열처리에 의한 14K, 18K yellow gold alloy의 경도 향상 및 표면 결함 완화

안지현^a, 서진교^b, 안용길^b, 박종완^{b*}

^a한양대학교 나노공학과, ^b한양대학교 신소재공학과

Enhancement of Hardness and Moderation of Surface Defects of 14K, 18K Yellow Gold Alloy by Heat Treatment

Ji-Hyun Ahn^a, Jin-Kyo Seo^b, Yoeng-Gil Ahn^b, Jong-Wang Park^{b*}

^aDivision of Materials Science and Engineering College of Engineering Hanyang University
17 Haengdang-dong, Seongdong-gu, Seoul 133-791, Korea

^bNano Engineering College of Engineering Hanyang University 17 Haengdang-dong,
Seongdong-gu, Seoul 133-791, Korea

(Received April 9, 2010 ; revised April 26, 2010 ; accepted April 26, 2010)

Abstract

In this study, we conducted heat treatment on 14K, 18K yellow gold alloy at various temperature conditions for improving their hardness and moderating their surface defects. Also after the heat treatment we used EPMA (Electron Probe Micro Analyzer), XRF (x-ray Fluorescence spectroscopy) for qualitative analysis and OM (optical microscope), SEM (scanning electron microscope) to investigate the changes of surface grain boundary. We used Vickers hardness tester to verify the changes of hardness. After the heat treatment, 14K, 18K gold alloys showed improved hardness and moderated surface defects at specific temperatures and duration.

Keywords: Gold alloy heat treatment, Gold alloy hardening

1. 서 론

금(Au)은 예로부터 아름다운 광택과 손쉬운 가공성으로 장신구를 비롯한 다양한 분야에서 사용되었다. 최근에는 순금보다 다양한 품위의 금 합금을 이용한 장신구들이 많이 만들어지고 있다. 일반적으로 금 합금은 금(Au)에 은(Ag), 구리(Cu), 아연(Zn) 등을 넣어 용해(melting)시켜 만든다. 이러한 합금은 합금을 구성하는 금속 원소에 따라 다양한 컬러를 나타내며 비점과 용점, 연성과 전성, 경도 등의 물리적인 성질도 달라진다¹⁾. 이러한 합금을 이용한 귀금속의 세공은 단조 작업을 통해 만들어지는 수가공과 주물을 통해 만들어지는 casting 기법으로

나뉜다. 수가공은 여러 번의 annealing과 cold work 등을 통해 경도가 개선되고 입자들의 불안정으로 인한 결함이 상당부분 제거되므로 완성도 있는 귀금속 제품을 생산할 수 있다. 그러나 시간이 오래 걸리고 대량생산을 할 수 없어서 최근엔 주조 기법으로 만들어 지는 casting 제품을 많이 만들고 있다. casting 기법은 왁스를 이용해 제품의 형태를 만든 후 제품의 형태대로 거푸집을 만들고 거푸집에 합금을 용해시켜 부은 후 냉각시켜 만드는 방법이다. 이러한 주조 방법은 같은 제품을 대량생산할 수 있고 공임이 저렴하여 많이 사용되고 있으며, 최근에는 casting 기법의 발달로 인해 국내 유통되는 대부분의 제품이 casting 기법으로 생산되고 있다. 그러나 이러한 casting 기법은 주조 시 일정하지 못한 냉각속도의 차이와 완전하지 못한 용해(melting) 등

*Corresponding author. E-mail : jwpark@hanyang.ac.kr

으로 인해 발생하는 표면의 미세결합 등을 가지고 있다^{2,3)}.

본 연구에서 casting시 발생하는 표면적 결함 등을 분석하고, 다양한 온도에서의 열처리를 통해 casting 기법으로 제조된 장신구의 결함을 제거함과 동시에 경도 및 강도를 향상시키기에 가장 적합한 온도를 찾고자 실험하였다.

2. 실험 방법

본 실험에 사용된 시편은 casting 기법으로 제조된 14K, 18K 반지를 이용하였다. 포함되어 있는 합금의 성분을 알고자 EPMA(Electron Probe Micro Analyzer), XRF(x-ray Fluorescence spectroscopy)를 통해 각 시편에 포함되어 있는 합금구성 성분을 정량적으로 분석하였다.

분석 시 casting 기법의 특성상 정확한 함량을 알기 위해 모든 시료는 ultra sonic에서 약 10분간 초음파세척을 하였다.

