

백색 5K Au-Ag-In 합금제의 인듐 첨가량에 따른 물성 변화

송정호 · 송오성[†]

서울시립대학교 신소재공학과

Properties of the White 5K Au-Ag-In Alloys with Indium Contents

Jeongho Song and Ohsung Song[†]

Department of Materials Science and Engineering, University of Seoul, Seoul 02504, Republic of Korea

(Received April 17, 2017 : Revised Jun 13, 2017 : Accepted Jun 19, 2017)

Abstract In order to replace 14K white gold alloys, the properties of 5K white gold alloys (Au₂₀-Ag₈₀) were investigated by changing the contents of In (0.0-10.0 wt%). Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) was used to determine the precise content of alloys. Properties of the alloys such as hardness, melting point, color difference, and corrosion resistance were determined using Vickers Hardness test, TGA-DTA, UV-VIS-NIR-colorimetry, and salt-spray tests, respectively. Wetting angle analysis was performed to determine the wettability of the alloys on plaster. The results of the EDS analysis confirmed that the Au-Ag-In alloys had been fabricated with the intended composition. The results of the Vickers hardness test revealed that each Au-Ag-In alloy had higher mechanical hardness than that of 14K white gold. TGA-DTA analysis showed that the melting point decreased with an increase in the In content. In particular, the alloy containing 10.0 wt% In showed a lower melting temperature (> 70 °C) than the other alloys, which implied that alloys containing 10.0 wt% In can be used as soldering materials for Au-Ag-In alloys. Color difference analysis also revealed that all the Au-Ag-In alloys showed a color difference of less than 6.51 with respect to 14K white gold, which implied a white metallic color. A 72-h salt-spray test confirmed that the Au-Ag-In alloys showed better corrosion resistance than 14K white gold alloys. All Au-Ag-In alloys showed wetting angle similar to that of 14K white gold alloys. It was observed that the 10.0 wt% In alloy had a very small wetting angle, further confirming it as a good soldering material for white metals. Our results show that white 5K Au-Ag-In alloys with appropriate properties might be successful substitutes for 14K white gold alloys.

Key words gold alloys, white gold, wetting angle, color difference.

1. 서 론

금은 장신구로 사용되는 가장 대표적 귀금속재이며, 비교적 무른 성질을 가지고 있어 주로 24K의 순금대신 구리 및 은을 합금하여 14K, 18K 등으로 사용된다.¹⁾ 이때 합금비 조절 및 Ni와 같은 추가적인 합금원소를 투입하여 적색금, 백색금과 같이 다양한 색상의 장신구 제조가 가능하다.²⁾

기존의 14K 백색금 합금제는 58.5 wt%의 Au와 약 10.0 wt% 내외의 Ni가 포함된 Au-Ag-Cu-Ni 합금제가 가장 많이 사용되어 왔다.³⁾ 그러나 옐로우 색을 띄는 금

을 백색화하기 위해 필수적으로 포함되는 Ni 원소가 착용 시 땀에 용출되어 알러지를 일으킬 수 있는 문제가 있었다.⁴⁾ 이러한 알러지 발생 문제를 해결하기 위해 Battezzati 등⁵⁾은 Ni 대신 금의 백색화 원소로 Pd를 합금하는 공정을 보고한 바 있으나, Pd의 경우 백금족의 고가 재료로 공정단가가 높아지는 문제점이 있었다.

한편, 최근 금가격의 상승에 따라 경제적으로 금합금을 제조하기 위해 금함량을 40.0 wt%로 낮춘 10K의 백색금 소재가 개발되었으나, 백색화를 위해 포함된 Ni 원소의 용출이 증가하여 알러지 발생 가능성이 더 커진다고 보고되었다.⁶⁾

[†]Corresponding author

E-Mail : songos@uos.ac.kr (Ohsung Song, Univ. of Seoul)

© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

백색금을 대체하기 위한 소재로는 925 sterling silver (Ag92.5-Cu7.5)가 활용되기도 하지만 은합금 특유의 변색에 취약한 특성으로 귀금속 장신구로는 활용성이 낮다. 금과 은은 전율고용체로 이미 일렉트럼(electrum)이라고 불리는 은함량 20.0 wt% 이상의 합금재가 활용되었다. 그러나 기존 14K 이상의 상용화된 금합재 보다 금의 양을 줄이고 14K 백색금을 대치할만한 물성을 가지는 5K 정도의 금은합금의 정량적 물성보고는 없었다. 특히 장신구 소재로서 솔더링도 가능하면서 충분한 용접감소가 가능한 적절한 삼원계 합금의 보고도 없는 실정이다.

