

가압성형법을 이용한 925 은합금의 텐션형 주얼리 개발

송오성^{1*}, 김상엽¹

Development of the 925 Silver Alloyed Tension Jewelry with Press Forming Process

Oh-Sung Song^{1*} and Sang-Yeob Kim¹

요약 기존의 일반적인 주조공정에 의한 은제품 주얼리는 경도가 약해서 내구성이 떨어지고, 산화되기 쉬어서 표면색이 변하고, 주조공정 중에 발생한 표면 기공 잔류 등의 문제가 있었다. 이러한 기존 은 주얼리 제품의 결점을 해결하기 위해 92.5%Ag-6.5%Cu-1%Zn 조성을 가진 내식성이 강화된 소재에 일단 기존 주조공정으로 실린더형의 링을 만들고, 이 링에 일축 압력을 가하여 소성 변형시켜 표면경도와 표면기공의 저감 등 기존 공정의 단점들을 극복할 수 있는 신공정을 제안하였다. 주조된 실린더 링 시편에 일축방향의 힘으로 소성변형을 유발시키고 이 정도에 따른 시편의 비커스 경도와 밀도, 일축방향의 힘에 따른 미세구조 변화를 관찰하였다. 결과적으로 주어진 소성변형과 기계가공의 후속공정을 통하여 단순 주조 제품보다 그레인 사이즈가 50% 감소되어 경도가 2.3 배 이상 향상되고 표면기공이 없는 은 합금 링 소재를 개발하였고, 이를 이용하여 기존 주조공정으로는 제작이 불가능하였던 텐션 스타일의 은합금 반지 제작에 성공하였다.

Abstract Defects in the conventional casting process of silver jewelry can result in tarnished products of mediocre hardness. To overcome the shortcomings of conventional methods, we proposed new press forming process, which involves applying uniaxial pressure on casting 92.5%Ag-6.5%Cu-1%Zn ring elements and shaping with a lath. We investigated Vickers hardness, density, and microstructure evolution by changing the applied uniaxial pressure. We report that our newly proposed process can increase the hardness up to 2.3 times and decrease average grain size by 50%. Our method leads to drastic mechanical property enhancements, and is thus suitable for casting tension-style jewelry.

Key words : Silver alloy casting, press forming, tension rings, 925 silver, silver alloys

1. 서론

주얼리 산업은 우리나라에서만 2004년 현재 연 4조 4천억 원의 시장을 형성하는 거대 산업군을 형성하고 있으며 선진국에 비해서 주얼리 디자인과 제작, 다양한 소재 확보 및 마케팅 기술에 대한 노하우나 지식이 축적될 필요가 있다.¹⁾

생활형 소재나 액세서리 개념으로 소비자가 접근하기 쉬운 가격대로 5만원에서 20만 원대의 주얼리가 소비자에게 어필할 수 있는 가격대이며 이러한 가격대에서 소비자의 감성을 자극할 수 있는 적절한 소재가 은이다. 은

은 g당 가격이 1000원정도로 비교적 순도가 높은(92.5%) 장신구를 제작할 수 있고 특히 14K의 금과 비교하여 품질이나 소비자 만족도면에서 차별화된 장신구 제작이 가능한 장점이 있어서 최근의 장신구의 컬러화와 더불어 백색 프레임을 제공할 수 있는 소재로서 점점 소비량이 급증하는 추세이다. 또한, 기존의 백색 플라티넘 금속 프레임을 대치한 보급형 주얼리 소재로 귀보석인 다이아몬드를 세팅하는 등 은을 기반으로 한 고급 주얼리 제품으로서의 영역도 넓혀가고 있는 중이다.

신체에 착용하는 주얼리 귀금속 소재로서의 은의 특징은 환금적 가치를 가지고 있어서 심리적 안정감을 주면서, 금이 내지 못하는 화려한 백색을 내므로 어떤 색의 귀보석과도 잘 부합되면서, 적절한 기계적 강도를 가져서

¹서울시립대학교 신소재공학과

*교신저자: 송오성(songos@uos.ac.kr)

가공이 용이하다는 점이다. 또한, 기계적 물성이 너무 경하거나 물러도 표면처리나 내구성에 문제가 있는데 은 소재는 약간의 구리나 니켈 등 합금원소와 부합하여 적절한 가공이 가능해서 주얼리 제품의 시작품 제조 시에 주로 사용된다.