표 1은 연마 시 조건을 나타낸 것이다. 열처리 시 변화되는 입자 크기를 관찰하기 위하여 시료는 표 1에 나타낸 바와 같이 sic-paper #1000에서 1분, sic-paper #2000에서 1분간 연마하였다. 또한 alumina powder를 물에 5:5 비율로 섞어 0.1 μm 에서 10분, 0.05 μm 에서 10분씩 연마하였다. etching은 시안화칼륨수용액(KCN+H₂O)+과산화수소(H₂O₂) 3%를 사용했다. 60분간 etching 후 DI water에 세척하고 다시 10분간 초음파 세척을 하였다. etching 후 OM(optical microscope)를 이용하여 입자 크기를 측정하였다.

열처리는 산화 방지를 위해 -3 Torr의 진공 상태에서 진행하였다. 14K, 18K 모두 용체화 처리를

위해 750°C에서 30분간 열처리 후 water quenching 하였다. 14K는 250°C, 300°C, 350°C, 400°C에서 각각 열처리 후 서서히 냉각하였다. 18K는 130°C, 180°C, 230°C, 280°C에서 각각 열처리 후 서서히 냉각하였다.

열처리 후 OM(optical microscope)을 이용하여 입자 크기의 변화를 관찰하였다. 경도 측정은 Vickers Hardness Tester를 이용하였으며 하중은 0.2 Hv에 1.961 N으로 설정하였다. 정확한 측정을 위하여 시료당 10회씩 측정하여 평균치를 이용하였다. 열처리 전 후의 표면의 결함변화를 관찰하기 위하여 SEM(scanning electron microscope)을 이용하여 입자의 변화를 분석하였다.

3. 결 과

3.1 금 합금의 성분 및 함량 분석

금의 품위에 따라 일반적으로 사용되는 합금의 금속 별 함량이 있으나 시중에서 유통되는 제품의 경우 어떤 합금을 사용하였는지 알 수 없다. 따라서 금의 정확한 함량을 측정하기 위하여 정량, 정성 분석을 하였다.

표 2는 EPMA분석 결과이다.

본 실험에 사용된 시료는 표 2에서 보는 바와 같이 14K 시료에는 약 63% 가량의 금(Au)과 42%의 구리(Cu), 5%의 아연(Zn) 그리고 5% 가량의 은(Ag)을 포함하고 있었고, 18K 시료는 82%의 금(Au)과 8%의 구리(Cu), 그리고 9% 가량의 은(Ag)을 포함하고 있음을 확인하였다.

3.2 열처리에 따른 경도 변화

용융금속을 응고하여 만든 제품들, 즉 casting 제

Table 1. Typical polishing conditions

Step	Support	Polshing material	Disc speed (rpm)	Load time (min)
1	SIC-paper	SIC-paper #1000	200	1
2	SIC-paper	SIC-paper #2000	200	1
3	Polishing cloth	0.1 μm alumina in water	200	10
4	Polishing cloth	0.05 μm alumina in water	200	10

Table 2. 14K, 18K gold alloy quantitative analysis using EPMA

14K	Element	Mass (%)	Atom (%)	18K	Element	Mass (%)	Atom (%)
	Cu	24.393	44.8887		Cu	8.121	20.1443
	Zn	6.207	11.1053		Zn	0	0
	Ag	5.713	6.1938		Ag	9.565	13.9786
	Au	63.686	37.8122		Au	82.314	65.877
	Total	100	100		Total	100	100

Table 3. The change in hardness with temperature of heat treatment

Sample	As Cast	Annealed 750°C 30 min	Hardened 60 min
14K	144 Hv	129 Hv	231 Hv (300°C)
18K	137 Hv	123 Hv	249 Hv (230°C)

품들은 조직 전체가 매우 불안정하다. 다시 말하면 응고한 제품은 표면에서부터 칠층, 주상정, 입상정이 생기고 또 결정립계에도 많은 불순물과 공간이 있다. 이러한 이유로 제품 전체의 조직이나 성분이 일정하지 못하기 때문에 각 부분의 기계적 성질이 모두 다를 수 밖에 없다. 이러한 결함들을 제거하여 제품의 완성도를 높이기 위하여 본 연구에서는 열처리를 통한 균질화(homogenizing) 처리와 시효경화(age-hardening)를 시행하였다. 균질화 처리는 일반적으로 용융금속을 고온에서 압연이나 단조하여 수지상정을 파괴하고 공간들도 압축한 후 적당한 온도에서 가열하여 재결정이나 확산 현상을 통해 금속을 안정화한다. 그러나 본 연구의 취지는 완성된 casting 제품을 손상시키지 않으면서 경도 및

결함을 제거하는 것이므로 단조의 과정을 생략하고 열처리를 하였다^{4,5)}.

