

# Ge, In 첨가 은합금 주조물의 가압성형에 따른 물성변화 연구

김준환<sup>1</sup>, 송오성<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>서울시립대학교 신소재공학과

## Property of Ge, In Added Silver Alloy with Plastic Deformation

Junhwan Kim<sup>1</sup> and Ohsung Song<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Dept. of Material Science and Engineering, University of Seoul

**요약** 통상의 은합금 장신구 재료로 쓰이는 925 은합금(Ag-7.5wt%Cu)의 가공 중 고온산화에 의한 변색 또는 착용 중 산화에 의한 색변화를 방지하기 위해서 Ag-5wt%Ge-2.5wt%Cu, 5wt%In-2.5wt%Cu의 새로운 조성을 제안하였다. 전체는 기존 925 은합금의 조성을 유지하여 기존 7.5wt%Cu합금원소를 Ge, In으로 대체하여 기존 925 은합금과 비교하여 주조공정 시의 형상변화와 주조능, 가공경화에 의한 물성과 내식성 변화를 확인하였다. 새로이 제안된 Ge, In 은합금은 기존 925은합금과 동일하거나 우수한 주조특성을 보였고, 특히 가공 중에 생기는 가공경화능력이 우수하여 내구성이 증가하였고 고온 내식성과 신체 착용 시의 내부식성이 향상됨을 확인하였다.

**Abstract** We newly propose the silver alloys of Ag-5wt%Ge-2.5wt%Cu(Ge1) and Ag-5wt%In-2.5wt%(In1) to overcome the tarnish and mechanically weak problems of the conventional sterling silver Ag-7.5wt%Cu (Cu1). We check the castability, surface color stability during process and wearing, and work hardening with plastic deformation of all three silver alloys. Our newly proposed silver alloys of Ge1 and In1 showed improved castability, anti-tarnish stability, and work hardening property compared to the conventional sterling silver, which implied that these alloys might be more appropriate for the high-end silver jewelry.

**Key Words** : Silver Alloy, Work Hardening, Anti-tarnish, Sterling Silver, Germanium, Indium

### 1. 서론

기존 925 은합금은 스텐링 실버(sterling silver)라고 하여 Ag-7.5wt%Cu 조성(이하 'Cu1')으로 일반 장신구 제품의 소재로 쓰여 온 대표적인 은합금이다. 이는 가공 시에 적절한 강도와 연신율 등 기계적 성능이 우수하기 때문에 장신구의 제작과 은식기류 등의 제작에 가장 많이 채용되고 있다[1].

그러나 이러한 기존 은합금의 첫 번째 단점으로는 대기 중에서 사용하거나 신체에 착용 중에 쉽게 산화에 의해 변색되는 문제가 있었다. 따라서 이러한 문제를 해결하기 위해 Zn, Ni, Pd 등의 원소의 합금을 통해 개선하려는 연구가 진행되어왔으나 괄목할만한 성과를 보이지 못했다[2,3]. 다른 방법으로는 백금 등의 안정한 귀금속으로

표면코팅(도금)을 하여 대기 중의 산소와의 접촉을 차단하거나, 판매 시까지 제품을 진공포장 함으로써 대기 중의 산소, 황 성분과의 접촉을 적극적으로 방지하는 방법이 있었으나 후속도금 공정과 진공포장공장이 추가되어야 하는 불편함이 있었다[4].

두 번째 문제로는 다른 철계 금속에 비해 경도가 낮아서 착용 중 쉽게 스크래치나 소성 변형이 일어나서 표면 광택이 저하되어 내구성이 떨어지는 문제가 있었다. 이러한 문제는 사용 중 부분적으로 광택을 잃게 되어 제품의 가치를 저하시키게 된다[5].

세 번째 문제는 주조공정에 의한 불량률이 큰 문제이다. 기존의 은합금 제품으로 장신구 제품을 제작할 때는 대부분 주조공정으로 제작되는데 925 은합금 용탕 자체의 가스혼입, 석고플라스크와의 반응 등의 원인에 의해

본 논문은 2008년 서울시 산학연 협력사업 중 서울형 미래도시산업 육성 지원사업으로 신소재와 디지털디자인 기반의 서울라이트 주얼리개발 2단계 연구비에 의하여 수행되었음.