기존의 14K 백색금을 대치하기 위한 백색금 합금재로서의 필요한 물성으로는 첫째 14K 백색금과 육안상 비슷한 백색감을 가질 것. 둘째, 백색금과 동등한 경도를 가져 사용 시 내스크래치 특성 등의 내구성을 가질 것. 셋째, 14K 백색금과 비슷한 정도인 1000 °C 미만의 용점을 가져 기존의 주조 인프라로 용해하고 가공할 수 있을 것. 넷째, 우수한 내식성을 가져 착용 시 변색이 되지 않을 것. 다섯째, 가능한 한 알려지 유발원소나 인체 유해 원소를 배제하고 경제적인 재료일 것 등이 요구된다.

또한 기타 요구되는 특성으로는 주조 공정으로 준비된 각 요소를 서로 접합할 수 있도록 색상이 동일하면서도 용점은 50 °C 이상 낮은 솔더링 재료가 필요하다. 기존의 14K 백색금 솔더링 재료의 경우 Cd와 같은 저용점 합금원소가 채용되므로 인체 유해성을 고려하면 이를 배제한 합금 설계가 필요하다.⁷⁾

In의 경우 156.6 °C의 저용점 금속으로 귀금속 합금재의 부가 원소로 채용 시 용점을 낮출 수 있어 주조를 위한 용해 공정 시 에너지를 절감할 수 있고, 다량 첨가 시 모재보다 용점을 50 °C 이상 낮출 수 있어 솔더링 재료로서도 채용이 가능하다.⁸⁾

또한 In 첨가는 세라믹 모재에 대한 젖음성을 향상시켜 주조공정 시 기포의 발생을 감소시키고 주조능의 향상을 기대할 수 있다.⁹⁾

이에 따라 본 연구에서는 기존의 14K 백색금보다 우수한 경제성을 확보하기 위해 금의 함량을 20.0 wt%로 낮춘 5K급 저함량 금합금에 In을 0.0~10.0 wt% 첨가하여 경제적인 금합금재로서의 활용가능성을 확인하고자 하였다.

2. 실험 방법

Table 1에는 In이 첨가된 5K 금합금 시료의 조성 목표를 나타내었다. Au20-Ag80의 금합금을 기준으로 Ag의 첨가량을 감소시키면서 In을 0.0~10.0 wt%까지 첨가량을 증가시켜 칭량하였다. 이후 LPG-산소 토치를 이용

Table 1. Alloy ration of Au-Ag-In samples [wt%].

sample	Au	Ag	In
#1	20	80	0
#2	20	79	1
#3	20	77	3
#4	20	75	5
#5	20	70	10

하여 각 비율로 칭량된 합금재를 마그네시아 도가니 내에 모두 투입한 후 용해시켜 합금을 진행하였다. 합금 용액에 대해 카본 골돌 내에 투입하여 최종적으로 가로 × 세로 × 길이 7.0 × 5.0 × 40.0 mm의 합금재를 확보하였다. 각 실험은 Au58.5-Ag24.0-Cu7.5-Ni10.0 조성의 14K 백색금과 비교하여 진행하였다.

준비된 시료의 In 첨가량에 따른 주조 후 정량적인 조성확인을 위해 EDS(JEOL사 JSM-6010PLUS/LA모델)을 이용하여 작업거리(working distance)를 10 mm로 고정하고 가속전압 20KV, 1K로 확대하여 맵핑(mapping) 분석을 진행하였다.

준비된 시료의 경도변화 확인을 위해 각 합금재를 에폭시 마운팅 후 표면에 대해 SiC paper #4000 입도까지 폴리싱 후 Vickers Hardness Tester(MATSUZAWA사 JP/MXT-70 모델)를 이용하여 500 gf의 하중으로 15초간 유지하여 진행하였다.

각 시료의 용점확인을 위해 TGA-DTA(Shimadzu사 DTG-60모델) 분석을 진행하였다. 각 조건별로 8 mg의 시료를 취하여 20~1100 °C의 온도범위에서 20 °C/min의 승온속도로 분석을 진행하였으며, 산화에 의한 오차범위를 최소화하기 위해 질소분위기 내에서 진행하였다. 이후 확보된 데이터 내에서 용융에 의한 흡열반응으로 피크가 급락하는 부분을 용점으로 선정하였다.

