



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년04월27일  
(11) 등록번호 10-2526552  
(24) 등록일자 2023년04월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
B23P 9/00 (2006.01) A44C 27/00 (2015.01)  
B44C 1/18 (2006.01) C22C 5/06 (2006.01)  
C22F 1/14 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
B23P 9/00 (2013.01)  
A44C 27/002 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2020-7033956  
(22) 출원일자(국제) 2020년01월31일  
심사청구일자 2020년11월25일  
(85) 번역문제출일자 2020년11월25일  
(65) 공개번호 10-2021-0002644  
(43) 공개일자 2021년01월08일  
(86) 국제출원번호 PCT/JP2020/003737  
(87) 국제공개번호 WO 2020/179309  
국제공개일자 2020년09월10일  
(30) 우선권주장  
JP-P-2019-037169 2019년03월01일 일본(JP)  
(56) 선행기술조사문헌  
JP06279961 A\*  
KR102341757 B1\*  
JP2016020526 A  
US06139652 A  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
가부시키가이샤 미스티·콜렉션  
일본국 도쿄도 쇼후시 후다 1-36-8 (우편번호 : 182-0024)  
(72) 발명자  
무나카타 마사미  
일본, 도쿄도, 쇼후시, 후다 1쵸메, 36-8, 가부시  
키가이샤 미스티·콜렉션 내  
무나카타 코타로  
일본, 도쿄도, 쇼후시, 후다 1쵸메, 36-8, 가부시  
키가이샤 미스티·콜렉션 내  
(74) 대리인  
특허법인엠에이피에스

전체 청구항 수 : 총 8 항

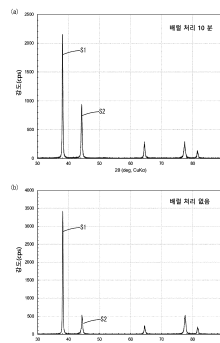
심사관 : 최영준

(54) 발명의 명칭 은 제품 및 은 제품의 제조 방법

(57) 요약

고경도(HV)이고, 또한 금속 부식 및 변색의 발생이 적은 순은 및 초고순도의 은 합금을 이용하여 이루어지는 은 제품 및 그 제조 방법을 제공한다. 순은 또는 99.9 중량% 이상의 순도를 가지는 은 합금으로 이루어지는 은 제품으로서, 은 제품의 비커스 경도를 60 HV 이상으로 하고, 또한 은 제품의 XRD 분석에 의해 얻어지는 X선 회절 차트에 있어서의  $2\theta = 38^\circ \pm 0.2^\circ$ 의 피크의 높이를 h1이라 하고,  $2\theta = 44^\circ \pm 0.4^\circ$ 의 피크의 높이를 h2라 했을 때,  $h2 / h1$ 의 값을 0.2 이상으로 하는 것을 특징으로 하는 은 제품 및 그 제조 방법이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

*B44C 1/18* (2013.01)

*C22C 5/06* (2013.01)

*C22F 1/14* (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

순은 또는 99.9 중량% 이상의 순도를 가지는 은 합금으로 이루어지는 은 제품(단, 은 장신구를 제외)으로서, 이하 구성 (a1)~(a3)을 구비하는 것을 특징으로 하는 은 제품.

(a1) 상기 은 제품의 비커스 경도를 80 ~ 200 HV의 범위 내의 값으로 하는 것

(a2) 상기 은 제품의, XRD 분석에 의해 얻어지는 X선 회절 차트에 있어서의  $2\theta = 38^\circ \pm 0.2^\circ$ 의 피크의 높이를 h1이라 하고,  $2\theta = 44^\circ \pm 0.4^\circ$ 의 피크의 높이를 h2라 했을 때,  $h2 / h1$ 의 값을 0.5 이상으로 하는 것

(a3) 상기 은 제품의 비커스 경도를 HV라 하고, 상기 은 제품의 XRD 분석에 의해 얻어지는 X선 회절 차트에 있어서의  $2\theta = 44^\circ \pm 0.4^\circ$ 의 피크의 반값 폭을 W2라 했을 때에,  $HV \times W2$ 의 값을 25 이상의 값으로 하는 것

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 은 제품의 비커스 경도를 100 ~ 200 HV의 범위 내의 값으로 하고, 또한,

상기 은 제품의, XRD 분석에 의해 얻어지는 X선 회절 차트에 있어서의  $2\theta = 38^\circ \pm 0.2^\circ$ 의 피크의 높이를 h1이라 하고,  $2\theta = 44^\circ \pm 0.4^\circ$ 의 피크의 높이를 h2라 했을 때,  $h2 / h1$ 의 값을 1.0 이상으로 하는 것을 특징으로 하는 은 제품.

#### 청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 은 제품 상에, 또한 순은 또는 99.9 중량% 이상의 순도를 가지는 은 합금으로 이루어지는 은 도금을 가지는 것을 특징으로 하는 은 제품.

#### 청구항 4

삭제

#### 청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 은 제품의 비커스 경도를 HV라 하고, 상기 은 제품의 XRD 분석에 의해 얻어지는 X선 회절 차트에 있어서의  $2\theta = 38^\circ \pm 0.2^\circ$ 의 피크의 반값 폭을 W1이라 하고,  $2\theta = 44^\circ \pm 0.4^\circ$ 의 피크의 반값 폭을 W2라 했을 때에,  $HV \times (W1 / W2)$ 의 값을 48 이상으로 하는 것을 특징으로 하는 은 제품.

#### 청구항 6

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

체적 저항률이  $2 \mu\Omega \cdot \text{cm}$  이하인 것을 특징으로 하는 은 제품.

#### 청구항 7

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 은 제품이 전극 부재, 전열 제품, 회로 부재, 땀납 대체재, 의료 기구, 반사재, 장식품, 은 점토, 은 식기 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 은 제품.

#### 청구항 8

순은 또는 99.9 중량% 이상의 순도를 가지는 은 합금으로 이루어지는 은 제품(단, 은 장신구를 제외)의 제조 방법으로서, 하기 공정 (1) ~ (2)를 포함하는 것을 특징으로 하는 은 제품의 제조 방법.

(1) 소정 형상의 은 제품을 준비하는 공정

(2) 상기 소정 형상의 은 제품을 자기 배럴로 표면 처리를 실시함으로써, 상기 소정 형상의 은 제품의 비커스 경도를 80 ~ 200 HV의 범위 내의 값으로 하고, 또한 상기 소정 형상의 은 제품의 XRD 분석에 의해 얻어지는 X선 회절 차트에 있어서의  $2\theta = 38^\circ \pm 0.2^\circ$ 의 피크의 높이를 h1이라 하고,  $2\theta = 44^\circ \pm 0.4^\circ$ 의 피크의 높이를 h2라 했을 때,  $h2 / h1$ 의 값을 0.5 이상으로 하고, 상기 은 제품의 비커스 경도를 HV라 하고, 상기 은 제품의 XRD 분석에 의해 얻어지는 X선 회절 차트에 있어서의  $2\theta = 44^\circ \pm 0.4^\circ$ 의 피크의 반값 폭을 W2라 했을 때, HV x W2의 값을 25 이상의 값으로 하는 공정

## 청구항 9

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

100℃, 10 ~ 30 분의 어닐링 처리했을 경우의 비커스 경도를 80 ~ 200 HV의 범위 내의 값으로 하는 것을 특징으로 하는 은 제품.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 은 제품 및 은 제품의 제조 방법에 관한 것이다.

[0002] 특히, 순은 및 99.9 중량% 이상의 순도를 가지는 은 합금을 이용하고 있음에도 불구하고, 고경도이며, 또한 금속 알레르기 및 금속 부식, 변색 등의 발생이 적은 은 제품 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0003] 종래, 은 식기 등의 은 제품에는 92.5% 정도의 순도를 가지는 은 합금인 SV925를 이용하는 것이 주류였다.

[0004] 이 SV925는, 고경도를 부여하는 관점에서, 다른 금속 성분으로서, 소정량의 구리 등을 포함하기 때문에, 은 식기 등의 은 제품이 직접 피부에 닿았을 시의, 금속 알레르기의 발생 및 금속 부식, 변색의 원인이 되고 있었다.

[0005] 따라서, 금속 부식의 발생 등의 저하를 목적으로 하여, 순은 또는 99.9 중량% 이상의 순도를 가지는 은 합금인 SV999로 형성되어 이루어지는 은 제품이 제안되고 있다.

[0006] 그러나, 순은 또는 SV999는, 그 비커스 경도(이하, 단순히 HV라고 칭하는 경우가 있음) 또는 기계적 강도가 제품으로서는 부족하며, 가공성이 나쁠 뿐 아니라, 그 형상을 장시간에 걸쳐 유지하는 것이 곤란하다고 하는 문제가 있었다.

[0007] 이 때문에, 99.9 중량% 이상의 순도를 가지는 SV999에, 미소량의 Al을 배합하고, 주조하여 주물로 한 후, 재차 용융하여 성형함으로써, 소정 이상의 비커스 경도를 가지는 Ag 합금의 제조 방법이 제안되고 있다(예를 들면, 특허 문헌 1).

[0008] 보다 구체적으로, 99.9 중량% 이상의 순도를 가지는 은(Ag) 100 중량부와, 미소량의 알루미늄(Al)을 용해로에 넣어, 주조하여 주물로 한 후, 재차 용융하여 성형함으로써, 미소량의 Al을 Ag으로 피복하여 이루어지는, 비커스 경도를 50 이상으로 하는 Ag 합금의 제조 방법이 제안되고 있다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 일본특허공보 제6,302,780호

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

- [0010] 그러나, 특허 문헌 1에 개시된 은 합금 등에 있어서는, 99.9 중량% 이상의 순도를 가지는 Ag 100 중량부에 대하여, 미소량의 Al을 Ag으로 피복하여 주조하고, 주물로 한 후, 재차 용해하여 성형하고 있는 점에서, Al의 균일 분산이 곤란해지거나, 제조 코스트가 높아져, 경제적으로도 불리하게 되는 문제가 있었다.
- [0011] 또한, 얻어지는 Ag 합금의 비커스 경도가 50 HV 이상으로서, 보다 구체적으로, Al의 배합량이 0.05 중량%에 있어서, 약 63 HV이며, Al의 배합량이 0.09 중량%라도, 약 83 HV로서, 각각 비커스 경도로서는 아직 불충분했다.
- [0012] 게다가, 얻어지는 Ag 합금에 있어서는, 0.05 중량% 또는 0.09 중량% 등의 Al을 함유하고 있는 점에서, 체적 저항률이 증가하거나 금속 부식이 발생하거나, 또한 변색이 생기는 등의 문제점이 있었다.
- [0013] 따라서, 본 발명의 발명자들은 예의 검토한 결과, 순은 또는, 99.9 중량% 이상의 초고순도의 은 합금에 있어서, Al 등의 금속을 실질적으로 배합하지 않고, 소정의 결정 구조로 조정함으로써, 높은 비커스 경도 또는 낮은 체적 저항률이 얻어지고, 또한 금속 알레르기, 금속 부식의 발생 및 변색 발생이 적은 은 제품이 얻어지는 것을 발견하여, 본 발명을 완성시킨 것이다.
- [0014] 즉, 본 발명은 은 제품을 소정의 결정 구조를 가지는 순은 또는 초고순도의 은 합금으로부터 형성되어 있는 점에서, 비커스 경도를 용이하게 제어할 수 있고, 또한 금속 알레르기, 금속 부식의 발생 및 변색 발생이 적은 은 제품 및 그러한 은 제품의 효율적 또한 경제적인 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

### 과제의 해결 수단

- [0015] 본 발명에 따르면, 순은 또는 99.9 중량% 이상의 순도를 가지는 은 합금으로 형성되어 이루어지는 은 제품으로서, 은 제품의 비커스 경도를 60 HV 이상의 값으로 하고, 또한 은 제품의 XRD 분석에 의해 얻어지는 X선 회절 차트에 있어서의  $2\theta = 38^\circ \pm 0.2^\circ$ 의 피크의 높이를 h1이라 하고,  $2\theta = 44^\circ \pm 0.4^\circ$ 의 피크의 높이를 h2라 했을 때,  $h2 / h1$ 의 값을 0.2 이상으로 하는 것을 특징으로 하는 은 제품이 제공되어, 상술한 문제를 해결할 수 있다.
- [0016] 즉, 본 발명의 은 제품에 의하면, 소정의 결정 구조를 가지는 순은 또는 은 합금으로 형성되어 있는 점에서, 도금층이 있어도, 없어도, 은 제품에 있어서 높은 비커스 경도를 용이하게 얻을 수 있고, 또한 Al 등의 배합이 실질적으로 불필요하여, 사용자에게 있어서의 금속 알레르기, 금속 부식의 발생 및 변색 발생이 적고, 장기간에 걸쳐 외관성이 우수한 은 제품으로 할 수 있다.
- [0017] 또한, 본 발명의 은 제품을 구성함에 있어, 은 제품의 비커스 경도를 100 HV 이상의 값으로 하고, 또한 은 제품의 XRD 분석에 의해 얻어지는 X선 회절 차트에 있어서의  $2\theta = 38^\circ \pm 0.2^\circ$ 의 피크의 높이를 h1이라 하고,  $2\theta = 44^\circ \pm 0.4^\circ$ 의 피크의 높이를 h2라 했을 때,  $h2 / h1$ 의 값을 1.0 이상으로 하는 것이 바람직하다.
- [0018] 이와 같이 구성함으로써, 예를 들면 은 제품이 프레스 처리되고, 또한 도금 처리된 은지금(銀地金)에 용해하여, 소정의 배럴 처리 등이 실시된 경우에, 매우 높은 비커스 경도를 얻을 수 있다.
- [0019] 따라서, 얻어진 은 제품에 적합하게 사용할 수 있고, 또한 사용자에게 있어서의 금속 알레르기의 발생 및 변색 발생을 억제하면서, 보다 장기간에 걸쳐, 은 제품의 외관성을 유지할 수 있다.
- [0020] 또한, 본 발명의 은 제품을 구성함에 있어, 은 제품 상에, 또한 순은 또는 99.9 중량% 이상의 순도를 가지는 은 합금으로 이루어지는 은 도금층을 가지는 것이 바람직하다.
- [0021] 이와 같이 구성함으로써, 은 도금층을 구비한 은 제품에 있어서, 은 도금층의 결정 구조가 주로 변화하여, 더 높은 비커스 경도를 얻을 수 있다.
- [0022] 게다가, 은 도금이, 은 제품의 표면의 요철(凹凸)에 들어가기 때문에, 이 후, 표면 연마를 실시함으로써, 광택도 및 평활도가 더 높은 은 제품을 얻을 수 있다.
- [0023] 또한, 본 발명의 은 제품을 구성함에 있어, 은 제품의 비커스 경도를 HV라 하고, 은 제품의 XRD 분석에 의해 얻어지는 X선 회절 차트에 있어서의  $2\theta = 44^\circ \pm 0.4^\circ$ 의 피크의 반값 폭을 W2라 했을 때에,  $HV \times W2$ 의 값을 18 이상의 값으로 하는 것이 바람직하다.
- [0024] 이와 같이 구성함으로써, 은 제품의 결정 구조가 보다 적합하게 되어, 은 제품의 비커스 경도를 보다 용이하고, 정밀도 좋게 제어할 수 있다.

