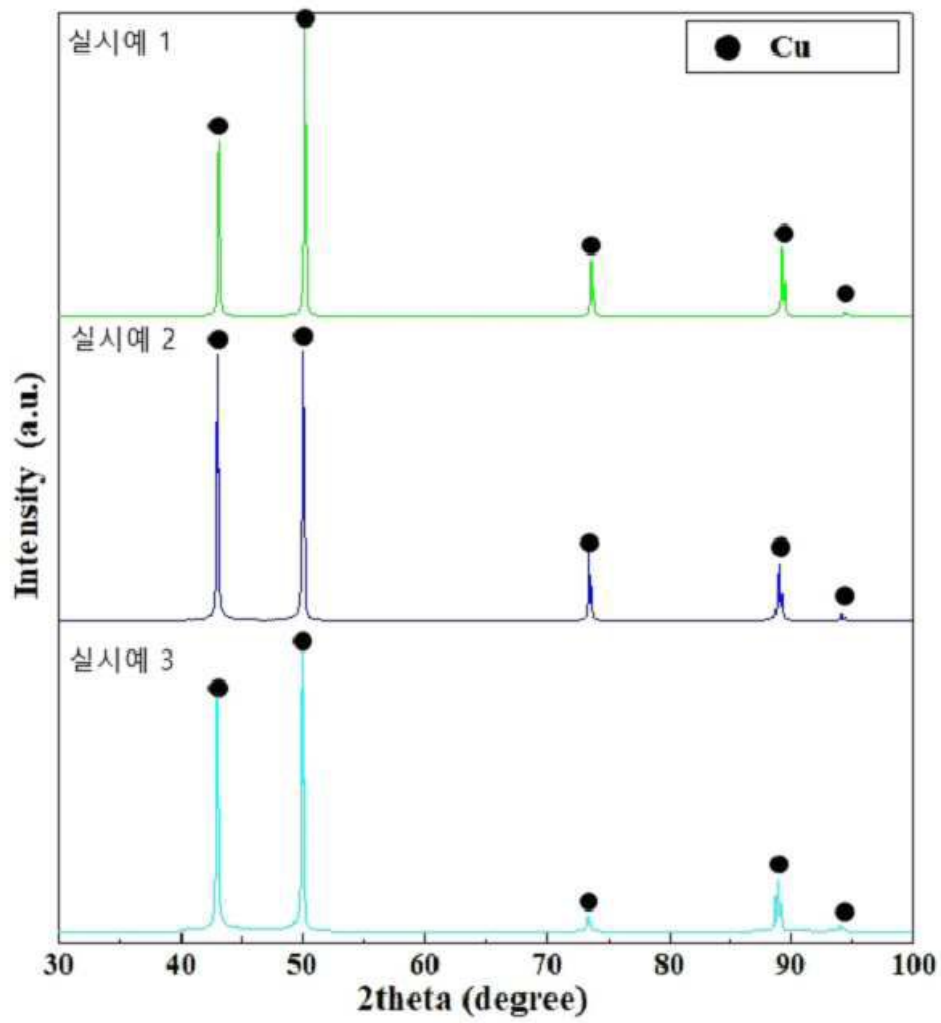
구분	L	a	b	비커스 경도(Hv)
실시예 1	89.934	5.452	18.391	86.22
실시예 2	89.401	4.363	17.466	113.736
실시예 3	89.328	3.521	16.447	133.86
비교예 1	89.93	5.529	17.929	88.951
비교예 2	89.268	4.13	16.155	139.74
비교예 3	89.273	3.501	15.83	148.078
비교예 4	87.133	11.838	23.25	67.474

비교예 5	90.194	7.15	18.012	73.008
비교예 6	86.945	2.222	14.847	196.16
비교예 7	87.648	1.751	14.245	207.64