반면에 단점으로는 대기 중 또는 신체에서 배출되는 황성분에 의해서 쉽게 변색되는 특징과 주조 시 많은 주조 결함이 일어나기 쉬운 문제가 있다. 이러한 단점을 극복하기 위해서 지금까지는 변색되는 문제를 최소화하기 위해서 제품 판매 시까지 대기와 차단시켜 진공 포장 또는 질소 충전재를 넣어 판매하는 방안이나 (최종 소비자는 착용 시 3개월 정도 되면 변색하므로 주기적인 표면 관리가 필요한 단점은 해결되지 않았다), 합금 원소에 니켈을 넣어 내식성을 향상시키는 방안(니켈은 신체 착용 시 알러지를 일으켜 최근에는 니켈 합금 장신구 수출 및 제조가 금지되고 있는 형편이다),²⁾ 표면에 로듐도금을 시행하는 방안(궁극적으로 장기간 착용 시 도금부의 박리가 발생하여 내구성이 저해되는 문제)등이 시행되었지만 아직까지 완전한 해결방안은 없는 상태이다.

주조 시에 주로 나타나는 문제로는 일반적인 로스트와 스프로세스에 의한 대량생산에서 결정립계에 응고 시의 수축이나 가스발생으로 평균직경 0.25 μm 의 다량의 마이크로 보이드 생성이 많이 생기는 점이다. 이러한 주조결함은 표면 연마시에 표면 광택도를 저해하고 표면적을 크게 함으로써 표면에 쉽게 황화 반응층 또는 산화층을 형성시켜 변색(tarnish)의 주요 원인이 된다.³⁻⁴⁾ 따라서 변색과 주조시의 보이드를 줄이는 개선안이 가능하다면 은 주얼리의 부가가치 향상과 품질개선이 쉽게 가능하다.

한편 여러 가지 주얼리 제품 중 고부가가치가 가능한 제품의 하나로 텐션형 주얼리가 있다. 텐션형 주얼리는 반지, 목걸이 등에 귀보석을 장착할 때 보석을 고정시키는 난집 없이 금속 프레임의 스프링백 효과를 이용하여 세팅 면적을 줄여서 다이아몬드의 전반사를 극대화할 수 있는 고급형 장신구이다.

이를 제작하기 위해서 기존에는 플라티넘, 티타늄 등 상대적으로 항복강도와 탄성이 강한 재질만이 사용되었으나, 연성재료로 알려진 은 합금으로 제작하면 획기적으로 원재료비를 절감하면서도 높은 반사도를 이용하여 다이아몬드 세팅에 적합한 초고부가가치 주얼리 제품 개발이 가능하다. 이러한 배경에서 본 연구는 Zn 원소를 첨가하여 변색 물성의 개선과 주조시의 보이드를 제거하고 가공경화를 시켜 최종 은제품의 성능을 향상시키는 가압 성형법을 제안하여 실시하여보았다.

가압성형법의 기본 공정은 목적하는 주얼리 보다 크게 일반적인 주조공정을 거쳐 주조시편을 제작하고 금형과

유압프레스를 써서 상온에서 약 10%이상의 소성변형을 유도하여 주조시의 미세결함을 제거하고 전체의 강도를 가공경화를 통해 향상시킨 후 선반이나 밀링 등의 기계 가공 기구재로 최종 목적물을 만드는 것이다. 이에 따라 밀도가 향상되고 표면경도가 향상되어 최종적으로 주조된 은 소재의 표면 결함이 적어 변색지연이 가능하고, 착용 시 표면 스크래치에 대한 내구성이 향상되어 고부가가치가 가능한 공정이다.

따라서 본 연구에서는 기존 주조용 925합금을 대상으로 일축 가압 성형 정도에 따른 미세조직 치밀화와 경도 향상을 확인하고 이를 이용한 텐션형 반지를 시험제작함으로써 최초의 은합금 텐션링의 제작 가능성을 확인하여 보았다.