표 3 casting 직후의 경도를 측정한 결과 14K 금 합금의 경우 144 Hv, 18K 금 합금의 경우 137 Hv의 경도를 나타내었다. 경도측정 후 용체화 처리(solution treatment)를 위해 750°C에서 30분간 가열 후 물에 넣어 급격히 냉각(quenching)하였다. 용체화 처리 후의 시료는 표 3에서 보는 바와 같이 경도가 약해졌다. 용체화 처리된 시료들을 온도를 변화시키며 시효경화(age-hardening) 처리를 하여 가장 좋은 경도를 나타내는 최적의 온도를 찾고자 하였다⁶⁾.

그림 1은 온도변화에 따른 경도변화를 나타낸 것이다. 그림 1에 나타난 것과 같이 50°C씩 온도를 올리며 실험하였다. 14K 시료의 경우 온도를 올릴수록 온도가 조금씩 상승하다가 300°C 부근에서 가장 좋은 강도를 나타내었다. 그러나 300°C를 넘기면서는 급격히 강도가 떨어지는 것을 확인할 수 있었다. 18K 시료는 230°C에서 가장 좋은 강도를 보였으며 온도를 더 올리자 역시 강도가 급격히 떨어졌다. 이는 과시효(over ageing) 현상이 일어난 것으로 보여지며 입자의 크기가 균일해지는 안정화 단계를 넘어서 온도가 너무 높거나 너무 장시간 시효하면 석출물이 형성되기 때문에 강도가 떨어지는 현상을 나타낸 것으로 보여진다^{7,8)}.

3.3 열처리에 따른 입자 크기의 변화

불균일한 입자를 열처리를 통하여 안정화 시키고자 먼저 열처리 전의 입자의 상태를 관찰하였다.

그림 2는 열처리 전의 14K, 18K 금 합금의 표면 입자를 OM을 이용해 500배율에서 촬영한 것이다. 그림 2에 보이는 것처럼 입자들이 불균일하게 흩어져 있으며 부위별 grain의 형태 또한 불규칙하게 생성된 것을 알 수 있다. 이렇게 불규칙한 입자를 가

Fig. 1. The change in hardness of the alloy after 60 minute heat treatment at different temperature.

Fig. 2. (a) is 14K gold alloy, as cast, (b) is 18K gold alloy, as cast (x500).

Fig. 3. (a) 14K gold alloy annealed at 300°C/1 hr, (b) 18K gold alloy annealed at 230°C/1 hr (x200).

Fig. 4. (a) As cast structure of 18K gold alloy using SEM (x500), (b) The structure of dendrite columnar crystal in 18K gold alloy as cast (x4000).

Fig. 5. (a), (b) 18K gold alloy after heat treatment using SEM (x500), (x2000).

지고 있으면 외부의 충격으로부터 쉽게 갈라지거나 금이 가는 등의 결함이 생긴다. 또한 입자 사이의 불순물이나 공간으로 인해 표면에 미세한 hole이 발생하고 이러한 결함으로 인해 산화나 이물질에 의한 변색이 일어나기 쉽다. 이러한 문제점을 개선하고자 표 2와 같이 열처리를 시행하여 안정된 입자들을 관찰하였다²⁾.

그림 3은 age-hardening 후 변화된 14K, 18K 금 합금의 표면을 200배율로 촬영한 것이다.

그림 3을 보면 열처리 후 약 10 μm 정도였던 입

자의 크기가 약 30~50 μm 정도로 성장하였고 배열이 안정적으로 변한 것을 확인할 수 있다. 이렇게 균일한 입자는 외부적 충격을 완화시키고, 여러 가지 다른 요인들에 의한 결함을 방지해주며 또한 미세한 표면 결함을 제거해 광택 및 경도가 향상되는 중요한 이유가 된다. 또한 casting 작업 시 생성된 수지상정(dendrite) 및 주상정(columnar crystal)이 제거되고 안정적인 입상정(granular crystal)이 생성되어 응고 시 발생하는 결함들도 방지할 수 있다⁹⁾.

그림 4(a)는 열처리하기 전의 18K 금 합금의 표

면을 SEM으로 측정한 것이다.