\*교신저자 : 송오성(songos@uos.ac.kr)

접수일 09년 12월 17일

수정일 10년 05월 07일

게재확정일 10년 05월 13일

약 4% 이상의 제품에서 표면기포가 발생하여 주조불량이 생기는 문제가 있었다[6,7]. 이러한 합금 조성 자체의 문제를 해결하기 위해 조성을 개선하여 용탕자체의 가스 혼입을 줄이고, 기존 석고틀과의 계면 반응을 줄일 수 있다면 획기적인 주조공정의 수율 증대가 가능하다.

이러한 배경에서 본 연구는 7.5wt%Cu의 합금원소를 새로이 Ge, In으로 5wt%이상 대체하는 것을 제안하였다.

이러한 원소들은 기존의 구리 보다 대기 중에서 먼저 산화될 수 있으므로 부동태막을 형성하여 작업 중에 생기는 고온에서 산화막 스케일을 감소시킬 수 있어서 변색방지가 가능할 것이 예상되고, 또한 구리보다 은과 원자크기 차이가 크므로 고용강화 특성이 우수하여 제안된 조성범위에서 전율고용체의 형성이 가능하면서도 고용강화와 가공시의 가공경화 효과가 커져서 기존의 구리합금만을 사용한 은합금보다 표면경도의 향상이 가능할 수 있다[8].

주조 시에도 기존 구리보다 산소와 수증기의 함유를 낮추는 제거기능이 탁월하여 용탕의 기체 고용도를 낮출 수 있다고 예상되며 고상-액상 구간이 기존의 구리와 이원계 합금에 비해 크므로 세밀한 부분까지 용탕이 주입되어 응고할 수 있는 주조능이 우수하여 궁극적으로 주조결함이 더 작을 것으로 예상되었다.

본 연구에서는 기존의 925은합금과 92.5wt%Ag-5wt%Ge-2.5wt%Cu(이하 'Ge1'), 92.5wt%Ag-5wt%In-2.5wt%Cu(이하 'In1')의 2가지 조성으로 주조물을 제작하여 이때의 물성변화를 확인하여 보았다.

## 2. 실험방법

표 1은 각 금속합금의 용해장입량 무게로 나타낸 것이다. Cu1은 일반적으로 많이 사용되는 스테링실버를 나타내었고, Ge1과 In1은 본 연구가 제안한 조성으로 각각 Cu를 대체하여 5%의 Ge과 5%의 In을 첨가한 조성을 나타내었다. 칭량된 금속을 진공주조기를 이용하여 1080℃로 용융시킨 후 석고틀에서 냉각시켜 외경19.6mm, 내경11.2mm, 높이7mm의 링 형태의 주조물을 제작하였다.

금속주조물에 압력을 가하기 위하여 일축압력 프레스를 이용하여 링 형태의 주조물을 높이방향으로 10MPa~70MPa의 압력을 가하여 물성변화를 측정하였다.

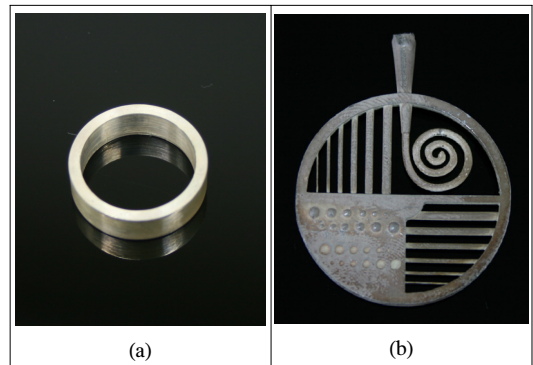
그림 1은 주조된 링형 시편(a)과 주조능 분석을 위한 테스트 키트(b)를 나타낸 것이다. 테스트키트는 1사분면에 용융금속의 유동성을 보기위하여 지름1.2mm, 길이74.2mm의 달팽이관을 배치하였으며, 2사분면과 4사분면에는 0.2mm~1.2mm의 지름을 가진 봉형 조형물을 배치

하였으며, 3사분면에는 0.2mm~1.4mm의 지름을 가진 반구모형을 양각과 음각으로 배치하여 미세관과 표면조형물이 잘 표현되는지 확인하였다[9].