2. 실험방법

순은과 Cu-Zn 합금을 칭량하여 산소-프로판 가스로 용해하고 일반적인 장신구 주조 방법으로 8.5 mm, 두께 2.3 mm의 원통 튜브형 925 은합금 구조물을 다수 제작하였다. 주조 후 최종 주조물의 성분이 925-6.5% Cu-1%Zn임을 energy dispersive spectroscopy(EDS)로 확인하였다.⁵⁻⁶⁾

주사전자현미경과 광학현미경으로 표면 Ag상태의 이미지를 확인하고 그림 1과 같은 유압프레스와 금형을 이용하여 최종 변형높이가 8.5(0), 7.5(1), 7.0(2), 6.7(3), 6.5(4) mm가 되도록 소성 변형시켰다. 이때 각 변형높이에 따라 시편번호를 0 (주조상태), 1, 2, 3, 4의 5가지 종류로 부여하였다. 가공 시 안전을 위해서 최종변형높이는 6.5 mm가 되도록 실험범위를 한정하였다.

치수확인이 끝난 시편은 선반가공을 이용하여 높이가 1 mm가 제거되도록 상하 양면을 500 μm 씩 가공하고 변형살을 제거하고 0.3 μm 알루미나 연마제로 미세 연마하여 준비하였다.

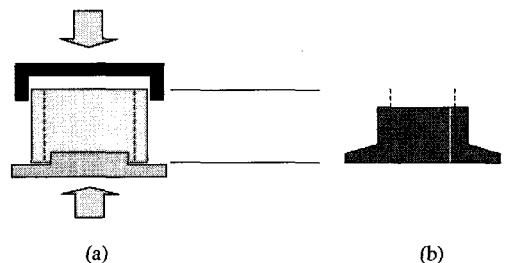


그림 1. (a) Die에 의한 가압 외관 형상, (b) 만들어진 925 silver ring.

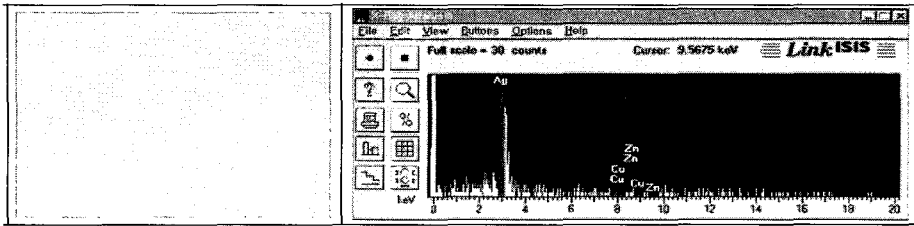


그림 2. EDS를 이용한 조성 분석.

각 시편을 비커스 경도기와 겔보기 비중측정기, 광학 현미경과 전자현미경을 써서 경도와 미세구조의 분석을 실시하였다.

미세조직을 관찰하기 위해서 그림 2와 같이 시편을 절단하여 가압방향에 따른 면방향의 미세구조변화를 관찰하였다. 준비된 시편은 에폭시로 마운팅한 후 자동연마기를 활용하여 표면조도가 0.1 μm 까지 되도록 연마하고 에칭용액으로 결정립을 선택적으로 부식시킨 후 광학현미경으로 가압조건에 따라 미세구조를 관찰하였다. 이때 사용한 에칭용액은 3% Hydrogen peroxide:암모니아수:증류수 = 2:1:1의 부피비로 혼합시킨 수용액으로 10~30초간 침지시켜 부식시켰다.⁷⁾

한편 준비된 링시편을 실톱으로 노치를 내고 파괴시킨 후 파단면을 FE-SEM으로 관찰하여 파괴기구와 결정립 크기를 확인하고 Image Pro™ 소프트웨어를 써서 가압에 따른 결정립 크기 분포 등 미세구조 변화를 확인하였다.

3. 실험결과 및 토의

EDS로 실험한 결과 동 실험에 사용된 은합금 시편은 그림 2와 같이 92.5%Ag-6.5%Cu-1%Zn의 조성을 가지고 있었으며 이때 1%Zn는 내식성 원소로 작용을 위해 합금 원소로 채용하였다.

그림 3에는 비커스경도분석 결과를 가압성형 정도에 따라 나타내었다. 그림과 같이 처음 주조상태에서는 53.9 정도이다가 가압성형 할수록 경도가 향상되어 2.3배나 향상될 수 있었다. 이러한 경도의 향상은 최종 후속연마 공정을 용이하게 하며 최종 제품을 착용하고 다니더라도 사용 중 스크래치 저항성이 향상되어 내구성이 향상된다고 기대할 수 있었다.