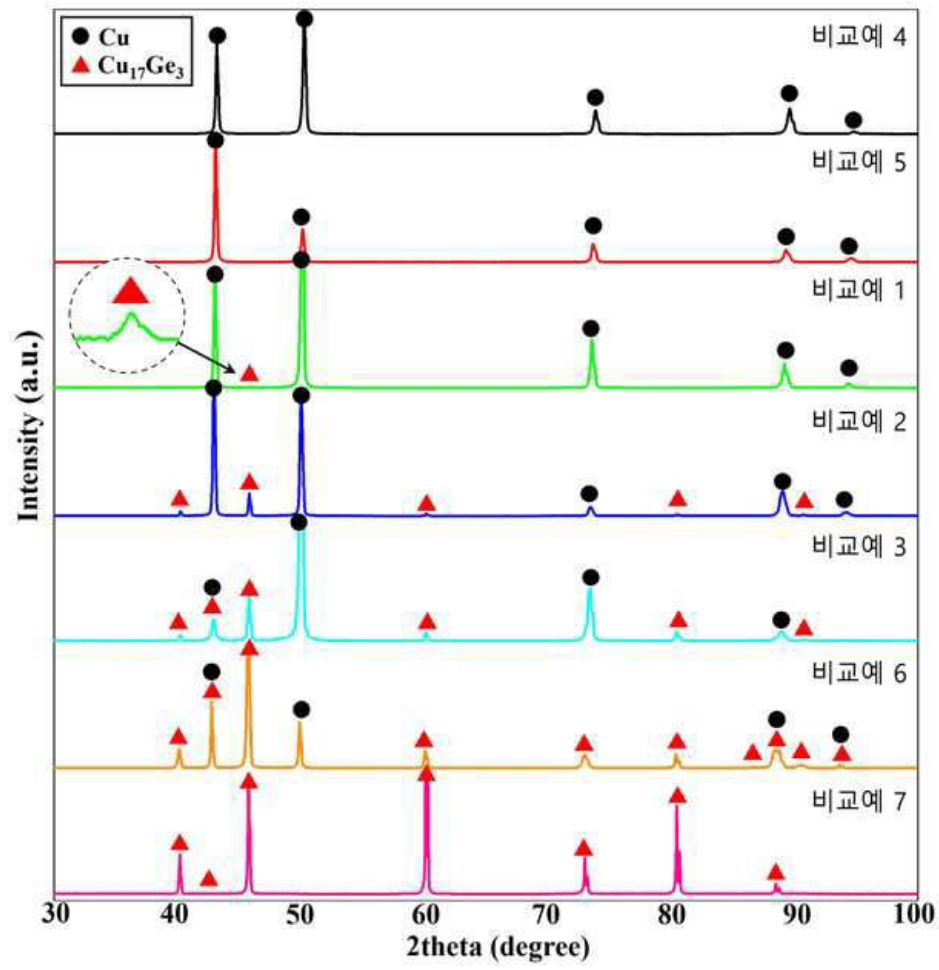
- [0074] 상기 표 3을 참조하면, Ge의 함량이 7~10at%인 경우(실시예 1 내지 3), a 값이 3~6이고, b 값이 15~19이고, L 값이 89~90인 것을 확인할 수 있으며, 경도는 86~134Hv인 것을 확인할 수 있다. 또한, Ge의 함량이 7~10at%인 실시예 1 내지 3과 비교예 1 내지 3을 비교하면, 열 처리를 진행한 실시예 1 내지 3 합금의 경우, 열 처리를 하지 않은 비교예 1 내지 3 합금 대비, Lab 색좌표에서 b 값이 증가된 것을 확인할 수 있으며, 도 4를 참조할 때, 경도는 감소된 것을 확인할 수 있다.
- [0075] 반면, Ge의 함량이 14at%인 비교예 6과 비교예 7을 비교하면, 열 처리를 진행한 비교예 7 합금의 경우, 열 처리를 하지 않은 비교예 6 합금 대비, Lab 색좌표에서 b 값이 감소되고, 도 4를 참조할 때, 경도는 증가된 것을 확인할 수 있다.
- [0077] 이와 같이, 본 개시는 Ge 함량, 열 처리 온도 등을 특정하여, 합금의 색상을 고정시킬 수 있고, 이에 따라 Cu-Ge계 컬러 합금의 색상을 조절할 수 있다.
- [0078] 또한, 본 개시는 다상의 Cu-Ge계 컬러 합금의 상을 단상으로 전환시켜, 원하는 색상과 경도를 가지는 Cu-Ge계 컬러 합금을 제조할 수 있으며, 이에 따라 제조된 컬러 합금은 다양한 산업 분야에 활용될 수 있다.

도면

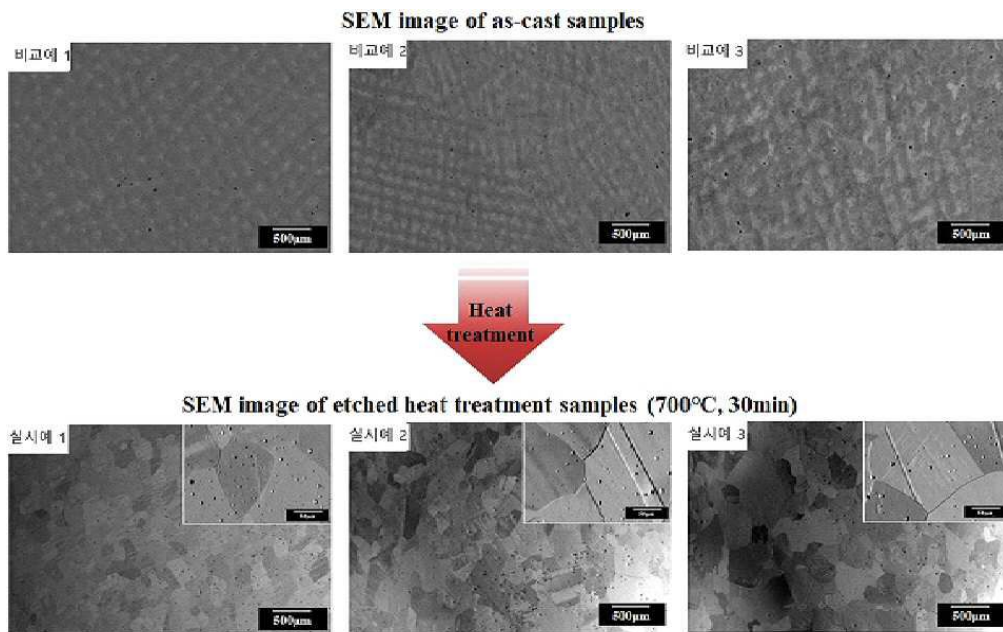
도면1



도면2



도면3



도면4