【표 1】 각 금속합금의 용해장입량 (단위, g)

	Ag-7.5%Cu (Cu1)	Ag-5%Ge-2.5% Cu (Ge1)	Ag-5%In-2.5% Cu (In1)
Ag	231.25	231.25	231.25
Cu	18.75	6.25	6.25
Ge	0	12.5	0
In	0	0	12.5
합계	250	250	250

주조능과 표면변화량 측정을 하기 위하여 광학현미경을 이용하여 주조성 테스트 키트를 45배 확대하여 달팽이관 조형물의 총 길이, 봉 형태의 조형물의 두께, 반구형태의 조형물의 지름을 측정하였다.



【그림 1】 주조공정으로 제작된 링형 시편 (a), 주조성테스트 키트(b)

주조불량에 의한 기공의 존재유무와 가하여진 압력에 따른 미세구조의 거동을 확인하기 위하여 SEM을 이용하여 1,000배 확대하여 미세구조 분석을 실시하였으며, 성분분석을 위하여 EDS를 이용하여 분석을 실시하였다.

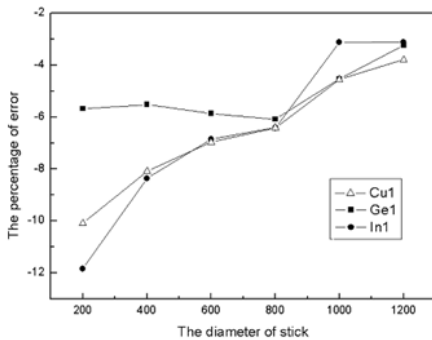
경도변화를 측정하기 위하여 비커스경도계(Mitutoyo, MVK-H1)를 이용하여 1kg의 하중을 가하였을 때 상흔의 크기를 측정하여 계산하였다. 또한, 고온내식성을 측정하기 위하여 산소-아세틸렌 토치를 이용하여 산화분위기에서 가열한 후 표면산화물의 생성을 확인하였으며, 장신구임을 고려하여 24시간 염수분무법(KSD 9502 중성 시험법)을 시행하여 변색에 대한 내식성을 확인하였다.

### 3. 실험 결과 및 토의

주조성 테스트키트 실험결과 1사분면에 나타난 달팽이관의 길이의 측정결과 Cu1, Ge1, In1 세 조성 모두에서 0.35%의 동일한 오차를 보여 세 조성 모두 주조에 적합함을 확인하였다.

그림 2는 주조성 테스트키트의 2사분면과 4사분면에 나타나있는 봉형 조형물의 지름을 측정하여 오차율을 나타낸 것이다. 오차율의 측정결과 세 조성 모두 조형물의 크기가 작아질수록 오차가 증가하는 것을 확인할 수 있었으며, 600 $\mu$ m이하의 조형물에서 Ge1조성의 오차율이 작아 봉형의 조형물을 제작 시 원하는 형상을 제작하는데 가장 유리함을 확인하였다.

그림 3은 주조성 테스트키트의 3사분면의 반구형 조형물에서 지름을 측정하여 각 크기별 오차율을 그래프로 나타낸 것이다. 봉형 조형물과 유사하게 800 $\mu$ m이하의 지름을 가진 조형물에서 Ge1조성이 더 낮은 오차율을 보여 주조용 재료로 기존의 Cu1의 재료보다 유리할 것으로 판단하였다.



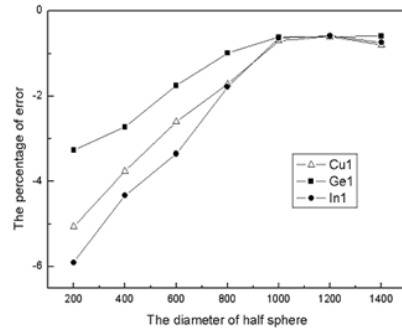
[그림 2] 봉형 조형물의 크기별 오차율

그림 4의 (a)와 (b)는 Cu1조성의 링형 시편의 가압 전 (a)과 가압 후(b)의 미세구조를 SEM을 이용하여  $\times 1,000$  배 확대한 이미지이다. 압력을 가하지 않은 시편에서 표시부와 같이 1~5 $\mu$ m 크기의 기공이 관찰되었으며, 이는 주조불량에 의해 형성된 것으로 판단되었다.