그림 4에는 성형가압에 따른 겔보기 비중의 변화를 나타내었다. 비중기에 의해 측정한 결과 성형가압 될수록 기존 주조품에 비해 0.1%정도까지 증가하는 경향이 있었으며 6.7 mm정도가 되도록 가압성형하면 주조시의 기공 결합이 완전히 제거되어 거의 치밀한 조직으로 포화되는

것이 기대되었다. 더 이상의 성형압력은 전위밀도를 상승시켜 그림 3에서 보듯이 가공경화 현상으로 표현된다고 판단된다.

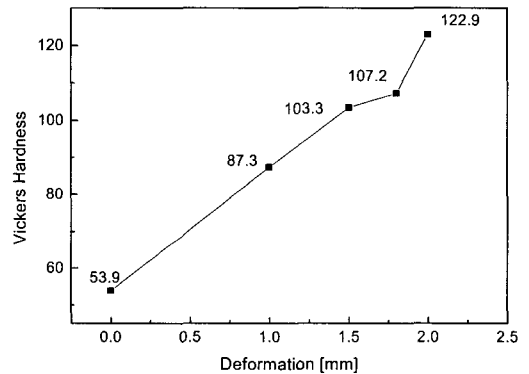


그림 3. 일축 가압에 의한 비커스 경도.

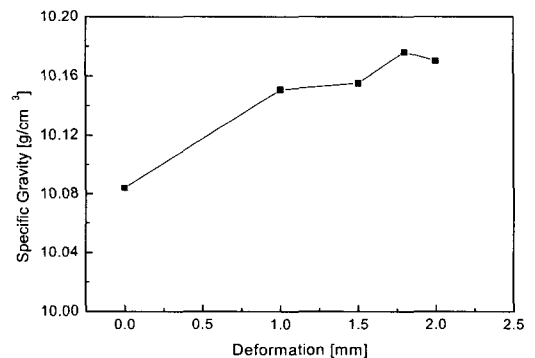
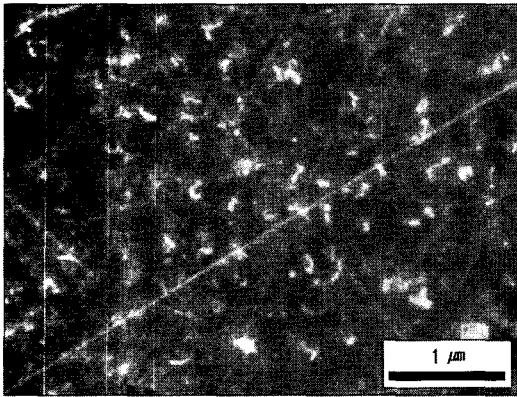


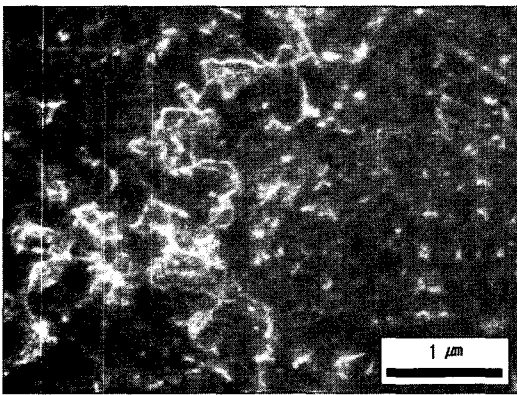
그림 4. 일축 가압에 따른 비중변화

그림 5에는 주조한 직후의 시편(a)과 성형 가압된 4번 시편(b)의 미세구조 광학현미경 사진을 나타내었다. (a), (b)의 비교에서 볼 수 있듯이 밝게 보이는 은의 직경 0.25 μm 원형 코아부분이 가압성형에 의해 폭 0.1 μm 정도의 침상형으로 바뀌면서 매우 급격한 조직 변화를 보임을 알 수 있다. Beck[3]등의 보고에 의하면 아공정 조직인

925 Ag는 응고시 먼저 Ag 과잉상이 수지상으로 적출하면서 Ag/Cu 공정조직이 수지상의 간극을 메꾸게 되는 조직을 가지게 되는데 이러한 수지상 자체가 기계적 가공에 의해 심하게 변형되며 내부의 전위밀도도 급격히 증가한 것이 예상되었다. 가압된 시편의 미세구조는 2번 조건 정도의 성형가압부터 비슷한 침상형 조직을 가지게 됨을 확인하였다.