- [0025] 또한, 본 발명의 은 제품을 구성함에 있어, 은 제품의 비커스 경도를 HV라 하고, 은 제품의 XRD 분석에 의해 얻어지는 X선 회절 차트에 있어서의  $2\theta = 38^\circ \pm 0.2^\circ$ 의 피크의 반값 폭을 W1이라 하고,  $2\theta = 44^\circ \pm 0.4^\circ$ 의 피크의 반값 폭을 W2라 했을 때에, HV x (W1 / W2)의 값을 48 이상으로 하는 것이 바람직하다.
- [0026] 이와 같이 구성함으로써, 은 제품의 결정 구조가 더 적합하게 되어, 은 제품의 비커스 경도를 더 용이하고, 정밀도 좋게 제어할 수 있다.
- [0027] 또한, 본 발명의 은 제품을 구성함에 있어, 체적 저항률을  $2 \mu\Omega \cdot \text{cm}$  이하의 값으로 하는 것이 바람직하다.
- [0028] 이와 같이 구성함으로써, 가공 후의 은 제품의 도전성을 보다 높일 수 있어, 나아가서는, 각종 도전 제품의 전체 또는 일부로서, 양호한 도전성 및 대전 방지성을 발휘할 수 있다.
- [0029] 또한 본 발명의 은 제품을 구성함에 있어, 당해 은 제품이, 전극 부재, 전열 제품, 회로 부재, 땀납 대체재, 의료 기구, 반사재, 장식구, 장식품, 은 점토, 은 식기 중 어느 하나인 것이 바람직하다.
- [0030] 즉, 본 발명의 은 제품이면, 소정의 결정 구조를 가지는 점에서, 은 제품의 경화성을 용이하게 제어할 수 있고, 나아가서는 가공 후에 있어서, 우수한 가공성을 유지한 채로, 더 금속 알레르기 발생 및 변색, 또한 금속 부식이 적은 전극 부재 또는 회로 부재 등을 얻을 수 있다.
- [0031] 또한, 본 발명의 다른 태양은, 순은 또는 99.9 중량% 초과 순도를 가지는 은 합금으로 형성되어 이루어지는 은 제품의 제조 방법으로서, 하기 공정 (1) ~ (2)를 포함하는 것을 특징으로 하는 은 제품의 제조 방법이다.
- [0032] (1) 소정 형상을 가지는 은 제품을 준비하는 공정
- [0033] (2) 소정 형상을 가지는 은 제품을 자기 배럴로 표면 처리를 실시함으로써, 소정 형상을 가지는 은 제품의 비커스 경도를 60 HV 이상으로 하고, 또한 은 제품의 XRD 분석에 의해 얻어지는 X선 회절 차트에 있어서의  $2\theta = 38^\circ \pm 0.2^\circ$ 의 피크의 높이를 h1이라 하고,  $2\theta = 44^\circ \pm 0.4^\circ$ 의 피크의 높이를 h2라 했을 때, h2 / h1의 값을 0.2 이상으로 하는 공정
- [0034] 즉, 본 발명의 은 제품의 제조 방법에 의하면, 소정의 결정 구조를 가지는 순은 또는 은 합금으로 형성되어 있는 점에서, 예를 들면 프레스 가공되고, 또한 도금 처리된 은지금에 유래하여, 소정의 배럴 처리 등이 실시된 은 제품이라도, 은 제품에 있어서 높은 비커스 경도를 용이하게 얻을 수 있다.
- [0035] 그리고, 피용자에 있어서의 금속 알레르기 발생 및 변색 발생이 적고, 장기간에 걸쳐 외관성이 우수한 은 제품을 경제적 또한 효율적으로 제조할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

- [0036] 도 1의 (a)는 은 제품(실시에 1 상당)의 XRD 분석에 의해 얻어지는 X선 회절 차트이며, 도 1의 (b)는 은 제품(비교예 1 상당)의 배럴 처리 전의 XRD 분석에 의해 얻어지는 X선 회절 차트이다.
- 도 2는 은 제품의 비커스 경도(초기값)와, XRD 분석에 의해 얻어지는 X선 회절 차트의 소정 피크의 높이(h1, h2)의 비율(h2 / h1)과의 관계성을 나타내는 도이다.
- 도 3의 (a) ~ (b)는 도금 처리, 및 프레스 처리를 하지 않은 은 제품에 대한 배럴 처리에 의한 가공 시간을 변경한 경우의, 은 제품의 비커스 경도(초기값)의 변화와, 은 제품의 비커스 경도(에이징 후)의 변화를 나타내는 도이다.
- 도 4의 (a) ~ (b)는 도금 처리, 및 프레스 처리를 실시한 은 제품에 대한 배럴 처리에 의한 가공 시간을 변경한 경우의, 은 제품의 비커스 경도(초기값)의 변화와, 은 제품의 비커스 경도(에이징 후)의 변화를 나타내는 도이다.
- 도 5의 (a) ~ (c)는 도금 처리, 및 프레스 처리를 하지 않은 은 제품에 대한 배럴 처리에 의한 가공 시간(0, 5, 10, 30, 45, 60 분)을 변경한 경우의, 은 제품의 X선 회절 차트의 소정 피크에 있어서의 반값 폭 변화(W1, W2) 및 그들의 비율 변화(W2 / W1)를 나타내는 도이다.
- 도 6의 (a)는 도금 처리, 및 프레스 처리를 하지 않은 은 제품에 대한 배럴 처리에 의한 가공 시간을 변경한 경우의, HV x W2의 값의 변화를 나타내는 도이며, 도 6의 (b)는 도금 처리, 및 프레스 처리를 하지 않은 은 제품에 대한 배럴 처리에 의한 가공 시간을 변경한 경우의, HV x (W1 / W2)의 값의 변화를 나타내는 도이다.
- 도 7은 도금 처리, 및 프레스 처리를 하지 않은 은 제품에 대한 배럴 처리에 의한 가공 시간을 변경한 경우의,

은 제품(선 형상의 물체)의 체적 저항률의 변화를 나타내는 도이다.

도 8의 (a) ~ (c)는 각각 도금층을 가지는 은 제품을 설명하기 위하여 제공하는 도이다.

도 9의 (a)는 배럴 처리를 실시한 후에, 도금 처리를 실시한 은 제품의 비커스 경도(초기값)와, XRD 분석에 의해 얻어지는 X선 회절 차트의 소정 피크의 높이(h1, h2)의 비율(h2 / h1)과의 관계성을 나타내는 도이며, 도 9의 (b)는 도금 처리의 두께와 비커스 경도(초기값)의 값의 관계성을 나타내는 도이다.

도 10의 (a)는 은 제품에 대한 배럴 처리(실시에 1 상당히)에 의해 표면에서 확인되는 다각형 형상 모양(귀갑 모양)의 일례를 나타내는 도이며, 도 10의 (b)는 은 제품에 대한 배럴 처리 전의 표면 상태(비교예 1 상당)를 설명하기 위하여 제공하는 도이다.

도 11의 (a) ~ (b)는 코킹(caking) 구조의 제조 방법을 설명하기 위하여 제공하는 도이다.

도 12는 배럴 장치의 구성을 설명하기 위하여 제공하는 개략도이다.

도 13의 (a) ~ (b)는 가공 후의 은 제품의 용도를 설명하기 위한 일례를 나타내는 도이다.

도 14는 배럴 처리를 실시한 은 제품과 도금 처리 및 배럴 처리를 실시한 은 제품에 대하여, 100℃로 가열한 시간에 대한 비커스 경도의 변화를 나타내는 도이다.

도 15는 도금 처리 및 배럴 처리를 실시한 은 제품에 대하여, 100℃로 가열한 시간에 대한 XRD 분석에 의해 얻어지는 X선 회절 차트의 소정 피크의 높이(h1, h2)의 비율(h2 / h1)의 변화를 나타내는 도이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[제 1 실시 형태]

제 1 실시 형태는, 순은 또는 99.9 중량% 이상의 순도를 가지는 은 합금으로 형성되어 이루어지는 은 제품으로서, 은 제품의 비커스 경도를 60 HV 이상으로 하고, 또한 도 1의 (a) ~ (b)에 나타내는 바와 같이, 은 제품의 XRD 분석에 의해 얻어지는 X선 회절 차트에 있어서의  $2\theta = 38^\circ \pm 0.2^\circ$ 의 피크(S1)의 높이를 h1이라 하고,  $2\theta = 44^\circ \pm 0.4^\circ$ 의 피크(S2)의 높이를 h2라 했을 때, 도 2에 나타내는 바와 같이, h2 / h1의 값을 0.2 이상으로 하는 것을 특징으로 하는 은 제품이다.

또한, 도 1의 (a)는 실시예 1에 기초하는 XRD 분석에 의해 얻어지는 X선 회절 차트이며, 도 1의 (b)에 나타내는 것은, 비교예 1에 기초하는 XRD 분석에 의해 얻어지는 X선 회절 차트이다.

또한, 도 2는 은 제품의 비커스 경도(초기값)와, XRD 분석에 의해 얻어지는 X선 회절 차트의 소정 피크의 높이(h1, h2)의 비율(h2 / h1)과의 관계성을 나타내는 도이다.

#### 1. 순도

제 1 실시 형태의 은 제품은, 순은 또는 99.9 중량% 이상의 순도를 가지는 은 합금으로 형성되는 것을 특징으로 한다.

즉, 전압 인가 등 한 경우에, 금속 부식 및 변색의 발생이 적은 점에서, 순은 또는 매우 고순도인 99.9 중량% 이상의 은을 함유하는 것을 특징으로 한다.

또한 이하의 설명에 있어서, 순은이란, 은 원소 이외의 원소에 대하여, 예를 들면 그로 방전 질량 분석 장치 등에 의해 측정되는 질량분율로 0.001 중량%를 초과하지 않는 것을 나타낸다.

따라서 은의 순도로서는, 99.9 ~ 100 중량%의 범위 내의 값이며, 99.93 ~ 100 중량%의 범위 내의 값인 것이 보다 바람직하며, 99.98 ~ 100 중량%의 범위 내의 값인 것이 더 바람직하다.

또한, 은 제품이 상술한 은 합금으로 이루어지는 경우의, 은 이외의 잔여 성분으로서, 금(Au) 또는 백금(Pt), 또는 주석(Sn) 등을 포함하는 것이 바람직하다.

단, 종래는 이와 같이 매우 고순도의 은인 경우, 비커스 경도의 값이 상당히 작아, 가공성이 부족하거나, 사용 용도가 매우 제한되는 등의 문제가 있어, 실사용된 예는 없었다.

또한, 은의 순도 및 99.9 중량% 이상의 은 합금에 포함되는 미량 성분량은 원소 분석법, 예를 들면 형광 X선 분석법(XPS), 원자 흡광법(AAS), ICP 발광 분광 분석법 등을 이용하여 행할 수 있다.



- [0049] 2. 형상
- [0050] 또한, 제 1 실시 형태의 은 제품의 형상 또는 구성 등은 특별히 제한되는 것은 아니지만, 예를 들면 전극 부재, 회로 부재, 전열 제품, 반사재, 의료 기구, 장신구, 장식품, 은 점토 등 중 어느 하나인 것이 바람직하다.
- [0051] 그 이유는, 이들의 소정 형상을 가지는 은 제품이면, 금속 알레르기, 금속 부식 및 변색의 발생이 적다고 하는 효과를 보다 얻을 수 있기 때문이다.
- [0052] 추가로 말하면, 소정 형상의 은 제품이면, 경화성을 용이하게 제어할 수 있고, 나아가서는 가공 후에 있어서, 우수한 가공성을 유지한 상태에서, 금속 알레르기, 금속 부식의 발생 및 변색을 보다 줄일 수 있다.
- [0053] 보다 구체적으로, 전극 부재(전극 부재용 은 재료를 포함함)로서는, 반도체 장치의 범프, 반도체 장치의 리드 프레임, 반도체 장치의 와이어 본드, 액정 표시 장치 또는 유기 EL 소자의 전극(보조 전극을 포함함), 반도체 장치의 내부 배선, 커넥터 단자, 스프링 단자 등 중 적어도 하나를 들 수 있다.
- [0054] 즉, 은 제품의 용도를 설명하기 위한 일례로서 나타내는, 도 13의 (a)에 있어서는, 반도체 집적회로(33)의 리드 프레임(32), 및 TAB 테이프(34)의 리드(31)를 은 제품으로서 구성하는 것이 바람직하다.
- [0055] 또한 회로 부재로서는, 세라믹 회로 기판, 에폭시 수지 회로 기판, 페놀 수지 회로 기판, 플렉시블 회로 기판 등에 있어서의 전기 배선 중 적어도 하나를 들 수 있다.
- [0056] 즉, 은 제품의 용도를 설명하기 위한 일례로서 나타내는, 도 13의 (b)에 있어서는, 기재(37)와, 절연 보호부(36)로 덮인, 도체(35)를 은 제품으로서 구성하는 것도 바람직하다.
- [0057] 또한 전열 제품으로서, 반도체 장치의 냉각용 재료, 플렉시블 회로 기판에 전기 접속된 발열 소자의 냉각용 재료, 테이프 형상 냉각용 부재, 이형 형상 냉각용 부재 등에 각각 포함되는 전열 재료 중 적어도 하나를 들 수 있다.
- [0058] 또한 뿔납 대체재로서는, 납 함유의 뿔납의 대체재로서, 납프리 뿔납, Ag-Cu 도전재, Ag-Cu-Sn 도전재, Ag-Cu-Zn-Sn 도전재 중 적어도 하나를 들 수 있다.
- [0059] 또한 의료 기구로서는, 외과 수술용의 핀셋, 메스, 가위, 겸자, 로봇 핸드, 뼈 등을 일시적으로 고정해 두는 볼트 또는 금속 장식품, 치아의 충전물, 피복물 등 중 적어도 하나를 들 수 있다.
- [0060] 또한 반사재 또는 장신구로서는, 손목 시계 또는 버클, 넥타이 핀, 커프스, 안경, 네일아트 소재, 소정 형상의 재귀성 반사 시트에 있어서의 반사 입자의 입자면의 일부에 적층하는 반사 부재 등을 들 수 있다.
- [0061] 또한 장식품으로서, 애플릿, 장식 체인, 거울, 장식품 등 중 적어도 하나를 들 수 있고, 은 점토를 소결함으로써 제작된 것도 들 수 있다.
- [0062] 또한 은 식기로서는, 접시, 볼, 컵, 찻잔, 나이프, 포크, 스푼, 버터 나이프, 머들러, 병따개, 집게 등 중 적어도 하나를 들 수 있다.
- [0063] 3. 비커스 경도
- [0064] (1) 초기값
- [0065] 제 1 실시 형태의 은 제품은, 배럴 처리 후에 있어서의 비커스 경도(초기값)를 60 HV 이상의 값으로 하는 것을 특징으로 한다.
- [0066] 그 이유는, 이러한 비커스 경도의 값이 60 HV 미만이면, 외부로부터의 압력에 의해 용이하게 변형되거나, 혹은, 얻어지는 제품의 내구성도 불충분해지는 경우가 있기 때문이다.
- [0067] 또한, 비커스 경도가 높을수록 내구성의 관점에서 바람직하기는 하지만, 과도하게 높은 경우에는, 가공성 및 취급성의 관점에서 바람직하지 않은 경우가 있다.
- [0068] 따라서, 은 제품의 배럴 처리 후에 있어서의 비커스 경도를 70 ~ 200 HV의 범위 내의 값으로 하는 것이 바람직하며, 이러한 비커스 경도를 80 ~ 180 HV의 범위 내의 값으로 하는 것이 보다 바람직하다.
- [0069] 여기서, 도 3의 (a)를 참조하여, 도금 처리 및 프레스 처리를 행하지 않은 은 제품에 대한 배럴 처리에 의한 가공 시간(0, 5, 10, 30, 40, 60 분)을 변경한 경우의, 은 제품의 비커스 경도(초기값)의 변화를 설명한다.