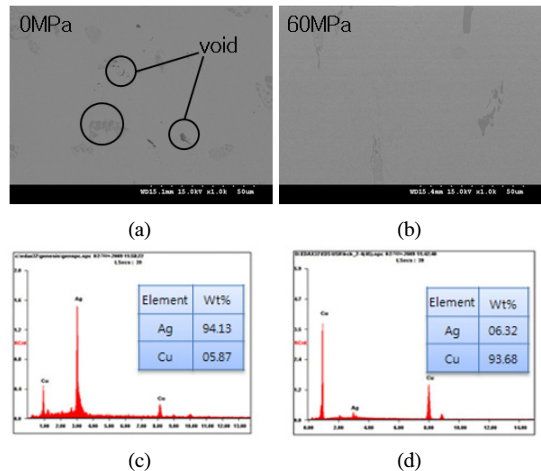
60MPa의 압력을 가하였을 때 압력을 가하기 전 확인되었던 기공이 확인되지 않아 본 연구가 제안한 가압성형법을 이용하여 주조불량에 의한 기공이 제거된 것을 확인하였다.

(c)와 (d)는 EDS를 이용하여 성분분석을 한 결과로 (a)에 밝은 색으로 표현되는 부분의 성분분석 결과를 (c)에 나타내었고, 표시부의 어두운색으로 컨트라스트차이가 나는 석출상 부분의 성분분석 결과를 (d)에 나타내었다.

(c)에 나타난 바와 같이 Cu1의 지지상의 조성은 전체적으로는 칭량하였을 때와 유사한 조성을 가지고 있음을 확인하였으며, 원으로 표시한 어두운 부분은 Cu rich상임을 확인하였다. 이는 상온에서 고용되지 못한 Cu가 석출되어 나타난 석출상으로 판단하였다.



[그림 3] 반구형 조형물의 크기별 오차율

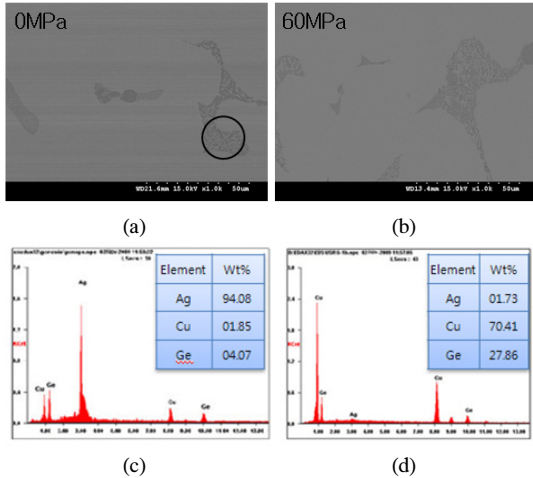


[그림 4] Cu1조성의 가압 전 (a), 가압 후 (b) SEM image 와, 지지상 (c), 석출상 (d)의 EDS 분석 결과

그림 5의 (a)와 (b)는 Ge1조성의 시편을 SEM을 이용하여 가압 전(a)과 가압 후(b) 미세구조분석결과이다. 압력을 가하지 않은 시편에서도 주조불량에 의한 기공을 확인할 수 없었는데 이는 Ge의 첨가에 의해 고상선-액상선 간격이 넓어지며 공정온도의 하락에 의하여 저온에서도 액상이 다량 존재하기 때문인 것으로 판단하였다. 따라서 Ge를 첨가한 조성으로 주조재료를 대체하였을 경우 주조불량을 방지할 수 있을 것으로 예상하였다.