각 시료의 In 첨가량에 따른 색변화를 확인하기 위해 UV-VIS-NIR(Shimadzu사 UV-3105PC모델)을 이용하여 슬릿사이즈 5, 스캔속도 medium으로 가시광선 영역(380~780 nm)에서 reflectance 모드를 이용하여 반사도를 측정하였다. 이후 Color Analysis 프로그램을 이용하여 Lab 지수를 확보하고 14K 백색금을 기준으로 색차를 비교하였다.

제안된 5K 금합금에 대한 내식성 확인을 위해 염수분무 시간에 따른 표면의 변색된 면적을 확인하였다. 염수분무기(NewtonFit사 LYW-015모델)를 이용하여 각 합금재를 8.0 × 8.0 × 2.0 mm 크기로 절단한 후 5%-NaCl 분무액을 챔버내로 주입하여 55 °C 내에서 12시간 기준으로 6회에 걸쳐 총 72시간까지 실험을 진행하였다. 이후 광학현미경을 이용하여 20배 확대를 통해 시편 표면의 외관변화를 확인하여 전체면적 대비 변색되지 않은

면적율을 계산하여 그래프로 나타내었다. 이때 각 합금제는 14K 백색금과 925 sterling silver와 비교하였다.

각 합금제의 주조 시 사용되는 석고틀 내의 젖음성을 확인하기 위해 평판 석고틀 상부에 각각 0.25 g의 합금재를 위치시킨 후 대기로((주)씨모텍사 SK1700-B30모델)를 이용하여 10°C/min의 승온속도로 1200°C-10분간 유지하여 용해 후 냉각시켜 석고에 접촉된 반구형 시료를 확보하였다. 이후 후면부 조명을 사용한 암시야 광학이미지를 확보하고 Image J 프로그램을 이용하여 젖음각(wetting angle)을 계산하였다.

3. 실험 결과

Table 2는 Au-Ag-In 합금제의 In 첨가량에 따른 5K 저품위 금합금의 합금비 및 EDS 측정 결과를 나타낸 것이다. 칭량에 따른 합금 조성비 대비 실제 측정값은 Au, Ag, In 각 합금원소에 대해 최소 0.03 wt%~최대 0.95 wt%의 오차를 보였으며, 평균 0.51 wt%로 EDS 측정 시 발생할 수 있는 오차범위 내에서 합금에 의한 금속의 산화 또는 합금 시 사용된 도가니로의 흡수 없이 목적한 바와 같이 합금된 것을 확인하였다.

Fig. 1은 In 첨가량에 따른 Au-Ag-In 5K 저품위 금합금에 대한 비커스경도를 나타낸 그래프이다. In이 0.0

Table 2. EDS results of Au-Ag-In 5K gold alloy [wt%].

sample	Au	Ag	In
#1	20.68	79.32	0.00
#2	20.34	78.69	0.97
#3	20.89	76.05	3.06
#4	19.32	75.21	5.47
#5	20.38	69.34	10.28

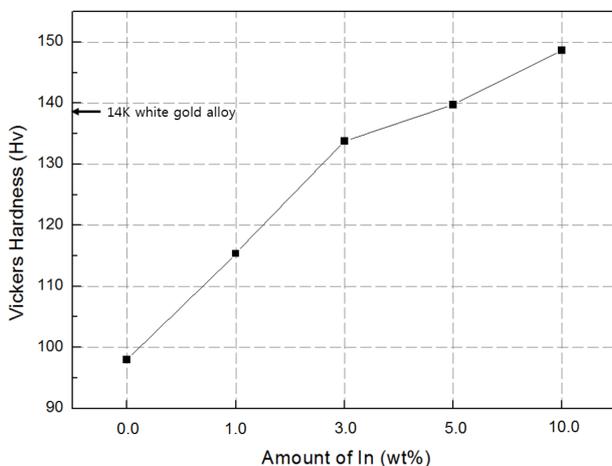


Fig. 1. Vickers hardness results of 5K Au-Ag-In alloys.