- [0070] 보다 구체적으로, 도 3의 (a)는 횡축에 배럴 처리에 의한 가공 시간을 나타내고 있으며, 종축에 도금 처리 및 프레스 처리를 행하지 않은 은 제품의 배럴 처리 후에 있어서의 비커스 경도(초기값)를 나타내고 있다.
- [0071] 그리고, 도 3의 (a) 중의 특성 곡선으로부터 판단하여, 배럴 처리에 의한 가공 시간을 조절하여, 적합한 비커스 경도(초기값), 즉, 60 HV 이상의 값으로 할 수 있는 것이 이해된다.
- [0072] 또한 후술하지만, 배럴 처리를 실시한 은 제품에 대하여, 금속 피복 처리(이후, 도금 처리라고 칭하는 경우가 있음)를 실시함으로써, 비커스 경도를 보다 높게 할 수 있다.
- [0073] 따라서, 도 9의 (b)에 나타내는 바와 같이, 배럴 처리만을 실시한 은 제품에 대하여, 도금 처리의 단위 두께당 비커스 경도(초기값)를 0.8 ~ 1.2 HV의 범위 내의 값으로 높게 할 수 있다. 예를 들면, 두께 30  $\mu\text{m}$  도금 처리를 실시한 경우, 100 HV 이상의 값으로 할 수 있는 것이 이해된다.
- [0074] 이 현상은, 배럴 처리를 실시한 은 제품의 표면 상태를 따라 도금이 결정 성장됨으로써 결정 배향성이 높아져, 도금 표면에 재차 배럴 처리를 실시하지 않고, 비커스 경도(초기값)가 높아진 것이라고 생각된다.
- [0075] 또한 후술하지만, 배럴 처리를 실시한 은 제품에 대하여, 도금 처리, 및 프레스 처리를 실시한 은 제품이면, 은 제품의 배럴 처리 후의 비커스 경도(초기값)를 더 높은 값으로 할 수 있다.
- [0076] 따라서 도 4의 (a)에 나타내는 바와 같이, 그 경향으로부터, 도금 처리, 및 프레스 처리를 실시한 은 제품이면, 배럴 처리 후의 비커스 경도(초기값)를 140 HV 이상의 값으로 할 수 있는 것이 이해된다. 따라서, 은 제품의 배럴 처리 후의 비커스 경도(초기값)를 150 ~ 200 HV의 범위 내의 값으로 하는 것이 보다 바람직하며, 160 ~ 180 HV의 범위 내의 값으로 하는 것이 더 바람직하다.
- [0077] 또한, 도금 처리 또는 프레스 처리를 실시한 은 제품에 관하여, 배럴 처리 후의 비커스 경도와 같은 경우에는, 배럴 처리를 실시한 은 제품에 대하여, 도금 처리 또는 프레스 처리를 행한 경우의 비커스 경도를 나타낸다.
- [0078] (2) 에이징(80℃, 48 시간) 후
- [0079] 또한, 제 1 실시 형태의 은 제품은, 배럴 처리 후, 80℃, 48 시간 에이징 처리한 후의, 비커스 경도를 60 HV 이상의 값으로 하는 것이 바람직하다.
- [0080] 그 이유는, 은 제품의 복원 효과 등에 의해, 이러한 비커스 경도의 값이 60 HV 미만이 되면, 외부로부터의 압력에 의해 용이하게 변형되거나, 혹은 얻어지는 은 제품의 내구성도 불충분해지는 경우가 있기 때문이다.
- [0081] 따라서, 은 제품의 배럴 처리 후, 80℃, 48 시간 에이징 처리한 후의, 비커스 경도를 70 ~ 200 HV의 범위 내의 값으로 하는 것이 보다 바람직하며, 비커스 경도를 80 ~ 180 HV의 범위 내의 값으로 하는 것이 보다 바람직하다.
- [0082] 여기서, 도 3의 (b)를 참조하여, 도금 처리도, 프레스 처리를 행하지 않은 은 제품에 대한 배럴 처리에 의한 가공 시간(0, 5, 10, 30, 40, 60 분)을 변경한 경우의, 은 제품의 비커스 경도(에이징 후)의 변화를 설명한다.
- [0083] 보다 구체적으로, 도 3의 (b)는, 횡축에 배럴 처리에 의한 가공 시간을 나타내고 있고, 종축에 도금 처리 및 프레스 처리를 행하지 않은 은 제품의 배럴 처리 후에 있어서의 비커스 경도(에이징 후)를 나타내고 있다.
- [0084] 그리고 도 3의 (b) 중의 특성 곡선으로부터 판단하여, 배럴 처리에 의한 가공 시간을 조절하여, 적합한 비커스 경도(에이징 후), 즉, 적어도 60 HV 이상의 값으로 할 수 있는 것이 이해된다.
- [0085] 또한 후술하지만, 도 4의 (b)에 나타내는 바와 같이, 도금 처리, 및 프레스 처리를 실시한 은 제품이면, 배럴 처리 후의 비커스 경도(초기값 아니라 에이징 후)가 상당히 높은 값이 되는 것이 판명되어 있다.
- [0086] 따라서 그 경향으로부터, 도금 처리, 및 프레스 처리를 실시한 은 제품이면, 배럴 처리 후의 비커스 경도(에이징 후)를 120 ~ 200 HV의 범위 내의 값으로 하는 것이 보다 바람직하며, 140 ~ 180 HV의 범위 내의 값으로 하는 것이 더 바람직하다고 할 수 있다.
- [0087] (3) 어닐링
- [0088] 또한 배럴 처리 후, 100℃로 5 분간 가열하여, 어닐링한 은 제품의 비커스 경도를 60 HV 이상의 값으로 하는 것이 바람직하다.
- [0089] 그 이유는, 한 번 경화된 은 제품이, 가열에 의해 연화되어, 이러한 경도가 60 HV 미만의 값이 되면, 얻어지는

은 제품의 내구성이 불충분해지는 경우가 있기 때문이다.

[0090] 즉, 일반적으로 금속은 연신 등의 가공(소성 변형)함으로써, 딱딱해지는 성질이 있는데, 가열함으로써 연화되어 경도가 저하되는 경우가 있다.

[0091] 따라서, 배럴 처리 후, 100℃로 10 분간, 어닐링한 은 제품의 비커스 경도를 60 HV 이상의 값으로 하는 것이 보다 바람직하며, 100℃로 30 분간, 어닐링한 은 제품의 비커스 경도를 60 HV 이상의 값으로 하는 것이 더 바람직하다.

[0092] 여기서 도 14에, 횡축을 100℃에서의 어닐링한 시간으로 하고, 종축을 은 제품의 비커스 경도로서, 배럴 처리 및 도금 처리를 실시한 은 제품(A)과 배럴 처리를 실시한 은 제품(B)을 100℃로 소정 시간, 가열했을 시의 비커스 경도의 변화를 나타낸다.

[0093] 이러한 결과로부터, 100℃로 30 분 이상 가열한 경우라도, A와 B의 비커스 경도를 60 HV 이상의 값으로 하는 것을 이해할 수 있다. 또한 특히 A에 대해서는, 100℃로 30 분 이상 가열한 경우라도, 비커스 경도를 100 HV 이상의 값으로 유지할 수 있는 것을 이해할 수 있다.

[0094] 4. XRD 분석에 의해 얻어지는 X선 회절 차트

[0095] (1)  $h_2 / h_1$

[0096] 제 1 실시 형태의 은 제품은, 도 2에 나타내는 바와 같이, XRD 분석에 의해 얻어지는 X선 회절 차트에 있어서의  $2\theta = 38^\circ \pm 0.2^\circ$ 의 피크의 높이를  $h_1$ 이라 하고,  $2\theta = 44^\circ \pm 0.4^\circ$ 의 피크의 높이를  $h_2$ 라 했을 때,  $h_2 / h_1$ 의 값을 0.2 이상으로 하는 것을 특징으로 한다.

[0097] 그 이유는, 이러한 피크의 높이( $h_1$ ,  $h_2$ )의 비( $h_2 / h_1$ )의 값을 0.2 이상으로 한 경우, 도금층이 있어도, 없어도, 은 제품의 결정 구조를 적합한 것으로 할 수 있어, 높은 비커스 경도가 얻어지기 쉬워지기 때문이다.

[0098] 또한, 높은 비커스 경도를 얻었을 시에, 그 비커스 경도를 장시간 유지하기 쉬워지기 때문이다.

[0099] 따라서,  $h_2 / h_1$ 의 값을 0.5 이상으로 하는 것이 보다 바람직하며, 1.0 이상으로 하는 것이 더 바람직하다.

[0100] 또한, 피크의 높이의 비의 값( $h_2 / h_1$ )을 1.0 이상으로 하기 위해서는, 은 제품에 대하여, 상술한 배럴 처리뿐 아니라, 사전에, 도금 처리 및 프레스 처리를 실시하는 것이 바람직하다.

[0101] 그리고 도 9의 (a)에 나타내는 바와 같이, 배럴 처리를 실시한 은 제품에 대하여, 30  $\mu\text{m}$ 의 도금 처리를 실시한 것에 대하여, XRD 분석에 의해 얻어지는 X선 회절 차트에 있어서의  $2\theta = 38^\circ \pm 0.2^\circ$ 의 피크(S1)의 높이를  $h_1$ 이라 하고,  $2\theta = 44^\circ \pm 0.4^\circ$ 의 피크(S2)의 높이를  $h_2$ 라 했을 때,  $h_2 / h_1$ 의 값을 1.1 이상으로 하는 것이 바람직하다.

[0102] 그 이유는, 배럴 처리에 더하여, 도금 처리 및 프레스 처리를 실시한 은 제품에 대하여, 이러한 피크의 높이의 비( $h_2 / h_1$ )의 값을 1.1 미만으로 한 경우, 은 제품의 결정 구조를 보다 적합한 것으로 할 수 없는 경우가 있기 때문이다.

[0103] 따라서, 보다 높은 비커스 경도가 얻어지기 어려운 경우 또는 보다 높아진 비커스 경도를 장시간 유지하기 어려운 경우가 있기 때문이다.

[0104] 따라서,  $h_2 / h_1$ 의 값을 1.3 이상으로 하는 것이 보다 바람직하며, 1.5 이상의 값으로 하는 것이 더 바람직하다.

[0105] 즉, 도 2의 특성 곡선의 상부에 나타내는 바와 같이, 이러한 처리를 행함으로써,  $h_2 / h_1$ 의 값이 크게 상승하여, 은 제품의 결정 구조가 보다 적합한 것이 되고, 또한 비커스 경도를 더 높은 값으로 제어할 수 있다.

[0106] 이 때문에, 배럴 처리를 실시한 은 제품에 대하여, 30  $\mu\text{m}$ 의 도금 처리를 실시하고, 그 후에 100℃로 5 분간, 어닐링한 경우라도,  $h_2 / h_1$ 의 값을 1.1 이상으로 하는 것이 바람직하다.

[0107] 그 이유는, 비커스 경도와 마찬가지로, 한 번 경화된 은 제품이 가열에 의해 연화되어, 얻어지는 은 제품의 내구성이 불충분해지는 것을 방지하기 위함이다.

[0108] 즉, 배럴 처리 후, 100℃로 10 분간, 어닐링한 은 제품의  $h_2 / h_1$ 의 값을 1.3 이상으로 하는 것이 보다 바람직하며, 1.5 이상의 값으로 하는 것이 더 바람직하다.