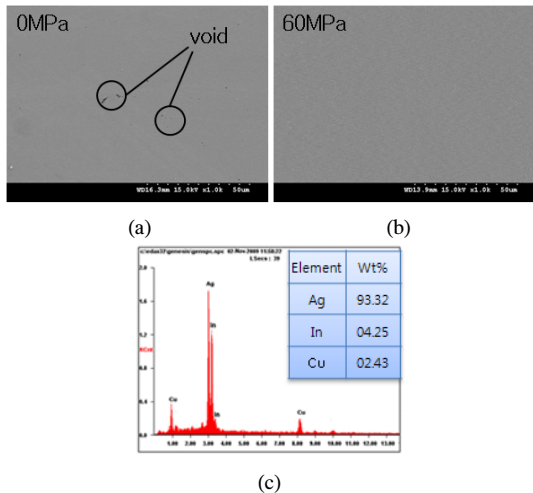
(c)와 (d)는 (a)의 컨트라스트차이를 보이는 밝은 부분 (c)와 표시부의 어두운 부분(d)의 성분을 EDS를 이용하여 분석한 결과를 나타낸 것이다. 밝은 부분을 스캔한 결과

칭량하였을 때와 유사한 조성을 갖고 있는 것을 확인하였으며, 어두운 부분을 스캔한 결과 70.41wt%Cu-27.86Ge 조성을 보여 Cu-Ge rich상을 보였다.



[그림 5] Ge1조성의 가압 전 (a), 가압 후 (b) SEM image와, 기저상 (c), 석출상 (d)의 EDS 분석 결과

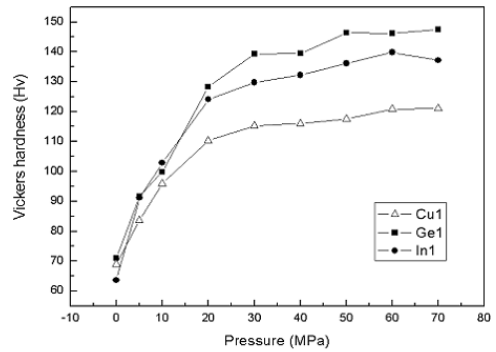
그림 6의 (a)와 (b)는 In1조성의 시편을 SEM을 이용하여 가압 전(a)과 가압 후(b)의 미세구조를 분석한 결과이다. 압력을 가하지 않은 시편에서 Cu1조성과 유사하게 1~5 $\mu$ m크기의 기공을 관찰할 수 있었으며, 60MPa의 압력을 가하였을 경우 압력에 의해 기공이 제거된 것을 확인할 수 있었다. (c)는 (a)에 나타나는 화면을 EDS를 이용하여 분석한 결과이다. In과 Cu 모두 Ag에 고용된 것을 확인할 수 있었으며, 석출상이 존재하지 않는 것을 확인하였다.



[그림 6] In1조성의 가압 전 (a), 가압 후 (b) SEM image와, 기저상 (c)의 EDS 분석 결과

그림 7은 각 3가지 조성의 시편에 일축상의 압력을 가하였을 때 경도의 변화를 비커스경도계를 이용하여 측정 한 결과이다. 압력을 가하지 않았을 때 비커스경도를 이용한 측정결과 세 종류의 조성이 유사한 경도값을 가지고 있음을 확인하였고, 압력을 가하였을 때 세 조성 모두에서 가공경화가 진행되어[10] 경도가 110(Hv) 이상으로 향상되는 것을 확인하였으며 그 효과는 Ge를 첨가하였을 때 가장 높은 140(Hv) 이상의 경도를 보였으며 In을 첨가하였을 경우에도 Cu만 첨가하였을 경우보다 높은 경도를 보임을 확인하였다. 이를 바탕으로 기존의 스테어링실버에 비하여 Ge, In의 가공경화가 용이함을 확인하였다.

즉, 가공경화에 의한 강화정도가 Ge, In을 포함한 경우가 기존 스테어링실버에 비해 약 30% 이상 향상됨을 확인하였다.



[그림 7] 가압성형에 따른 경도의 변화

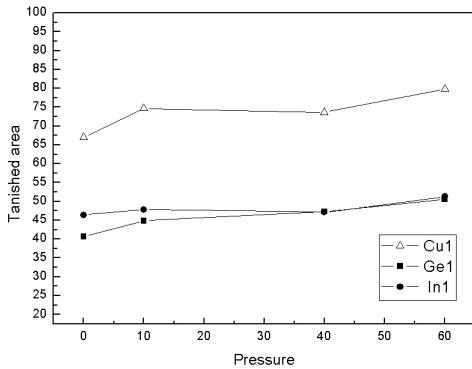
그림 8은 고온산화에 의한 각 조성의 시편의 산화물 형성 결과를 나타낸 것이다. 고온산화 시 Ag에 Cu만 첨가한 Cu1 시편에 비하여 Ge1, In1 시편에서 확연히 고온에 의한 부산물의 생성이 억제된 것을 확인할 수 있었으며, 특히 Ge1 시편에서는 색의 변화가 거의 없을 정도로 고온에서 반응이 안정함을 확인할 수 있었다.