wt% 첨가된 시료의 경우 평균 97.96을 나타내고 있으며, 이후 In의 함량이 증가함에 따라 비커스 경도가 지속적으로 증가하여 In10.0 wt% 시료의 경우 평균 148.63을 나타내었다. 14K 백색금 합금제의 경우 그래프 내 Y축에 화살표 표시부와 같이 평균 138.67를 나타내었는데, 이는 Schroers 등¹⁰⁾이 보고한 주얼리 제품의 경우 통상 150 Hv 내외의 비커스 경도값을 갖는다는 결과와 잘 일치하였다. In 첨가량이 증가함에 따른 비커스 경도의 증가는 Au-Ag-In 조성 내에서 In 합금원소가 Au, Ag와의 원자크기 차이에 따라 In 첨가량이 증가하여 고용체 강화가 더 크게 일어난 것으로 판단되었다.¹¹⁾ 따라서 제안된 Au-Ag-In 합금의 경우 In의 첨가량 조절에 따라 14K 제품과 비슷하거나 더 우수한 경도값을 가져 충분한 내구성을 나타내므로 상업적 채용이 가능함을 확인하였다.

Fig. 2는 In 첨가량에 따른 Au-Ag-In 5K 저품위 금합금에 대한 DTA 분석에 따른 용점을 나타낸 것이다. 그래프 내에는 In0.0 wt% 합금제의 TGA-DTA 결과를 나타내었다.

Au-Ag-In 합금의 용점은 In이 0.0, 1.0, 3.0, 5.0, 10.0 wt%로 증가하면서 각각 988.46, 987.1, 985.91, 983.22, 912.94°C로 점점 낮아지는 현상을 나타냈다. In이 비교적 소량 포함된 1.0~5.0 wt% 시료의 경우 In0.0 wt% 시료에 비해 최대 5.24°C로 비교적 작은 용점차이를 보였으나, In10.0 wt% 시료의 경우 In이 다량 첨가됨에 따라 75.52°C까지 큰 용점차이를 보였다. 한편 14K 백색금의 경우 Y축 화살표 표시부와 같이 960.69°C로 나타났다.

따라서 본 연구에서 제안된 Au-Ag-In 합금은 기존 주조장비로 작업이 진행되는 1100°C에서 용해가 가능하므로 상업적으로 기존의 주조장비 이용이 가능하였고, 특

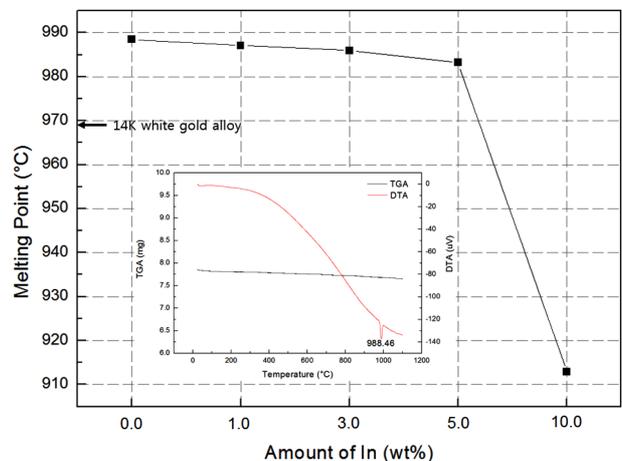


Fig. 2. Melting point results of 5K Au-Ag-In alloys.

Table 3. Lab color index and color difference(CD) of 5K Au-Ag-In alloys.

sample	L	a	b	CD with #1	CD with 14K WG
#1	89.39	1.10	9.59	0	2.68
#2	93.98	1.18	8.15	4.81	6.51
#3	92.71	0.90	8.82	3.41	5.13
#4	90.67	0.54	9.43	1.41	3.41
#5	90.12	0.53	9.91	0.98	2.74
14K white gold	88.89	1.38	12.21	2.68	0

히 In10.0 wt% 시료의 용점은 In5.0 wt% 이하 합금재 대비 70 °C 이상 낮아 제안된 Au-Ag-In 합금재의 솔더링 재료로서 적용이 가능함을 확인하였다.