- [0109] 여기서 도 15에, 횡축을 100℃에서의 어닐링한 시간으로 하고, 종축을 은 제품의  $h_2 / h_1$ 의 값으로서, 배럴 처리 및 도금 처리를 실시한 은 제품을 100℃로 소정 시간, 가열했을 시의 비커스 경도의 변화를 나타낸다.
- [0110] 이러한 결과로부터, 배럴 처리 및 도금 처리를 실시한 은 제품을 100℃로 30 분 이상 가열한 경우라도,  $h_2 / h_1$ 의 값을 1.5 이상의 값으로 할 수 있는 것을 이해할 수 있다.
- [0111] (2) HV x W2
- [0112] 제 1 실시 형태의 은 제품은, 도 5의 (a) ~ (c)에 나타내는 바와 같이, 도금층이 없고, 프레스 처리가 행해지지 않으며, 또한 배럴 처리만의 가공에 있어서, XRD 분석에 의해 얻어지는 X선 회절 차트에 있어서의  $2\theta = 38^\circ \pm 0.2^\circ$ 의 피크(S1)의 반값 폭을 W1이라 하고,  $2\theta = 44^\circ \pm 0.4^\circ$ 의 피크(S2)의 반값 폭을 W2라 했을 때, 도 6의 (a)에 나타내는 바와 같이, 은 제품의 비커스 경도를 HV라 하는 경우, HV x W2의 값을 18 이상의 값으로 하는 것이 바람직하다.
- [0113] 그 이유는, 이러한 HV x W2의 값을, 18 이상의 값으로 한 경우, 은 제품의 결정 구조를 보다 적합한 것으로 할 수 있고, 높은 비커스 경도를 얻는 것이 보다 용이해지기 때문이다.
- [0114] 또한, 도 5의 (a) ~ (c)는 도금층이 없고, 프레스 처리가 행해지지 않고, 또한 배럴 처리만의 가공이 실시된 은 제품의, XRD 분석에 의해 얻어지는 X선 회절 차트에 있어서의  $2\theta = 38^\circ \pm 0.2^\circ$ 의 피크(S1)의 반값 폭을 W1이라 하고,  $2\theta = 44^\circ \pm 0.4^\circ$ 의 피크(S2)의 반값 폭을 W2라 했을 때의, 배럴 처리에 의한 가공 시간과, W1, W2 각각과의 관계성을 나타내는 도이다.
- [0115] (3) HV x (W1 / W2)
- [0116] 제 1 실시 형태의 은 제품은, 도 6의 (b)에 나타내는 바와 같이, 은 제품의 비커스 경도를 HV라 하고, X선 회절 차트에 있어서의  $2\theta = 38^\circ \pm 0.2^\circ$ 의 피크의 반값 폭을 W1이라 하고,  $2\theta = 44^\circ \pm 0.4^\circ$ 의 피크의 반값 폭을 W2라 했을 때에, HV x (W1 / W2)의 값을 48 이상으로 하는 것이 바람직하다.
- [0117] 그 이유는, 이러한 HV x (W1 / W2)의 값을, 48 이상으로 한 경우, 은 제품의 결정 구조를 보다 적합한 것으로 할 수 있어, 높은 비커스 경도를 얻는 것이 보다 용이해지기 때문이다.
- [0118] 5. 체적 저항률
- [0119] 또한, 제 1 실시 형태의 은 제품을 구성함에 있어, 체적 저항률을  $2 \mu\Omega \cdot \text{cm}$  이하의 값으로 하는 것이 바람직하다.
- [0120] 그 이유는, 도 7에 나타내는 바와 같이, 배럴 처리 시간 등을 조정함으로써, 체적 저항률을 제어함으로써, 가공 후의 은 제품의 도전성을 양호하게 하고, 나아가서는 대전 방지성을 보다 높일 수 있기 때문이다.
- [0121] 따라서, 은 제품의 도전성이 더 양호해지고, 또한 대전 방지성 또는 임피던스 특성에 대해서도 양호해지는 점에서, 은 제품의 체적 저항률을  $0.001 \sim 1.8 \mu\Omega \cdot \text{cm}$  범위 내의 값으로 하는 것이 보다 바람직하며,  $0.01 \sim 1.5 \mu\Omega \cdot \text{cm}$  범위 내의 값으로 하는 것이 더 바람직하다.
- [0122] 또한, 은 제품의 체적 저항률은, 측정 길이(예를 들면 4점) 대신에, 디지털 볼트 미터를 이용하여 이루어지는 사단자법에 의해 측정할 수 있다.
- [0123] 보다 구체적으로, 사단자법에 의해 측정된, 측정 길이마다의 저항을 종축에 취하고, 횡축에 측정 길이를 취해 그래프화하고, 그로부터 얻어지는 직선의 기울기로부터 산출할 수 있다.
- [0124] 6. 도금층
- [0125] 또한, 은 제품을 구성함에 있어, 도 8의 (a) ~ (c)에 나타내는 바와 같이, 표면에 도금층을 형성하는 것이 바람직하다.
- [0126] 그 이유는, 제 2 실시 형태에서 상술하는 바와 같이, 소정 조건으로 도금하여, 소정 두께의 도금층을 형성함으로써, 은 제품에 있어서, 더 높은 비커스 경도를 얻을 수 있기 때문이다.
- [0127] 게다가, 은 도금이, 표면의 요철을 수복하여, 연마 처리에 의해, 표면 평활도 및 광택도가 더 높은 은 제품을 얻을 수 있기 때문이다.
- [0128] 따라서, 도금층의 두께는 비커스 경도의 향상, 및 광택도의 상승, 또한 연마 처리 등의 용이함을 고려하여 정할

수 있는데, 통상, 0.01 ~ 100  $\mu\text{m}$ 의 범위 내의 값으로 하는 것이 바람직하다.

[0129] 그 이유는, 이러한 두께의 도금층이면, 통상의 전해 도금법, 또는 무전해 도금법에 의해, 단시간에, 또한 안정적으로 형성할 수 있고, 나아가서는, 비커스 경도의 향상, 및 광택도의 상승, 또한, 연마 처리 등의 용이함이 얻어지기 때문이다.

[0130] 따라서, 은 제품에 도금층을 형성하는 경우, 그 평균 두께를 0.1 ~ 80  $\mu\text{m}$ 의 범위 내의 값으로 하는 것이 보다 바람직하며, 1 ~ 50  $\mu\text{m}$ 의 범위 내의 값으로 하는 것이 더 바람직하다.

[0131] 또한 은 제품의 표면에 도금층을 형성함에 있어, 도금층을 형성하기 전의 배럴 처리를 실시한 은 제품에 대하여, 셀렌(Se) 및 안티몬(Sb), 혹은, 어느 일방(이후, 단순히 셀렌 등으로 칭하는 경우가 있음)을 포함하는 표면 처리제에 의해 표면 처리를 실시하는 것이 바람직하다.

[0132] 이와 같이 표면 처리를 행함으로써, 셀렌 등이 도금층에 용해되고, 또한 용해된 셀렌 등이, 표면으로부터 1 ~ 5  $\mu\text{m}$ 의 위치에, 글로 방전 질량 분석 장치 또는 ICP 발행 분광 분석법 등으로 측정되는 질량분율로 0.001 ~ 0.01 중량%의 층을 형성하기 때문이다.

[0133] 일반적으로, 은의 도금액에 셀렌 등을 포함함으로써, 어느 정도, 도금층의 비커스 경도를 높게 할 수 있는 것은 알려져 있지만, 도금액에 동일한 농도의 셀렌 등을 혼합했을 시에 비해, 높은 비커스 경도로 할 수 있다.

[0134] 그 이유는, 배럴 처리를 실시한 은 제품에 대하여, 당해 표면 처리를 행하여, 결정 배향성의 높은 도금층을 형성함으로써, 셀렌 등이 분산되지 않고 층을 형성하여, 비커스 경도를 높이는 것에 유효하게 작용한 것이라고 상정된다.

[0135] 따라서, 당해 방법으로 표면 처리를 행함으로써, 도금층을 형성한 경우의 비커스 경도를 더 높게 할 수 있다.

#### [0136] 7. 표면 특성

[0137] 또한, 은 제품을 구성함에 있어, 표면에 다각형 형상 모양(귀갑 모양이라고 칭하는 경우가 있음)을 가지는 것이 바람직하다.

[0138] 즉, 도 10의 (b)에 나타내는 바와 같이, 표면이 단순히 평활했던 은 제품의 표면에, 도 10의 (a)에 나타내는 바와 같이, 다각형 형상 모양을 가지는 은 제품의 표면으로 하는 것이 바람직하다.

[0139] 그 이유는, 이와 같이 다각형 형상 모양을 마커로서, 배럴 연마의 정도, 또는 가공 후의 은 제품의 비커스 경도를 추인할 수 있어, 나아가서는, 비커스 경도가 소정 범위에 있는 것을 확인할 수 있기 때문이다.

[0140] 따라서, 가공 후의 은 제품의 경화성을 안정적으로 유지하면서도, 가공 후의 은 제품의 시간 경과 안정성을 확실하게 향상시키는 것을 시각으로 추인할 수 있기 때문이다.

[0141] 또한, 은 제품의 표면에 다각형 형상 모양을 가지는 것은, 광학 현미경을 이용하여, 용이하게 확인할 수 있다.

#### [0142] 8. 기타

[0143] 종래, 은 제품에 있어서, 부속의 은 장식품 등이 있는 경우에, 은 제품의 본체에 대하여, 부속의 은 장식품 등을, 은 뿔납을 이용하여 고정하고 있는 경우가 많았다.

[0144] 이 점, 이러한 은 제품의 전체량에 있어서의 은 뿔납의 사용량은 매우 적은 점에서, 금속 알레르기, 금속 부식의 발생 및 변색 발생은 상당히 적은 것이 판명되어 있다.

[0145] 그러나, 금속 부식의 발생 및 변색 발생이 사실상, 보이지 않는다고 하는 관점에 있어서, 은 뿔납에 포함되는 은 이외의 금속, 예를 들면 Ni, Cu, Zn, Al 등의 함유량을 0.1 ppm 이하로 하는 것이 바람직하고, 0.01 ppm 이하로 하는 것이 바람직하며, 0.001 ppm 이하로 하는 것이 더 바람직하다.

[0146] 또한, 은 제품의 본체(21)에 대하여, 부속의 침 형상의 은 부재(23) 등을 고정하는 경우, 은 뿔납을 이용하지 않고, 기계적으로 누르는 코킹 구조에 의해, 고정하는 것이 바람직하다.

[0147] 보다 구체적으로, 도 11의 (a)에 제조 공정의 일부를 나타내지만, 일례로서, 원통형의 홀(22)과, 침 형상의 은 부재(23)를, 코킹 구조로 하는 것이 바람직하다.

[0148] 또한, 침 형상의 은 부재(23) 대신에, 그 두부(26a)가, 프레스기 등에 의해 축과는 수직인 방향으로 평평하게 퍼져, 배럴 처리에 의해 경화된, 못 형상의 은 부재(26)를 이용하는 것이 바람직하다.

- [0149] 이러한 구조이면, 도 11의 (b)에 나타내는 바와 같이, 미리 은 제품의 본체(24)에, 두부(26a)를 둘러싸도록, 원형으로 2 ~ 8 개, 바람직하게는 3 ~ 6 개의 클로(25)를 배치하고, 두부(26a)가 원의 중심에 오도록 하여 클로(25)를 끼워넣어, 용이하고 또한 강고하게 고정할 수 있기 때문이다.
- [0150] [제 2 실시 형태]
- [0151] 제 2 실시 형태는, 순은 또는 99.9 중량% 이상의 순도를 가지는 은 합금으로 형성되어 이루어지는 은 제품의 제조 방법으로서, 하기 공정 (1) ~ (2)를 포함하는 것을 특징으로 하는 은 제품의 제조 방법이다.
- [0152] (1) 소정 형상의 은 제품을 준비하는 공정
- [0153] (2) 소정 형상의 은 제품을 자기 배럴로 표면 처리하여 가공 경화시켜, 소정 형상의 은 제품의 비커스 경도를 60 HV 이상으로 하고, 또한 소정 형상의 은 제품의 XRD 분석에 의해 얻어지는 X선 회절 차트에 있어서의  $2\theta = 38^\circ \pm 0.2^\circ$ 의 피크의 높이를 h1이라 하고,  $2\theta = 44^\circ \pm 0.4^\circ$ 의 피크의 높이를 h2라 했을 때, h2 / h1의 값을 0.2 이상으로 하는 공정
- [0154] 1. 소정 형상의 은 제품의 준비 공정
- [0155] 순은 또는 99.9 중량% 이상의 순도를 가지는 은 합금을 준비하고, 그것을 가열하여, 용해시키고, 주형 등을 이용하여 소정 형상의 은 제품을 준비하는 공정이다.
- [0156] 또한, 예를 들면 스프링 단자와 같이, 평판 형상의 본체와 가느다란 스프링과 같은 장식품이 있는 경우에는, 주형 등을 이용하여 소정 형상으로 한 본체에 대하여, 그것을 결합시켜, 소정 형상의 은 제품을 준비하는 것이 바람직하다.
- [0157] 또한 상술한 바와 같이, 도금 처리, 및 프레스 처리를 실시한 은 제품이면, 배럴 처리에 의해, 비커스 경도가 상당히 높은 값이 되는 것이 판명되어 있다.
- [0158] 따라서, 도금층을 가지고, 또한 프레스 처리를 실시한 은 제품이면, 배럴 처리 후에, 높은 비커스 경도가 얻어지는 점에서, 그러한 은 제품을 준비하는 것이 바람직하다.
- [0159] 2. 가공 경화 공정
- [0160] (1) 배럴 장치
- [0161] 도 12에 소정 형상의 은 제품을 표면 연마 등을 하기 위한 배럴 장치(10)의 일례를 나타낸다.
- [0162] 즉, 예를 들면, 처리하는 은 제품을 포함하는 배럴액(2)을 수용하는 배럴조(1), 배럴재(3(3a, 3b)), 회전 자석(4), 자석 케이스(5), 모터(6), 회전축(7), 외장(8)으로부터 배럴 장치(10)가 구성되어 있는 것이 바람직하다.
- [0163] 그리고 도 12 중의 화살표 A에 나타나는 바와 같이, 모터(6)에 연결한 회전축(7)이 회전하고, 그에 수반하여, 회전 자석(4)도 회전하여, 배럴액(2) 중의, 피처리물(도시하지 않음) 및 배럴재(3(3a, 3b))가 충돌하면서 회전 이동하여, 표면 처리로서의 배럴 처리를 행하는 것이다.
- [0164] (2) 교반 처리 시간
- [0165] 소정 형상의 은 제품에 대한 배럴 장치에 의한 교반 처리 시간은 적절히 변경할 수 있는데, 통상 1 ~ 120 분의 범위 내의 값으로 하는 것이 바람직하다.
- [0166] 그 이유는, 교반 처리 시간이 과도하게 짧고, 1 분 미만이면, 가공 경화가 생기지 않아, 원하는 결정 구조로 하는 것이 곤란한 경우가 있기 때문이다.
- [0167] 한편, 교반 처리 시간이 과도하게 길어, 120 분을 초과하면, 일단 형성된 원하는 결정 구조가 변화하여, 역시 가공 경화의 효과가 생기지 않는 경우가 있기 때문이다.
- [0168] 따라서, 배럴 장치에 의한 교반 처리 시간을 5 ~ 60 분의 범위 내의 값으로 하는 것이 보다 바람직하며, 10 ~ 30 분의 범위 내의 값으로 하는 것이 더 바람직하다.
- [0169] (3) 교반 속도
- [0170] 소정 형상의 은 제품에 대한 배럴 장치에 의한 교반 속도에 대해서도, 적절히 변경할 수 있는데, 통상, 회전수를 파악하여, 1 ~ 120 rpm의 범위 내의 값으로 하는 것이 바람직하다.