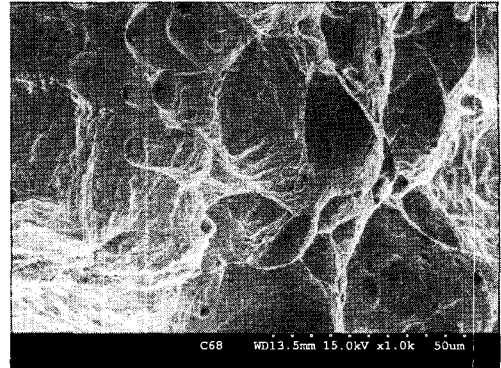
(a)



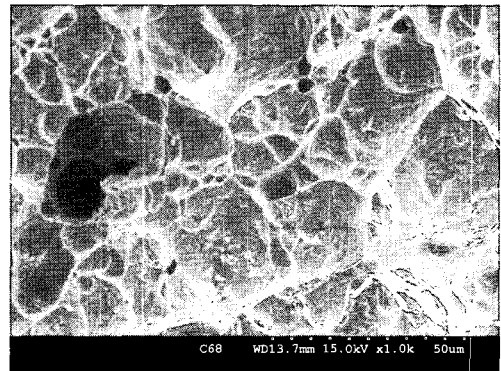
(b)

그림 5. 광학현미경 이미지 (a) 주조된 시편, (b) 조건 4로 가압 처리된 시편

그림 6의 (a), (b)에는 각각 가압성형 0, 4조건으로 성형 가압한 파단면 사진을 각각 나타내었다. (a)는 가압이 없는 캐스팅 직후의 시편으로 입계파괴가 일어났으며 평균 직경 20 μm와 60 μm의 2개 등축 결정립으로 이루어진 조직을 가지고 있음을 알 수 있다. (b)의 경우에는 약 10 μm 정도의 결정립으로 미세화가 진행되는 것을 알 수 있었다.



(a)



(b)

그림 6. SEM을 이용한 파괴단면 측정 (a) 주조된 시편, (b) 조건 4로 가압 처리된 시편

따라서 주어진 실험범위 내에서 가압조건에 따라 결정립의 입도 분포 변화와 직경 크기의 변화를 그림 7에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 bimodal 한 조대 결정립에서 monomodal한 미세 결정립으로 변화하며 최종적으로 약 30 μm의 결정립이 10 μm정도까지 미세화 된다고 판단된다. 결정립의 미세화에 따른 강화현상은 식 (1)과 같이⁸⁾

$$\sigma = \sigma_0 + kd^{-\frac{1}{2}} \quad (1)$$

에 의해 약 1.7배 가 상승한다고 예상되지만 경도의 변화와 같이 2.3배가 상승하기 위해서는 결정립미세화 효과 외에 가공경화에 의한 전위의 재배열과 엉킴에 의한 효과가 가압성형에 따라 매우 큰 영향을 미친다고 예상할 수 있었다.

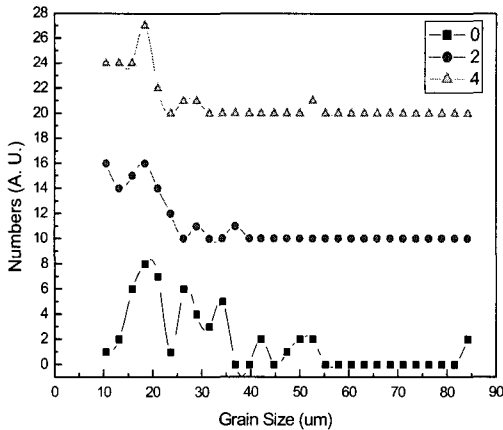
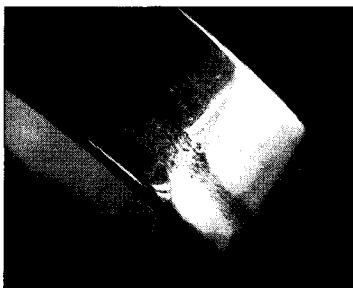


그림 7. 가압에 따른 파단면상의 그레인의 크기와 분포

그림 8에는 일반적으로 주조된 시편을 표면 연마한 경우 주조결함 때문에 $\times 40$ 정도의 확대에서 확연히 결함이 보이는 이미지와 가압성형 (#4 조건)으로 제조된 텐션형 반지 시편의 미려하고 치밀한 표면 상태를 나타내었다.