Table 3은 각 In 첨가량에 따른 Au-Ag-In 5K 저품위 금합금 합금재와 14K 백색금의 Lab 지수를 나타낸 것이다. Lab 지수 내에서 L의 경우 0~100의 범위내에서 명도를 나타내며 a는 음수일 경우 green, 양수일 경우 red의 정도를 나타내며, b의 경우 a와 마찬가지로 음수, 양수의 경우 각각 blue, yellow의 정도를 나타낸다.^{12,13)}

In이 0.0 wt% 첨가된 시료의 경우 89.39/1.10/9.59의 Lab 지수를 나타내고 있다. 이후 In0.0 wt% 시료를 기준으로 나머지 시료의 경우 0.98~4.81의 색차를 보이고 있다. 일반적으로 5 이하의 색차는 육안으로 구별이 어려워 동일색상이라고 판단되므로 결국 육안상의 색차가 없어 In의 첨가량에 따른 색변화가 없음을 확인하였다. 특히 In10.0 wt% 시료의 경우 In이 적게 포함된 이전 시료와의 색차가 거의 없어 앞선 용점분석 결과를 고려하면 모재와 색은 같고 용점은 낮은 솔더링 재료로써 이상적인 물성을 가짐을 알 수 있다.

한편 14K 백색금의 경우 88.89/1.38/12.21의 지수를 보여 옐로우 색상이 약간 감도는 백색을 나타내고 있다. 제안된 Au-Ag-In 시료 모두 14K 백색금 대비 최소 2.68 ~ 최대 6.51 정도의 적은 색차를 나타내고 있어 육안상의 구별이 어려움을 알 수 있다. 특히 Au-Ag-In 합금재는 단순 색차 외에 L지수가 14K 백색금보다 최대 5.09 더 높은 수치를 나타내었고, 특히 yellow 색상과 관련된 b 지수가 더 낮은 경향을 보여 백색 금합금재로써 더욱 우수함을 보이고 있다.

Fig. 3은 In 첨가량에 따른 Au-Ag-In 합금재, 14K 백색금, 925 sterling silver의 염수분무시험 결과를 나타낸 그래프이다. In0.0 wt% 시료의 경우 24시간 이후부터 변색이 진행되어 72시간 이후 최종적으로 기존 면적 대비 95.6 % 이상 변화가 없음을 확인하였다. In의 첨가량이 증가할수록 내식성이 높아져 In10.0 wt% 투입 시료의 경우 72시간 후에도 99.6 % 이상으로 변화가 없어 매우 우수한 내식성을 나타내었다. 14K 백색금의 경우 99.7 % 면적 이상 변화가 없는 것을 확인하여 제안된 Au-Ag-

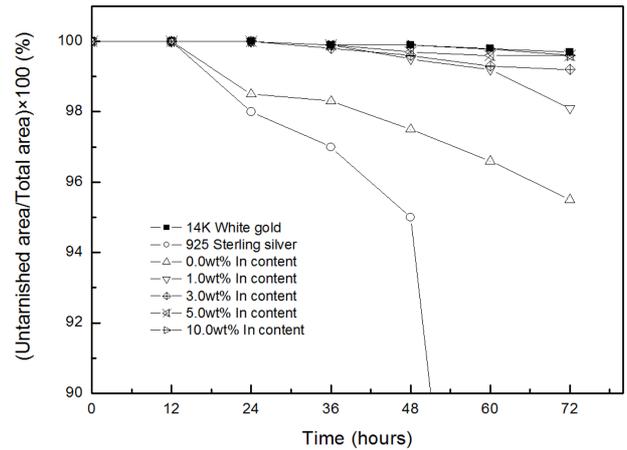


Fig. 3. Salt-spray test results of 5K Au-Ag-In alloys, 14K white gold, and 925 sterling silver.

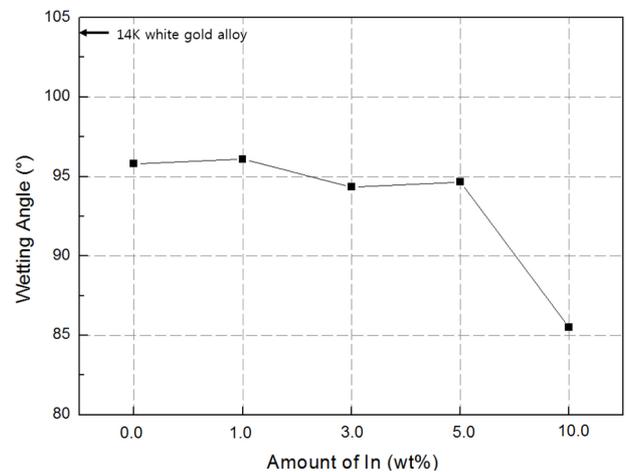


Fig. 4. Wetting angle with plaster results of 5K Au-Ag-In alloys.