- [0171] 그 이유는, 교반 속도가 과도하게 짧아, 1 rpm 미만이 되면, 은 제품과, 배럴재와의 표면 충돌의 비율이 현저하게 저하되어, 가공 경화가 생기지 않아, 원하는 결정 구조로 하는 것이 곤란한 경우가 있기 때문이다.
- [0172] 한편, 교반 속도가 과도하게 길어, 120 rpm을 초과하면, 처리액이 과도하게 거품이 일거나, 혹은 일단 형성된 원하는 결정 구조가 변화하여, 역시 가공 경화의 효과가 생기지 않는 경우가 있기 때문이다.
- [0173] 따라서, 배럴 장치에 의한 교반 속도를 10 ~ 80 rpm의 범위 내의 값으로 하는 것이 보다 바람직하며, 20 ~ 60 rpm의 범위 내의 값으로 하는 것이 더 바람직하다.
- [0174] (4) 배럴재
- [0175] 소정 형상의 은 제품에 대한 표면 연마 등을 위하여, 배럴 장치에 이용하는 배럴재(미디어라고 칭하는 경우도 있음)에 대해서도, 적절히 변경할 수 있는데, 통상, 스테인리스(SUS304, 403) 등)제의 구 형상물 또는 침 형상물을 이용하는 것이 바람직하다.
- [0176] 보다 구체적으로, 일레이지만, 통상, 직경 0.1 ~ 5 mm의, 스테인리스의 구 형상 배럴재와, 직경 0.5 ~ 5 mm, 직경 0.005 ~ 5 mm의 침 형상의, 스테인리스의 침 형상 배럴재를, 중량비로 10 : 90 ~ 90 : 10의 범위에서 혼합 사용하는 것이 바람직하며, 20 : 80 ~ 80 : 20의 범위에서 혼합 사용하는 것이 보다 바람직하다.
- [0177] 그리고, 구 형상 또는 침 형상 등의 배럴재는 자기 배럴 장치와의 관계에서, 각각 충돌 에너지를 증가시키기 쉬운 점에서, 배럴 재료는, 상술한 스테인리스라도, 그것이 자화되어 이루어지는 자화 재료로 구성되어 있는 것이 바람직하다.
- [0178] (5) 수용액
- [0179] 또한, 배럴 장치에 있어서 배럴 처리를 실시함에 있어, 배럴액이라 불리는 용액 상태에서 행하는 것이 바람직하다.
- [0180] 그리고 그 경우, 배럴액으로 하는데 수돗물이어도 되지만, 안전하고 또한 안심할 수 있도록 가공 처리하기 위하여, 증류수를 사용하는 것이 보다 바람직하다.
- [0181] 또한 예를 들면, 배럴액의 온도를 20 ~ 50℃, 배럴액의 pH를 6 ~ 8의 사이로 관리하고, 또한 배럴액 중의 불가피적인 구리, 철, 알루미늄의 함유량을 각각 0.1 ppm 이하의 값으로 하는 것이 바람직하고, 0.05 ppm 이하의 값으로 하는 것이 보다 바람직하며, 0.01 ppm 이하의 값으로 하는 것이 더 바람직하다.
- [0182] 3. 도금 처리 공정
- [0183] (1) 종류
- [0184] 소정 형상의 은 제품의 표면에 도금하는 경우, 그 도금의 종류로서는, 은을 주체로 하는 것이 바람직하지만, 그 외에, 금 또는 백금 등의 도금이어도 바람직하다.
- [0185] 도금이 은, 금, 백금 등이라도, 비커스 경도의 향상, 및 광택도의 상승, 또한 연마 처리 등의 용이함이 얻어지기 때문이다.
- [0186] (2) 도금 처리 조건
- [0187] 또한 도금 처리 조건으로서, 공지의 처리 조건이 채용되고, 전형적으로는, 무전해도금 또는 전해 도금 등이 적합하다.
- [0188] 무전해 도금이면, 얻어지는 도금의 후막화가, 비교적 시간이 걸린다고 하는 문제가 있는데, 도금액에 대한 전계를 형성하는 전원 장치 등이 필요하지만, 불균일이 적어, 비교적 균일한 두께를 가지는 도금을 얻을 수 있다.
- [0189] 한편, 전해 도금이면, 전착 도장 등과 동일하므로, 도금액에 대한 전계를 형성하는 전원 장치 등이 필요하지만, 얻어지는 도금의 두께를 균일하게, 비교적 단시간에 도모된다고 하는 이점을 얻을 수 있다.
- [0190] 따라서, 전해 도금의 도금 조건으로서, 도금조에 도금액을 수용한 후, 은 제품을 일방의 전극으로서, 통상, 전류값을 10 ~ 200 mA/cm<sup>2</sup>, 전류 인가 시간 30 초 ~ 30 분의 범위 내로 하는 것이 바람직하다.
- [0191] 그 다음, 무전해 도금 또는 전해 도금을 적절히 조합하여, 복합 도금으로 하는 것도 바람직하다.
- [0192] 예를 들면, 제 1 단계에서, 도 8의 (a)에 나타내는 바와 같이, 무전해 도금(12)에 의해, 은 제품의 표면에 대

하여, 1  $\mu\text{m}$  이하의 두께(t1)의 박막 도금층을 직접적 또한 부분적으로 형성하고, 대략 평활화시켜 두는 것이 바람직하다.

[0193] 이어서 제 2 단계에서, 도 8의 (b) ~ (c)에 나타내는 바와 같이, t1에 대하여 1 ~ 10%연마하여, 두께(t2)로 평활화된 무전해 도금(12) 상에, 전해 도금(13)을 행함으로써, 은 제품의 표면에 대하여 1  $\mu\text{m}$  초과하고, 보다 바람직하게는 10  $\mu\text{m}$  이상의 두께(t3)의 도금층을 간접적으로 형성하는 것이 바람직하다.

[0194] 그리고, t3에 대하여 1 ~ 10%의 연마 처리를 행함으로써, 두께(t4)로 평활화한 전해 도금(13)으로 하고, 효과적으로 은 제품의 표면 전체를 평활화하는 것이 바람직하다.

#### [0195] 4. 프레스 처리 공정

[0196] 은 제품의 제조 공정에 있어서는, 소정 형상을 얻기 위하여, 프레스 처리되어 이루어지는 것도 바람직하다.

[0197] 그 이유는, 프레스 처리에 의한 가공을 행함으로써, 은 제품의 재료 내부까지 힘이 가해져, 보다 높은 비커스 경도를 얻기 쉬워지기 때문이다.

[0198] 또한, 프레스 처리에 의한 성형을 행하는 경우, 양산이 용이하며, 제조 코스트를 삭감할 수 있는 경우가 있기 때문이다.

[0199] 또한, 프레스 처리 및 도금 처리를 행하는 경우에는, 먼저 프레스 처리를 행하고, 그로부터 도금 처리를 행하는 것이 바람직하다.

[0200] 프레스 처리에 있어서, 표면이 거칠어진 것과 같은 경우에도, 도금 처리에 의해 평탄화할 수 있기 때문이다.

#### [0201] (1) 프레스 처리 조건

[0202] 또한 프레스 처리 공정에 있어서는, 공지의 방법을 이용할 수 있고, 롤러 프레스, 또는 프릭션 프레스 등을 적절히 사용할 수 있다.

[0203] 또한 프레스 처리 공정에 있어서는, 롤러의 선압으로서, 인가하는 압력을 2 ~ 100 N/cm의 범위 내의 값으로 하는 것이 바람직하다.

[0204] 그 이유는, 이러한 압력이 2 N/cm 미만이면, 은 제품으로서의 적합한 경도가 얻어지는 경우가 있기 때문이다.

[0205] 한편, 이러한 압력이 100 N/cm를 초과하면, 롤 장치에 대한 부하가 과잉으로 높아지거나, 혹은 얻어지는 경도의 불균일이 커지는 경우가 있기 때문이다.

[0206] 따라서 프레스 처리 공정에 있어서는, 롤러의 선압으로서, 인가하는 압력을 10 ~ 80 N/cm의 범위 내의 값으로 하는 것이 보다 바람직하며, 20 ~ 50 N/cm의 범위 내의 값으로 하는 것이 더 바람직하다.

#### [0207] <실험예>

#### [0208] [실험예 1]

#### [0209] 1. 소정 형상의 은 제품의 준비 공정

[0210] 100 중량%의 순도를 가지는 은을 준비하고, 금속 증착 장치를 이용하여, 두께 0.5 mm의 강화유리 기판 상에, 진공 증착하여, 두께 1  $\mu\text{m}$ 의 은 박막을 형성했다.

#### [0211] 2. 배럴 처리

[0212] 준비한 강화유리 기판 상의 은 박막에 대하여, 도 8에 개요를 나타내는, 자기식 배럴 장치, 프리텍 M((주)프라이오리티제)을 이용하여, 배럴 처리를 행했다.

[0213] 즉, 당해 배럴 장치 내부의 교반층에, 물 1000 g, 소정 형상의 은 제품 100 g, 직경 1 mm의 구 형상의 SUS(SUS304)를 자화시킨 자성 재료로 이루어지는 배럴재 100 g, 광택제 1 g을 투입했다.

[0214] 이어서, 배럴 장치를 구동시켜, 배럴 처리를 60 rpm의 회전 속도로, 교반층을 수평 방향 / 종방향으로 회전시키면서, 배럴 처리 시간 10 분으로 하여 배럴 처리를 실시했다.

#### [0215] 3. 평가



- [0216] (1) 피크의 높이의 비( $h_2 / h_1$ )(평가 1)
- [0217] 배럴 처리에 의해 얻어진 소정 형상의 은 제품에 대하여, XRD 분석을 행했다.
- [0218] 이어서, 얻어진 X선 회절 차트에 있어서의,  $2\theta = 38^\circ \pm 0.2^\circ$ 의 피크의 높이( $h_1$ )와,  $2\theta = 44^\circ \pm 0.4^\circ$ 의 피크의 높이( $h_2$ )를 구하여, 피크의 높이의 비( $h_2 / h_1$ )를 산출했다.
- [0219] (2) 비커스 경도(초기값)(평가 2)
- [0220] 배럴 처리에 의해 얻어진 소정 형상의 은 제품만을, 교반조로부터 바로 꺼내, 그들의 표면을 마른 천으로 말린 후, 소정 형상의 은 제품의 표면의 JISB2244 : 2009(이하, 동일함)에 기초하는 비커스 경도(초기값)를, 비커스 경도계를 이용하여 적어도 3 점 측정하고, 그로부터 평균값을 산출했다.
- [0221] ◎ : 80 HV 이상이다.
- [0222] ○ : 70 HV 이상이다.
- [0223] △ : 60 HV 이상이다.
- [0224] X : 60 HV 미만이다.
- [0225] (3) 비커스 경도(에이징 후)(평가 3)
- [0226] 배럴 처리에 의해 얻어진 소정 형상의 은 제품 중, HV 경도를 측정한 샘플을, 80℃로 보지(保持)된 오븐 중에, 48 시간 보관한 후, 그들을 꺼냈다.
- [0227] 실온으로 되돌린 후, 소정 형상의 은 제품의 표면의 비커스 경도(에이징 후)를, 비커스 경도계를 이용하여 적어도 3 점 측정하고, 그로부터 평균값을 산출했다.
- [0228] ◎ : 80 HV 이상이다.
- [0229] ○ : 70 HV 이상이다.
- [0230] △ : 60 HV 이상이다.
- [0231] X : 60 HV 미만이다.
- [0232] (4)  $HV \times W_2$ (평가 4)
- [0233] 배럴 처리에 의해 얻어진 소정 형상의 은 제품에 대하여, XRD 분석을 행했다.
- [0234] 이어서, 얻어진 X선 회절 차트에 있어서의,  $2\theta = 44^\circ \pm 0.4^\circ$ 의 피크의 반값 폭( $W_2$ )을 구하고, 비커스 경도의 초기값을 HV로서  $HV \times W_2$ 의 값을 산출하여, 하기 기준에 따라 평가했다.
- [0235] ◎ :  $HV \times W_2 \geq 30$ 이다.
- [0236] ○ :  $HV \times W_2 \geq 25$ 이다.
- [0237] △ :  $HV \times W_2 \geq 18$ 이다.
- [0238] X :  $HV \times W_2 < 18$ 이다.
- [0239] (5)  $HV \times (W_1 / W_2)$ (평가 5)
- [0240] 배럴 처리에 의해 얻어진 소정 형상의 은 제품에 대하여, XRD 분석을 행했다.
- [0241] 이어서, 얻어진 X선 회절 차트에 있어서의,  $2\theta = 38^\circ \pm 0.2^\circ$ 의 피크의 반값 폭( $W_1$ )을 구하고, 비커스 경도의 초기값을 HV로서  $HV \times (W_1 / W_2)$ 의 값을 산출하여, 하기 기준에 따라 평가했다.
- [0242] ◎ :  $HV \times (W_1 / W_2) \geq 60$ 이다.
- [0243] ○ :  $HV \times (W_1 / W_2) \geq 48$ 이다.
- [0244] △ :  $HV \times (W_1 / W_2) \geq 40$ 이다.
- [0245] X :  $HV \times (W_1 / W_2) < 40$ 이다.
- [0246] (6) 체적 저항률(평가 6)

- [0247] 얻어진 강화유리 기판 상의 은 박막에 대하여, 포토 에칭 처리하여, 폭 1.0 mm, 스페이스 0.2 mm의 복수의 라인 형상의 은 박막으로 했다.
- [0248] 이어서, 사단자법을 이용하여, 라인 형상의 은 박막의 저항값을 1 cm 간격으로, 4 점 측정하고, 횡축에 길이, 종축에 저항값을 취해 그래프화했다.
- [0249] 이어서, 그 그래프에 있어서의 특성 직선의 기울기를 가지고, 은 박막의 체적 저항률( $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ )을 측정하여, 하기 기준에 따라 평가했다.
- [0250] ◎ : 1.5  $\mu\Omega \cdot \text{cm}$  이하이다.
- [0251] ○ : 1.8  $\mu\Omega \cdot \text{cm}$  이하이다.
- [0252] △ : 2.0  $\mu\Omega \cdot \text{cm}$  이하이다.
- [0253] X : 2.0  $\mu\Omega \cdot \text{cm}$  초과이다.
- [0254] (7) 금속 부식성(평가 7)
- [0255] 체적 저항률을 측정한 것과 동일한 샘플을 작성하고, 인접하는 도체 간(스페이스 0.2 mm)에 25 V의 전압을, 48 시간 연속 인가하여, 금속 부식이 발생하는지 여부를 눈으로 검토하여, 이하의 기준에 따라 평가했다.
- [0256] ◎ : 금속 부식의 발생이 전혀 관찰되지 않았다.
- [0257] ○ : 금속 부식의 발생이 약간 관찰되었다.
- [0258] △ : 금속 부식의 발생이 조금 관찰되었다.
- [0259] X : 금속 부식의 현저한 발생이 관찰되었다.
- [0260] (8) 변색성(평가 8)
- [0261] 체적 저항률을 측정한 것과 동일한 샘플을 작성하여, 500 리터의 용기 내에 수용한 200 g의 황화수소수에 침지했다.
- [0262] 이어서, 500리터의 용기 내에서 은 박막에 발생한 변색을, 이하의 기준에 따라 평가했다.
- [0263] ◎ : 168 시간 경과해도, 현저한 변색은 없다.
- [0264] ○ : 168 시간 경과 후에, 약간의 변색이 관찰되었다.
- [0265] △ : 168 시간 경과 후에, 현저한 변색이 관찰되었다.
- [0266] X : 168 시간 미만에, 현저한 변색이 관찰되었다.
- [0267] [실험예 2]
- [0268] 실험예 2에 있어서는, 배럴 처리 시간을 30 분으로 길게 한 것 이외에는, 실험예 1과 마찬가지로, 은 제품을 얻어, 비커스 경도 등을 평가했다.
- [0269] [실험예 3]
- [0270] 실험예 3에 있어서는, 배럴 처리 시간을 45 분으로 보다 길게 한 것 이외에는, 실험예 1과 마찬가지로, 은 제품을 얻어, 비커스 경도 등을 평가했다.
- [0271] [실험예 4]
- [0272] 실험예 4에 있어서는, 배럴 처리 시간을 60 분으로 더 길게 한 것 이외에는, 실험예 1과 마찬가지로, 은 제품을 얻어, 비커스 경도 등을 평가했다.
- [0273] [실험예 5]
- [0274] 실험예 5에 있어서는, 배럴 처리 시간을 5 분으로 짧게 한 것 이외에는, 실험예 1과 마찬가지로, 은 제품을 얻어, 비커스 경도 등을 평가했다.
- [0275] [실험예 6]