앞서 그림 2에서와 같이 입자가 불규칙하고 가장자리 표면에 수지상정 및 주상정으로 보이는 불규칙한 입자들의 배열을 관찰할 수 있다.

(b)는 열처리 전의 18K 금 합금의 가장자리 표면을 SEM을 이용하여 4000배율로 확대하여 촬영한 것이다. 가장자리 면에서 수지상정 및 주상정이 생성된 것을 확인할 수 있었다. 날카롭고 불규칙한 형태의 입자는 거푸집에서 냉각 시 거푸집 표면에 닿아있는 부분과 내부와의 온도 차이에 의해 생성된다.

그림 5(a),(b)는 열처리 이후의 18K 금 합금을 SEM으로 측정한 것이다.

(a)에서 보이는 바와 같이 안정적으로 성장한 입자들을 확인할 수 있다. (b)를 보면 열처리 전에 보이던 가장자리 부분의 수지상정도 및 주상정이 입상정으로 바뀐 것을 알 수 있다.

4. 고 찰

금의 가치를 향상시키기 위한 여러 가지 처리 및 합금 기법이 다양한 분야에서 연구되고 있다. 본 실험을 통해 우리는 시중에 유통되고 있는 금 합금 주얼리 제품을 손상시키지 않으면서 경도 및 광택을 향상시키는 최적의 열처리 조건을 찾고자 하였다.

casting 작업을 통해 제작된 제품들은 냉각되는 과정에서 생성된 기포에 의한 미세한 hole이나 냉각 속도의 차이에 따른 입자의 결합이 있음을 알 수 있었다. 또한 이러한 제품들은 물리적 충격에 약하여 쉽게 깨지거나 결합부분의 이물질의 산화 등에 의한 표면 변색 등의 문제가 있었다. 우리는 이러한 결함들을 제거하기 위하여 용체화 처리 및 age-hardening의 열처리를 시행하였다. 열처리 과정에서 산화에 의한 변색을 방지하기 위하여 진공상태에서 가열을 하였더니 색의 변화가 거의 없었다. 또한 열처리 후 표면의 광택도 많이 감소되지 않아 제품을 손상시키지 않은 상태에서의 개선이 가능하였다. 열처리 후 입자의 크기가 커지면서 안정적으로 배열되고 그로 인해 경도가 상승되는 결과를 얻을 수

있었다. 또한 금 합금의 함량과 성분 에 따라 경도를 향상시키는 최적 온도에 조금씩 차이가 있음을 확인할 수 있었다. 열처리 후 모든 시료는 경도가 상승하였고 입자의 안정적 배열로 표면의 미세결함 또한 많이 제거되었다. 그러나 금 합금 제품은 각 제품별 구성비가 매우 다양하므로 앞으로 꾸준한 연구를 통해 각 금 합금의 종류별 최적 온도를 찾는 것이 필요할 것이다.

5. 결 론

본 연구에서는 casting 기법으로 제조된 gold alloy 제품의 표면 결함 및 경도를 향상시키고자 열처리를 하였다. 용체화 처리 후 다양한 온도에서의 열처리를 한 결과 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

1) 14K gold alloy 제품의 경우는 230°C에서 경도가 가장 높았으며 입자도 안정적으로 변하였다.

2) 또한 18K gold alloy 제품은 300°C에서 가장 높은 경도값 나타내었으며 안정적인 입자의 형태를 관찰할 수 있었다.

3) SEM을 통하여 내부에 생성된 수지상정 및 주상정이 입상정변하는 것을 확인할 수 있었으며, 안정적인 grain은 경도 및 표면 광택에도 우수한 영향을 주는 것을 알 수 있었다.

참고문헌

1. M. F. Grimwade, Gold Technology, 9 (1993) 13.
2. D. Ott, Gold Technology, 13 (1994) 2.
3. W. S. Rapson, Gold Technology, 4 (1991) 16.
4. J. C. Chaston, Gold Bull., 4 (1971) 70.
5. R. Roberti, G. Cornacchia, M. Faccoli, M. Gelfi, Mater. Sci. Eng. A 488 (2008) 50.
6. R. Suss, E. V. D. Lingen, L. Glaner, Gold Bull., 37 (2004) 196.
7. K. Yasuda, Gold Bull., 20 (4), (1987) 90.
8. A. S. McDonald, G. H. Sistare, Gold Bull., 11(3), (1978) 66.
9. 이승평, 금속재료, 청호, (1998) 55.