[그림 8] 고온산화 후의 산화물 형성 결과

그림 9은 염수분무법을 이용한 변색실험 결과이다. 기존의 Cu1에 비하여 Ge1과 In1조성에서 변색이 덜 일어나는 것을 확인할 수 있었다. 이는 Ge나 In이 부동태막을

형성하여 Ag가 다른 대기 성분들과 결합하는 것을 효과적으로 방지한 것으로 판단되었다.



[그림 9] 염수분무법을 이용한 변색실험 결과

#### 4. 결론

1. 제안한 Ge1(92.5wt%Ag-5wt%Ge-2.5wt%Cu)조성과 In1(92.5wt%Ag-5wt%In-2.5wt%Cu)조성이 기존 Cu1 정도로 주조에 적합함을 확인하였으며, 미세구조물의 주조 시 Ge1조성이 가장 적합하였다.
2. 미세구조 관찰결과 제안한 가압성형법에 의하여 기공을 제거할 수 있음을 확인하였으며, Ge1조성은 주조 시 기공이 생성되지 않아 불량률의 감소에 유리할 것으로 예상되었다.
3. 경도측정결과 Ge1조성과 In1조성이 Cu1조성에 비해 가공경화에 유리하여 스크래치 저항성이 증가할 것으로 판단되었다.
4. 고온 산화법과 염수분무실험에 근거하여 제안된 Ge1조성과 In1조성이 Cu1조성에 비해 내식성이 향상되어 장신구소재로 기존 광택을 유지하는데 유리함을 확인하였다.

#### 참고문헌

[1] K. Hallett, D. Thickett, D. S. McPhail, R. J. Chater, Applied Surface Science, Volumes 203-204, 15, Pages 789-792, 2003.  
 [2] D. Daniel ; US5817195 : Silver colored alloy with low percentage of nickel and copper, 1998.  
 [3] D. Daniel ; US5037708 : Silver palladium alloy, 1991.  
 [4] Oh-Sung Song, Dug-Joong Kim, Journal of the Institute

of Industrial Technology, Vol. 12, pp.29-33, 2004.

[5] K. Hallett, D. Thickett, D. S. McPhail, R. J. Chater, Applied Surface Science, Volumes 203-204, 15, Pages 789-792, 2003.  
 [6] 임현규, 이주연, 김원태, 김도현, 한국주조공학회지, 제26권, 제1호 pp.34-39, 2006.  
 [7] 김억수, 이광학, 한국주조공학회지, 제23권, 제4호, pp171-178, 2003.  
 [8] Michel Rateau, Luc Albdrt, Peter Gamon Johns, "Novel silver-based ternary alloy", UK Patent GB 2255348A  
 [9] 임현규, 이주연, 김원태, 김도향, 한국주조공학회지, 제26권 1호 pp.34-39, 2006.  
 [10] A. A. Chernov, V. K. Kedrinskii, and M. N. Davidov, J. Appl. Mech. Tech. Phys. vol.45, pp.281, 2004.

#### 김 준 환(Junhwan Kim)

[준회원]



- 2008년 2월 : 서울시립대학교 신소재공학과 (공학사)
- 2010년 2월 ~ 현재 : 서울시립대학교 신소재공학과 (공학석사)

<관심분야>  
보석재료, 반도체 재료

#### 송 오 성(Oh-sung Song)

[정회원]



- 1987년 2월 : 서울대학교 금속공학과 (공학사)
- 1989년 2월 : 서울대학교 금속공학과 (공학석사)
- 1994년 5월 : MIT 재료공학과 (공학박사)
- 1997년 9월 ~ 현재 : 서울시립대학교 신소재공학과 교수

<관심분야>  
반도체 재료, 자성 재료, 보석재료