- [0276] 실험예 6에 있어서는, 실험예 1의 은 박막 대신에, 두께 10  $\mu\text{m}$ 의 은층을 형성하고, 그 위에, 전해 도금을 행하여 두께 20  $\mu\text{m}$ 의 은 도금층을 형성하고, 그것을 배럴 연마 처리하여, 표면을 평활화한 것 외에는, 실험예 1과 마찬가지로, 은 제품을 얻어, 비커스 경도 등을 평가했다.
- [0277] [실험예 7]
- [0278] 실험예 7에 있어서는, 실험예 1의 은 박막 대신에, 두께 10  $\mu\text{m}$ 의 은층을 형성하고, 그 위에, 30  $\mu\text{m}$  두께의 전해 도금을 행한 후, 그것을 배럴 연마 처리한 것 외에는, 실험예 4와 마찬가지로, 은 제품을 얻어, 비커스 경도 등을 평가했다.
- [0279] [실험예 8]
- [0280] 실험예 8에 있어서는, 실험예 1의 은 박막 대신에, 두께 10  $\mu\text{m}$ 의 은층을 형성하고, 그 위에, 전해 도금을 행하여 두께 10  $\mu\text{m}$ 의 은 도금층을 형성하고, 그것을 배럴 연마 처리하여, 표면을 평활화한 것 외에는, 실험예 4와 마찬가지로, 은 제품을 얻어, 비커스 경도 등을 평가했다.
- [0281] [실험예 9 ~ 16]
- [0282] 실험예 9 ~ 16에 있어서는, 실험예 1 ~ 8의 은 제품에 대하여, 각각 배럴 처리 전 등에, 금속 프레스 롤 장치를 이용하여, 선압이 50 N/cm의 조건으로 프레스 처리를 행한 것 외에는, 실험예 1 ~ 8과 마찬가지로, 은 제품을 얻어, 비커스 경도 등을 평가했다.
- [0283] 그 결과, 각각의 금속 부식성은, 양호한 결과를 유지하면서, 100 HV 이상의 높은 비커스 경도가 얻어지는 것이 확인되었다.
- [0284] [비교예 1]
- [0285] 비교예 1에 있어서는, 배럴 처리를 전혀 행하지 않았던 것 외에는, 실험예 1과 마찬가지로, 은 박막을 얻어, 비커스 경도 등을 평가했다.
- [0286] [비교예 2]
- [0287] 비교예 2에 있어서는, 전해 도금을 행하여, 20  $\mu\text{m}$  두께의 은 도금층을 형성한 것 외에는, 비교예 1과 마찬가지로, 은 제품을 얻어, 비커스 경도 등을 평가했다.

표 1

[0288]	배럴 시간(분)	은 도금 처리	평가1	평가2	평가3	평가4	평가5	평가6	평가7	평가8
실험예1	10	없음	0.44	○	△	△	○	○	◎	◎
실험예2	5	없음	0.42	△	△	△	○	○	◎	◎
실험예3	30	없음	0.39	◎	◎	○	○	◎	◎	◎
실험예4	45	없음	0.81	◎	◎	○	○	○	◎	◎
실험예5	60	없음	0.43	○	○	◎	○	○	◎	◎
실험예6	10	있음 20 $\mu\text{m}$	0.63	◎	◎	○	○	◎	◎	◎
실험예7	30	있음 30 $\mu\text{m}$	0.72	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎
실험예8	45	있음 10 $\mu\text{m}$	0.75	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
비교예1	0	없음	0.18	X	X	X	X	X	◎	○
비교예2	0	있음 20 $\mu\text{m}$	0.19	△	△	X	○	X	◎	○

- [0289] 평가 1 :  $h_2 / h_1$
- [0290] 평가 2 : 비커스 경도(초기값)
- [0291] 평가 3 : 비커스 경도(에이징 후)
- [0292] 평가 4 : HV X W2
- [0293] 평가 5 : HV(W1 / W2)
- [0294] 평가 6 : 체적 저항률

[0295] 평가 7 : 금속 부식성

[0296] 평가 8 : 변색성

표 2

[0297]	배럴 시간(분)	은 도금 처리	평가1	평가2	평가3	평가4	평가5	평가6	평가7	평가 8
실험예9	10	없음	0.83	◎	◎	◎	○	○	◎	◎
실험예10	5	없음	0.81	◎	◎	◎	○	○	◎	◎
실험예11	30	없음	0.95	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
실험예12	45	없음	0.91	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
실험예13	60	없음	1.02	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎
실험예14	10	있음 20 μm	1.35	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
실험예15	30	있음 30 μm	1.42	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
실험예16	45	있음 10 μm	1.56	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

[0298] 평가 1 : h2 / h1

[0299] 평가 2 : 비커스 경도(초기값)

[0300] 평가 3 : 비커스 경도(에이징 후)

[0301] 평가 4 : HV X W2

[0302] 평가 5 : HV(W1 / W2)

[0303] 평가 6 : 체적 저항률

[0304] 평가 7 : 금속 부식성

[0305] 평가 8 : 변색성

### 산업상 이용가능성

[0306] 본 발명의 은 제품 및 은 제품의 제조 방법에 의하면, 순은 및 초고순도의 은 합금을 이용하고 있음에도 불구하고, 배럴 처리 등을 행함으로써, 순은보다 소정 이상의 비커스 경도(HV)를 나타내고, 또한 금속 알레르기의 발생 및 금속 부식, 변색 발생이 적은 은 제품 및 그 제조 방법을 제공하는 것이 가능해졌다.

[0307] 또한, 순은 및 초고순도의 은 합금을 이용하여 이루어지는 은 제품에 있어서, 소정의 배럴 처리를 실시하고, 그로부터 순은의 도금 처리를 행함으로써, 더 높은 소정 이상의 비커스 경도(HV)를 나타내고, 또한 금속 부식의 발생 및 변색 발생이 적은 은 제품 및 그 제조 방법을 제공하는 것이 가능해졌다.

[0308] 게다가, 소정의 배럴 처리가 된 은 제품에 유래하여, 프레스 처리되고, 또한 도금 처리된 것으로 함으로써, 매우 높은 비커스 경도를 얻을 수 있도록 되었다.

[0309] 따라서, 금속 알레르기에 유래한 알레르기성 피부염을 가지는 사람이라도, 안전하고 위생적으로 사용할 수 있고, 또한 폭넓은 형상으로 사용 가능한 은 제품을 보다 경제적으로 제공하는 것이 기대된다.

[0310] 이 때문에, 예를 들면 골절 등의 수술 후, 일시적으로 뼈를 정상적인 위치에서 고정하기 위한 볼트 및 금속 장식품에 사용함으로써, 장기간 사용해도 알레르기 등의 발증 리스크가 낮아, 피사용자에게 영향이 적은 은 제품으로 하는 것을 기대할 수 있다. 또한 원격으로부터의 조작으로, 수술을 행할 수 있는 수술 로봇의 핸드 부분에 사용함으로써, 안전하고 위생적인 운용을 기대할 수 있다. 그리고, 치아의 충전물 및 피복물에 사용함으로써, 식사에 의해 녹아나오는 등의 리스크가 저감되는 것을 기대할 수 있다.

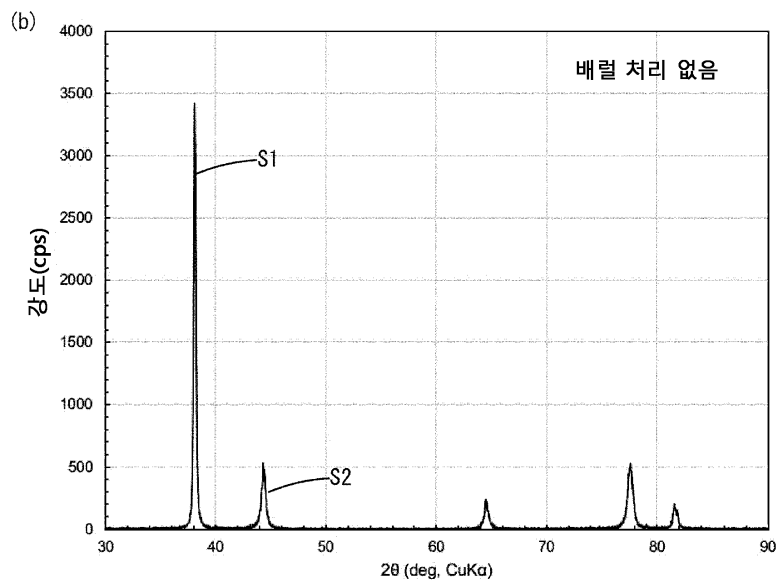
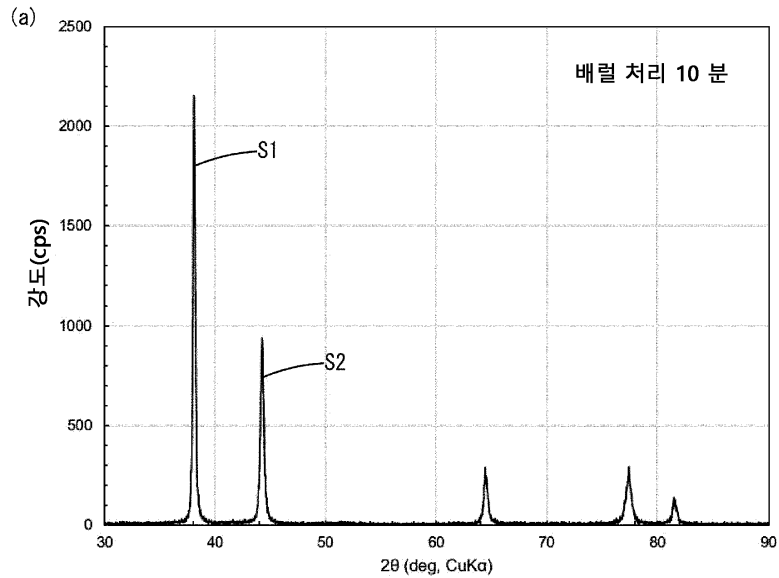
[0311] 게다가, 본 발명의 은 제품 및 은 제품의 제조 방법에 의하면, 은의 소성 변형이 커, 소정 조건(80℃, 48 시간)으로 에이징해도, 결정 구조가 원래대로 돌아가, 비커스 경도가 저하되는 등의 현상도 특별히 보이지 않았다.

[0312] 그 외에, 배럴 처리 등을 행함으로써, 순은의 체적 저항률을 소정값 이하로 조정할 수 있는 것이 발견되었다.

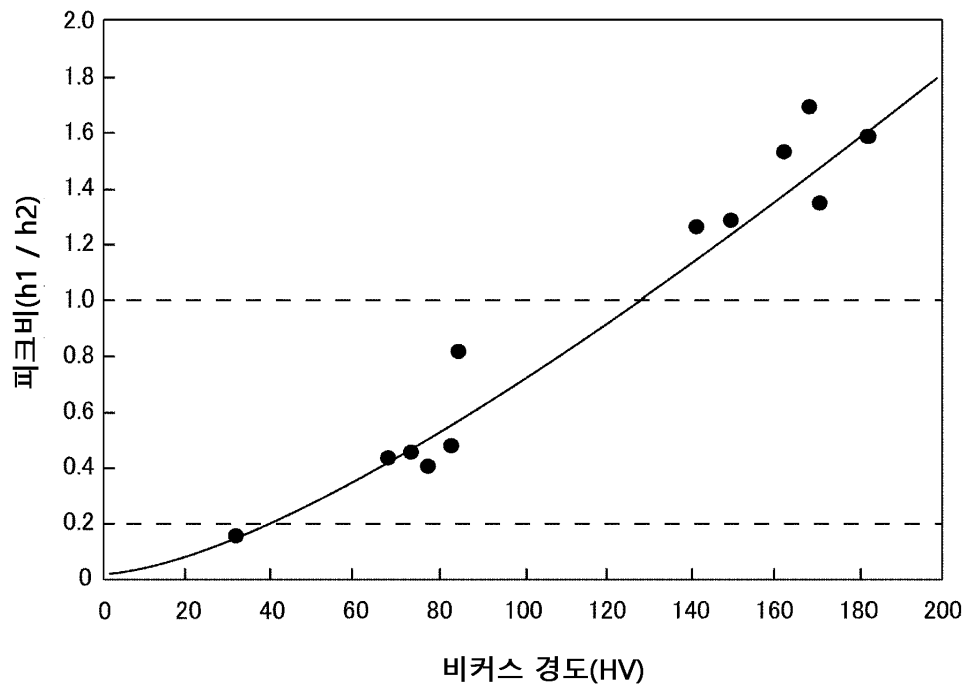
[0313] 따라서, 본 발명에 유래한 은 제품을 구성하는 은 자체이면, 발열 특성이 작은 도전재료의 용도에 대한 사용도 기대된다.