따라서 이러한 가압성형 공정 중 가장 경도 강화현상이 큰 4번 조건으로 기존의 주조된 텐션형 시편을 가압성형시켜 그림 9와 같이 더 이상 무른 소재로서의 은이 아닌, 강력한 스프링백 효과를 가지도록 하여 부가가치가 높은 텐션형 장신구를 성공적으로 제작할 수 있었다.



(a)



(b)

그림 8. 제작된 링의 표면 이미지 (a) 표면결함이 있는 주조된 시편, (b) 가압 처리된 시편

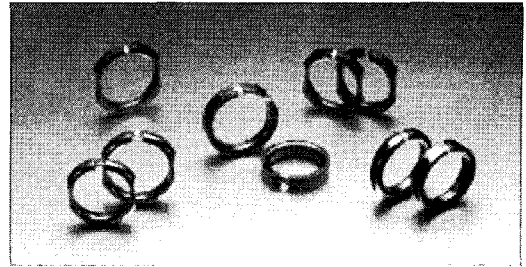


그림 9. 가압처리에 의해 만들어진 925 silver tension ring

4. 결론

기존의 주조법에 가압성형이라는 공정을 부가하여 은합금의 경도를 2.3배 이상 향상시키고 주조 공정시의 보이드 결함을 적극적으로 개선할 수 있었다. 이 공정을 활용하여 실험범위 내에서 주조된 시편은 높이 방향으로 24% 압축성형 변형시킴으로써 표면이 미려하고 스프링백 효과가 강화된 부가가치가 큰 은합금 텐션링의 시작품을 최초로 개발할 수 있었다.

참고문헌

- [1] J. Y. Ko, O. S. Song, J. H. Ryu, S. H. Sin : The Korean Institute of Venture Technology, "Jewelry design Automization using a 3D CAD", Vol. 2, No. 2, 2001, pp. (95-99).
- [2] David J. G., Fiona M. Lewis, and Manu S. : Journal of American Academy of Dermatology, "Contact sensitivity to nickel and other metals in jewelry reactors", 2000, pp. (31-36).
- [3] Beck L., Bosonnet S., Reveillon S., Eliot D., and Pilon F. : Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, "Silver surface enrichment of silver-copper alloys: a limitation for the analysis of ancient silver coins by surface techniques", Vol. 226, 2004, pp. (153-162).
- [4] Sbornichia P., Montesperelli G., Ingo G. M., and Gusmano G. : Thermochemica Acta, "Advances in jewellery microcasting", Vol. 419, 2004, pp. (195-204).
- [5] Y. Murakami, S. Kachi, N. Nakanishi. : Acta Metallurgica, "Ordering and phase separation in the ternary Ag-Cu-Zn β -phase alloy", Vol. 32, No. 5, 1984, pp. (629-636).

[6] Takezawa K., Hoshi H., Marukawa K. : Materials Science & Engineering, "Relation between long-range ordering and martensitic transformation temperature in Ag alloy", Vol. 273-275, 1999, pp. (564-567).

[7] Gunter P. : American Society for Metals, USA, "Metallographic Etching", 1978.

[8] W. F. Smith : 3^{ed}, Mcgraw-Hill Inc, USA, "Principles of Materials Science and Engineering", 1996.

송 오 성(Oh-Sung Song)

[정회원]



- 1987년 2월 : 서울대학교 금속공학과 (공학사)
- 1988년 2월 : 서울대학교 금속공학과 (공학석사)
- 1994년 5월 : MIT 재료공학(공학박사)
- 1995년 : NTT기초연구소
- 1996년:삼성전자 CPU 기술팀

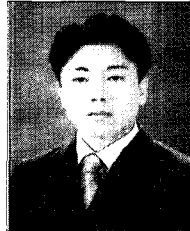
- 1997년: 서울시립대학교 신소재공학과 교수

<관심분야>

주얼리재료, 자성재료, 반도체공정

김 상 엽(Sang-Yeob Kim)

[준회원]



- 2005년 2월 : 서울시립대학교 신소재공학과 (공학사)
- 2005년 2월 ~ 현재 : 서울시립대학교 신소재공학과 (석사과정)

<관심분야>

자성재료, 반도체 공정.