In 시료 모두 14K 백색금과 비슷한 수준의 내식성을 보였다.

한편 925 sterling silver의 경우 48시간 이전까지는 90 % 이상 유지를 하여 내식성을 띄었으나, 이후 급격하게 갈색으로 변하여 72시간 후 전체면적의 60 % 이상이 갈변된 것을 나타내어 제안된 Au-Ag-In 합금보다 내식성이 크게 저하됨을 보이고 있다.

Fig. 4에는 In 첨가량에 따른 Au-Ag-In 합금재와 주조용 석고의 젖음각을 나타내었다. In0.0~5.0 wt% 시료의 경우 각각의 젖음각은 94.35°~96.1°로 첨가량에 상관없이 비슷한 정도의 젖음성을 가지고 있음을 보여서, 제안된 Au-Ag-In 합금재의 경우 14K 백색금(젖음각 101.6°)보다 젖음성이 더 우수하였다. 이는 Kappert⁸⁾ 등이 보고한 In의 경우 세라믹재와 젖음성이 우수하다는 보고와 일치하여 In이 포함된 합금재의 경우 주조용 석고틀에서 더 우수한 젖음성을 갖는 것으로 판단하였다.

한편 In10.0 wt% 합금재의 경우 젖음각이 85.5°로 In0.0~5.0 wt% 시료보다 급격히 낮아진 것을 알 수 있었는데, 이는 앞서 보인 용점결과와 같이 젖음성이 우수하여 솔더링 재료로써 적합한 물성을 가질 것으로 판단하였다.

4. 결 론

기존 14K 백색금을 대체하고자 5K Au-Ag-In(In0.0~10.0 wt%) 백색 금합금재를 제안하고 물성을 확인하였다. 제안된 Au-Ag-In 합금은 경도면에서 In의 첨가에 따른 고용강화로 기존의 14K 백색금 합금재보다 더 우수한 경도를 나타내었다. 용점 분석 결과 모두 1100 °C 미만의 용점을 나타내어 기존의 상업적인 용해 주조 인프라에 채용이 가능하였으며, 특히 10.0 wt%의 In 첨가 시 70 °C 이상의 용점저하가 일어남에 따라 솔더링 재료로도 채용이 가능하였다. Au-Ag-In 합금의 색상은 In의 첨가량에 관계없이 14K 백색금과 육안상 구별이 어려웠고, 내식성도 우수하였다. 특히 주조용 석고틀과의 젖음성도 우수하여 주조공정이 용이하였다. 따라서 제안된 Au-Ag-In합금재는 기존의 14K 백색금을 대체할 수 있는 저가 백색금 합금재로서 채용이 가능하였다.

Acknowledgement

This work(Grants No. C0395500) was supported by Business for Cooperative R&D between Industry, Academy and Research Institute funded Korea Small and Medium business Administration in 2016.

References

1. K. E. Saeger and J. Rodies, *Gold Bull.*, **10**, 10 (1977).
2. W. S. Rapson, *Gold Bull.*, **23**, 125 (1990).
3. C. Cretu and E. Lingen, *Gold Bull.*, **32**, 115 (1999).
4. F. E. Shepard, G. C. Grant, P. C. Moon and L. D. Fretwell, *J. Am. Dent. Assoc.*, **106**, 198 (1983).
5. L. Battezzati, I. Moiraghi, I. Calliari and M. Dabala, *Intermetallics*, **12**, 327 (2004).
6. Y. Junping, L. Wei and W. Chang, *Rare Met. Mater. Eng.*, **41**, 947 (2012).
7. O. J. Kleppa, *J. Phys. Chem.*, **60**, 858 (1956).
8. E. J. Kappert, M. J. Raaijmakers, W. Ogieglo, A. Nijmeijer, C. Huiskes and N. E. Benes, *Thermochim. Acta*, **601**, 29 (2015).
9. J. M. Kim, H. Schoeller, J. H. Cho and S. B. Park, *J. Electron. Mater.*, **37**, 483 (2008).
10. J. Schroers, B. Lohwongwatana, W. L. Johnson and A. Peker, *Mater. Sci. Eng. A*, **449**, 235 (2007).
11. S. Takeuchi, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **27**, 929 (1969).
12. I. L. Weatherall and B. D. Coombs, *J. Invest. Dermatol.*, **99**, 468 (1992).
13. L. Jin and D. Li, *Signal Process.*, **87**, 1345 (2007).