## 도면

### 도면1

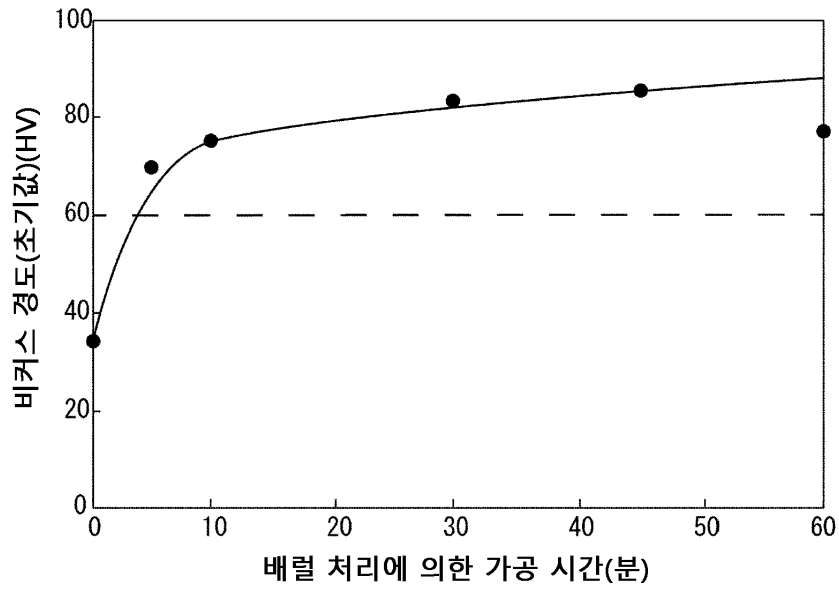


도면2

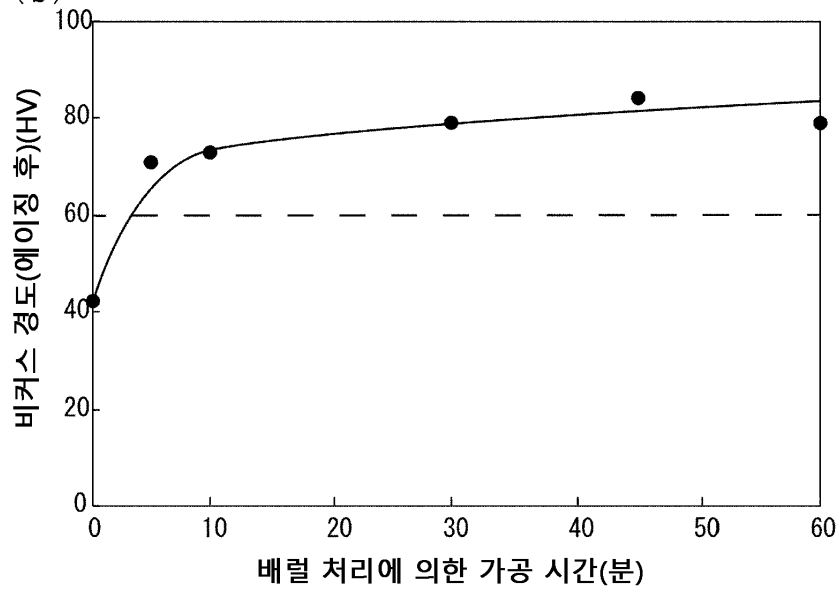


도면3

(a)



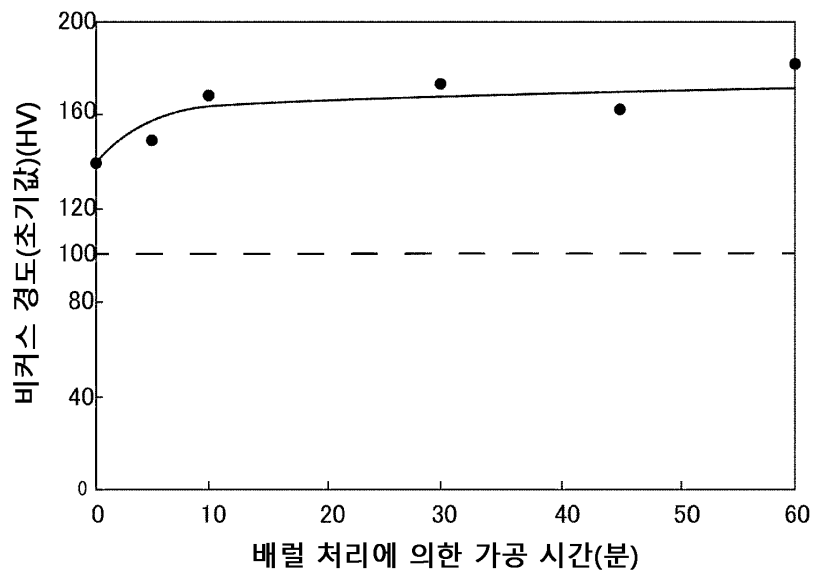
(b)



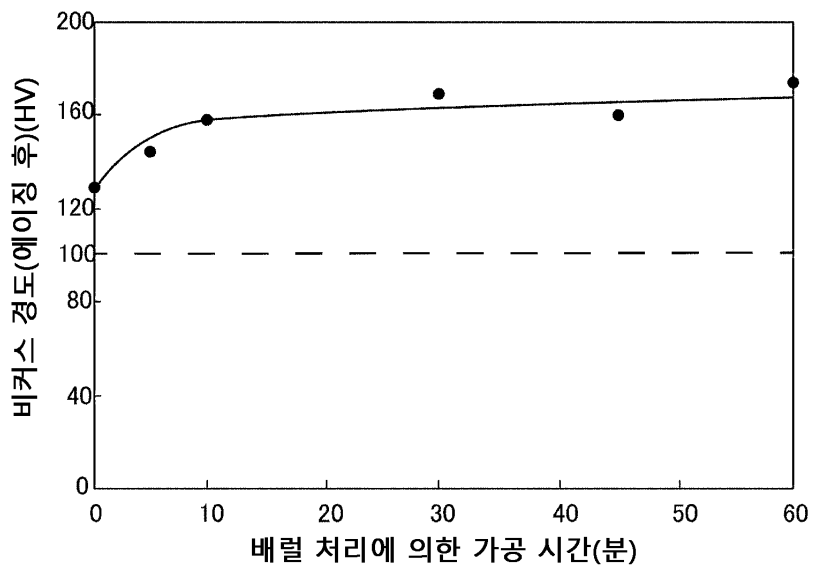


도면4

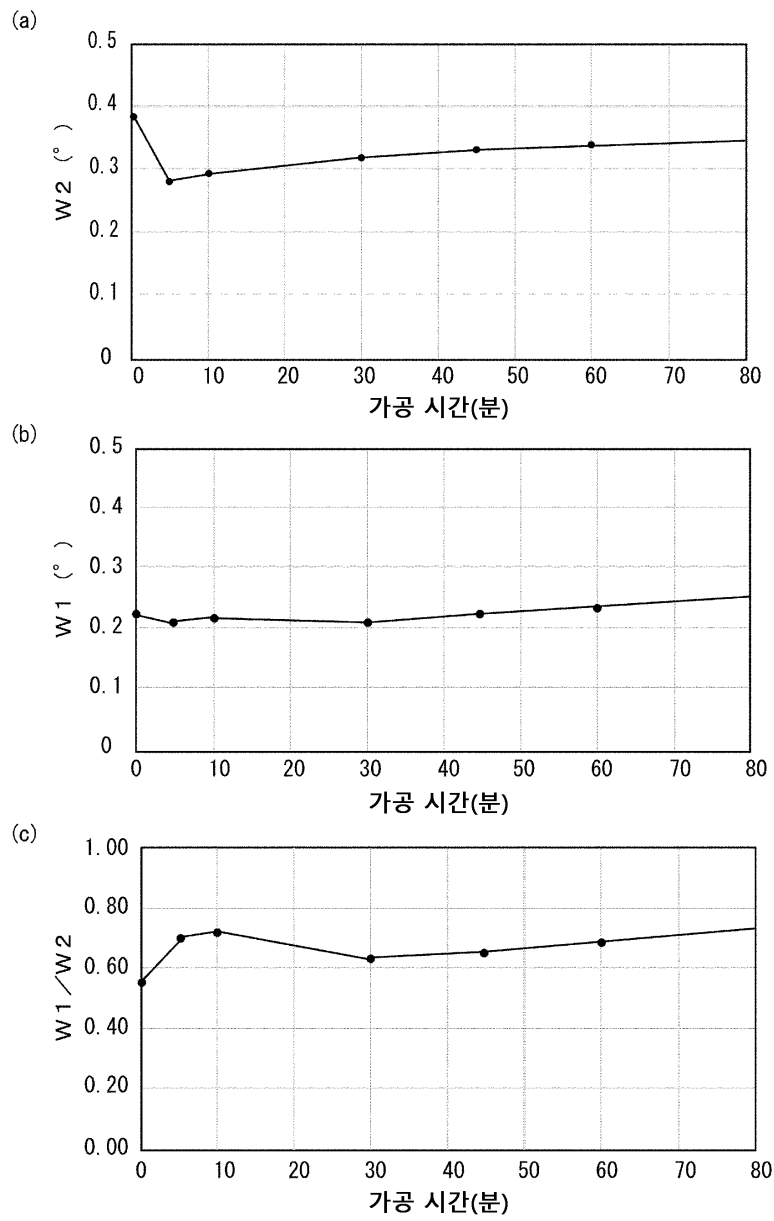
(a)



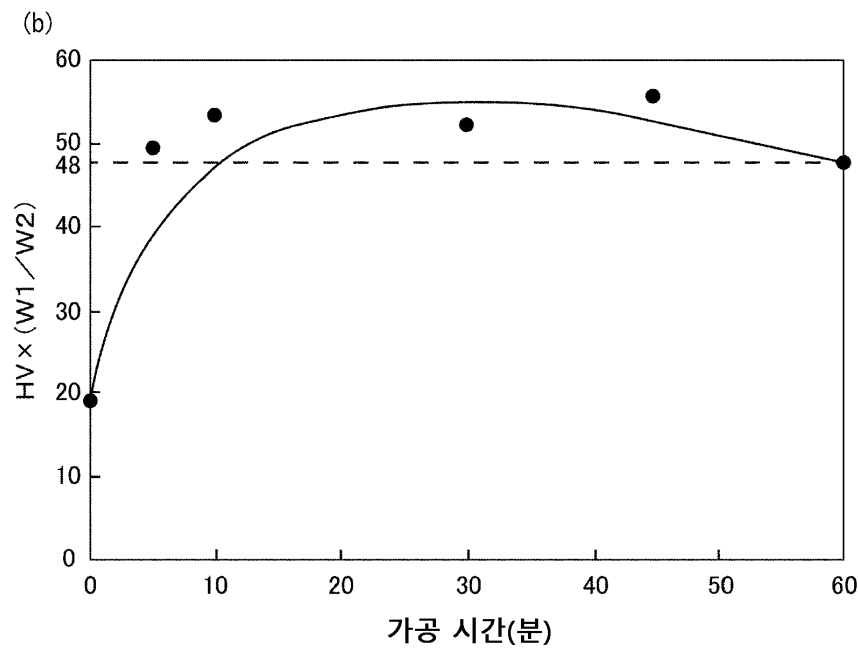
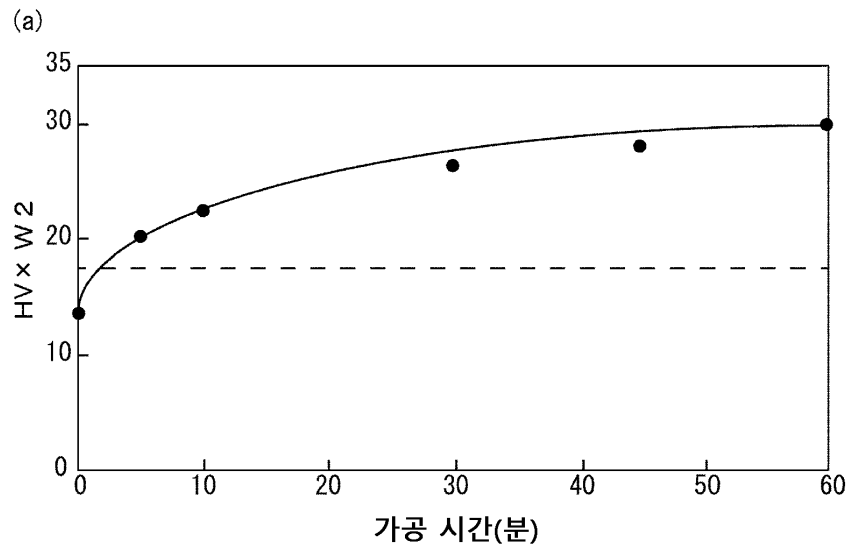
(b)



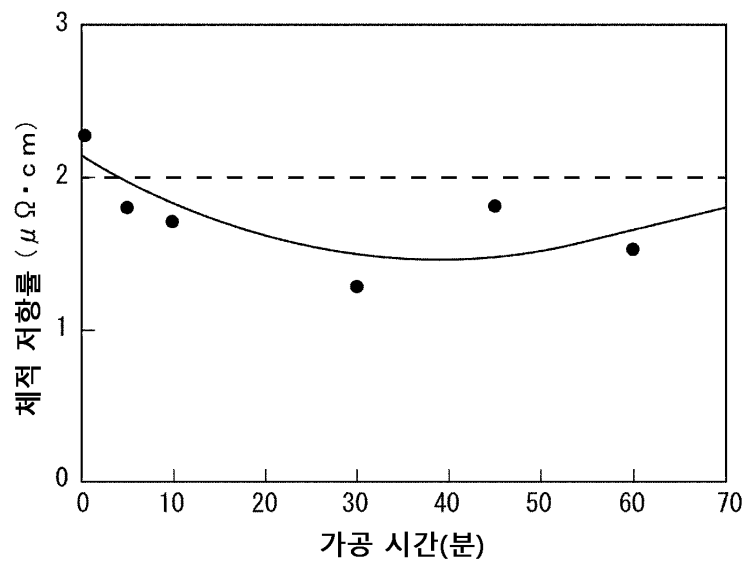
도면5



도면6

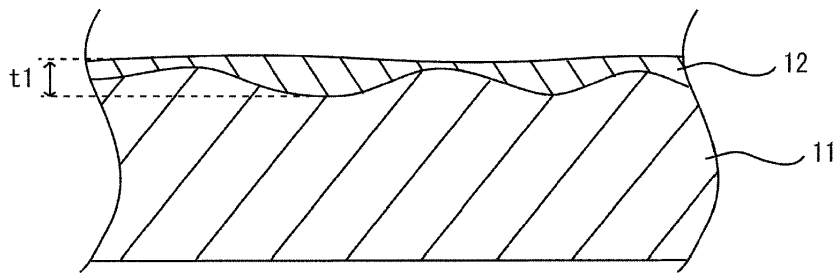


도면7

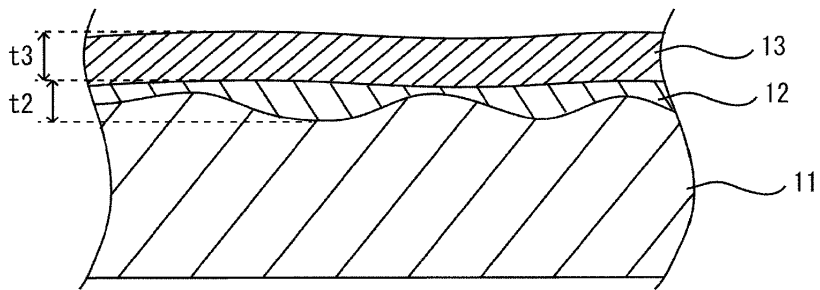


도면8

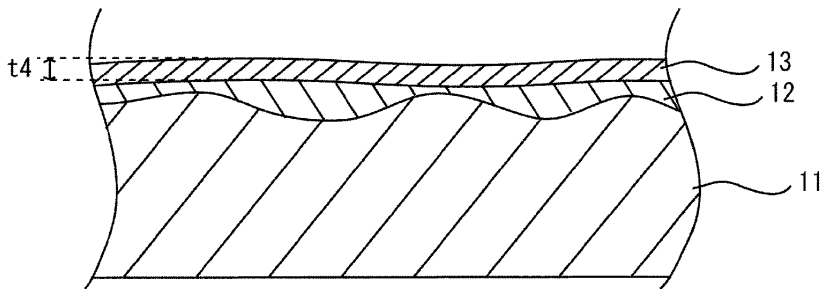
(a)



(b)

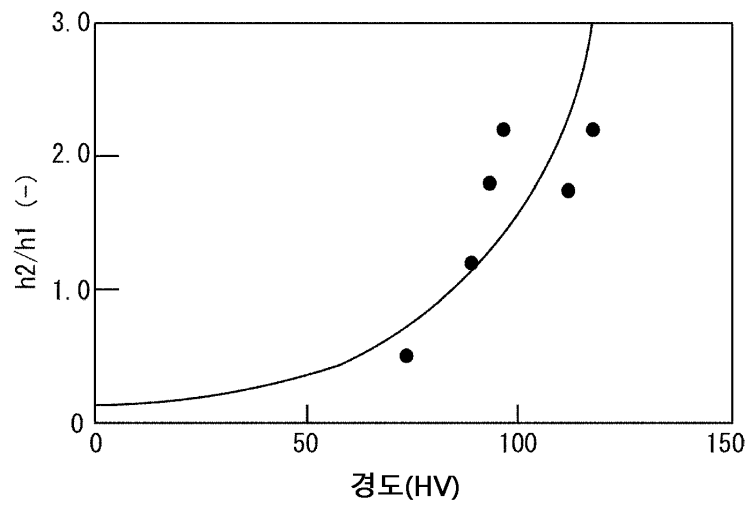


(c)

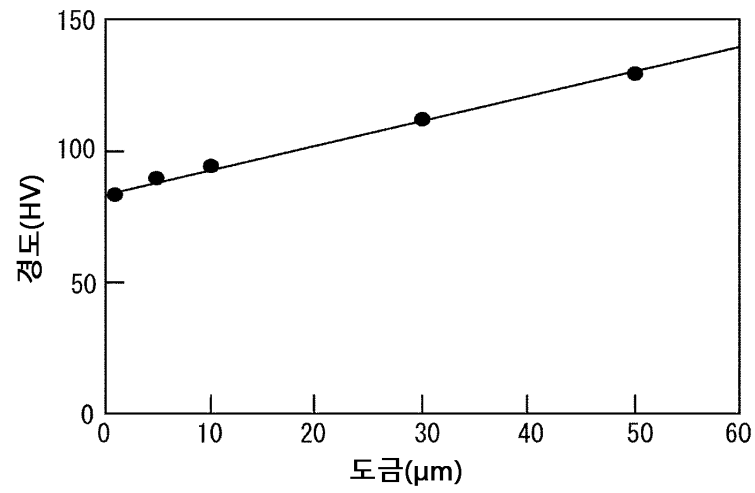


도면9

(a)

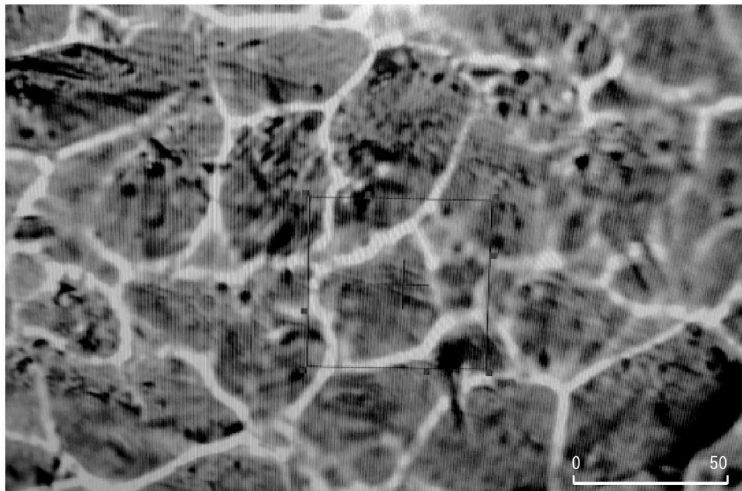


(b)

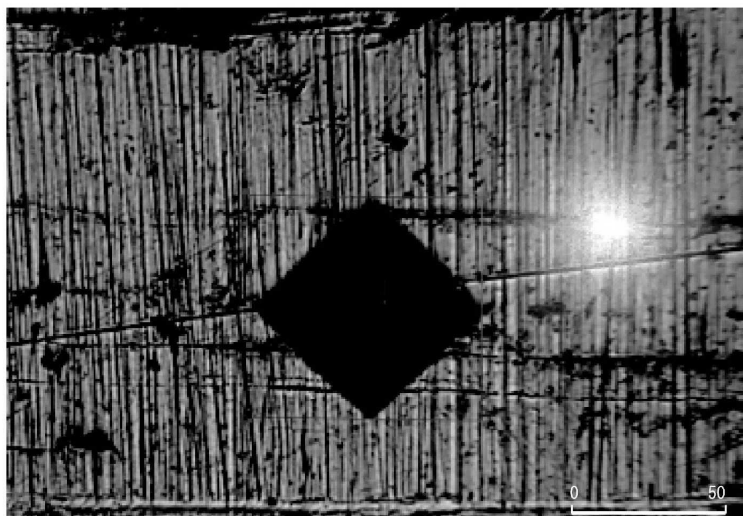


도면10

(a)



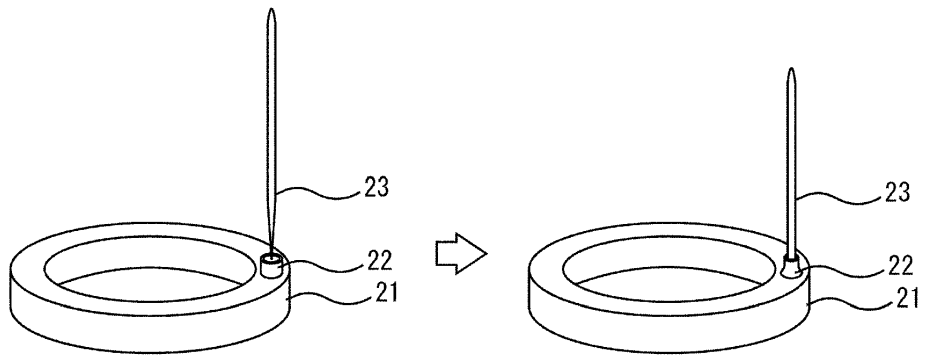
(b)



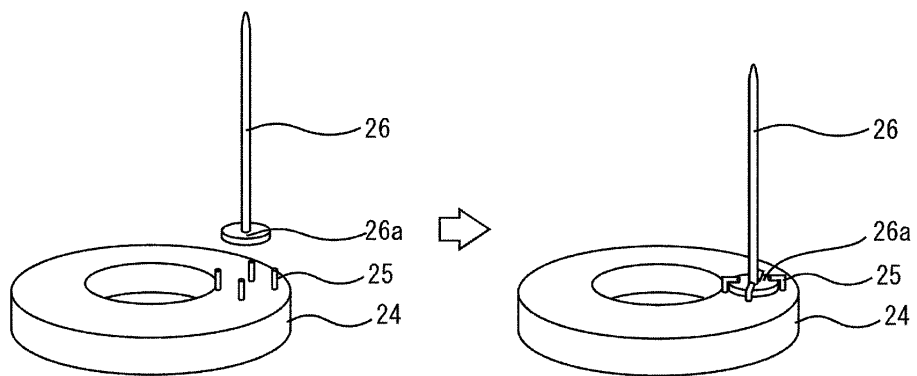


도면11

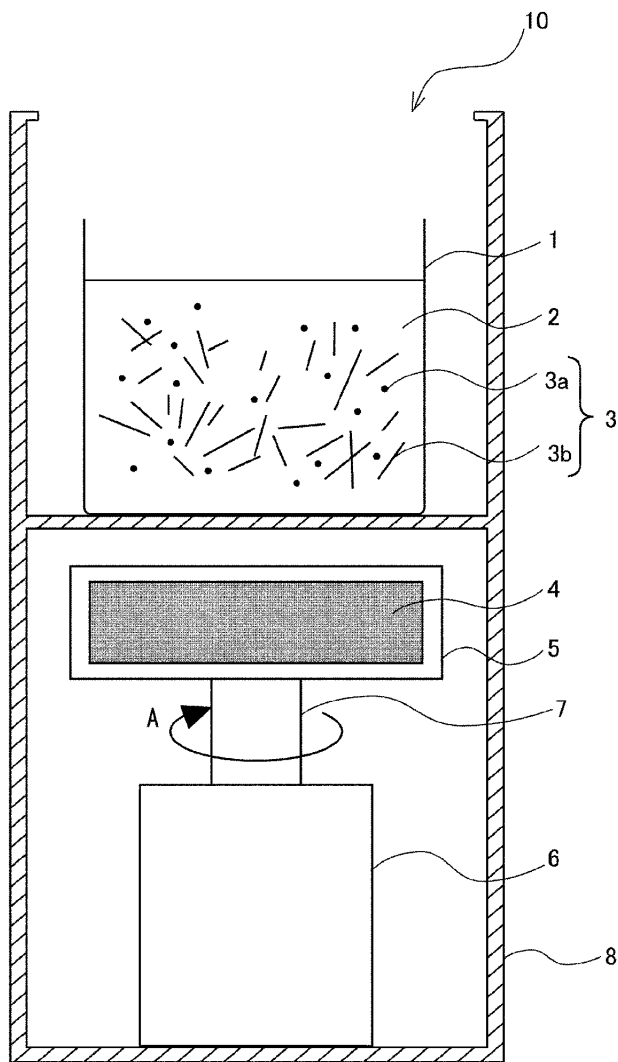
(a)



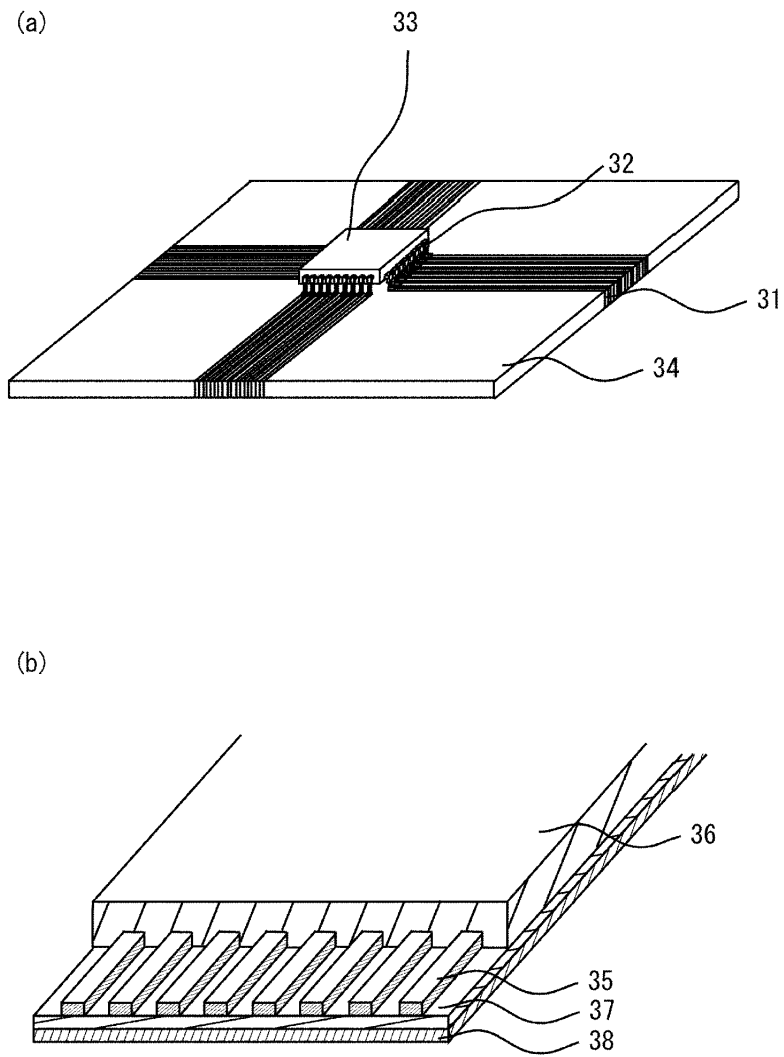
(b)



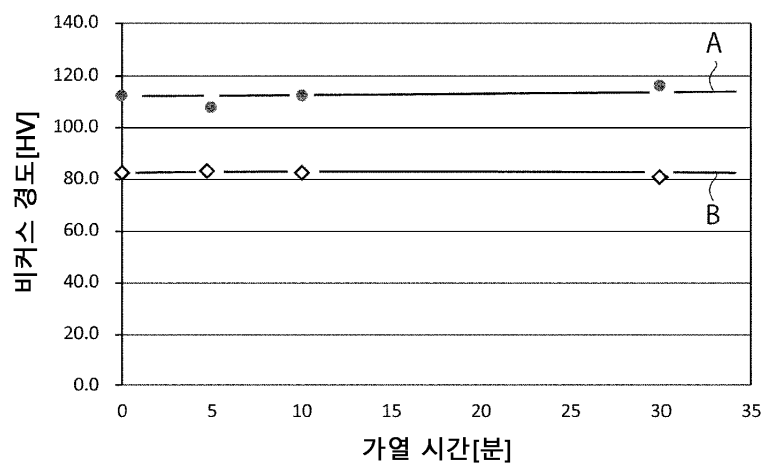
도면12



도면13



도면14



도면15

