

# 低品位金合金の耐食性に関する研究

望月陽介・宮川和博・有泉直子・柴田正実<sup>※1</sup>

## Study on Corrosion Resistance of Low-Grade Gold Alloys.

Yosuke MOCHIZUKI, Kazuhiro MIYAGAWA, Naoko ARIIZUMI and Masami SHIBATA<sup>※1</sup>

### 要 約

低品位金合金は、化学的に安定な Au の含有量が低いため、その耐食性が問題となっている。本研究では、K10 の耐食性について検討するため、異なる組成の K10 について人工汗溶液と硫化ナトリウム溶液を用いた耐食性試験を行い、腐食による表面の変色と引張強度の変化について比較した。いずれの K10 も人工汗溶液において 1 ヶ月経過後も表面は変色しなかったが、硫化ナトリウムにおいてはいずれの K10 も 5 時間で表面が変色した。一方、引張強度は、硫化ナトリウム溶液を用いた場合はいずれの K10 においても変化は生じなかったが、人工汗溶液を用いた場合は Zn 含有量の多い K10 において強度の低下が生じた。硫化ナトリウム溶液による腐食は表面のみの硫化反応であり、強度には影響しないが、人工汗溶液による腐食は、表面の変色を生じることはないが、合金組成によっては細い線材の強度低下を引き起こすことが判明した。

### 1. 緒 言

近年、貴金属装身具は地金価格の高騰により、従来よりも貴金属含有量の低い合金を使用した製品が増加している。金合金においては、以前は 18 カラット金合金 (K18, Au : 75%) 以上がほとんどであったが、現在では 10 カラット金合金 (K10, Au : 41.7%) といった金の割合の少ない金合金を使用した製品が増加している。それらの低品位金合金は、化学的に安定な金以外の金属の含有量が多いため、従来の K18 に比べて耐食性が低く、腐食による表面の変色が生じやすい。また、近年の貴金属装身具は繊細な形状 (デザイン) が好まれている点、製品重量が抑えられる点から、細い線材を利用した製品も多く、腐食によって強度が低下し、線材が切れやすくなるという問題も生じている。

そこで、本研究では異なる組成の低品位金合金について、人工汗溶液および硫化ナトリウム溶液を用いて耐食性試験を行い、表面の変色や強度変化について比較し、それらの原因について検討した。

### 2. 実験方法

#### 2-1 試料

本研究では 7 種類の異なる組成の K10 を使用した。異なる色調の K10 として実際の製品に使用されている地金を 3 種類 (イエローゴールド (YG), ピンクゴールド (PG), ホワイトゴールド (WG))、亜鉛

(Zn) 含有量を変化させた K10 の Au-Ag-Cu-Zn 合金を 4 種類 (Zn0, Zn3, Zn6, Zn9) 使用した。それぞれの地金をエネルギー分散型蛍光エックス線分析装置で分析した組成値を表 1 に示す。

各地金は、15×15mm の圧延 (鋳造) 板および φ 0.2mm の線材に加工した。

表 1 各合金の組成

	Au	Ag	Cu	Zn
YG	44	9	42	5
PG	42	11	47	-
WG	43	46	11	-
Zn0	42	12	46	-
Zn3	43	11	43	3
Zn6	44	10	40	6
Zn9	45	9	37	9

#### 2-2 耐食性試験

試験液として、人工汗溶液および硫化ナトリウム溶液を用いた。人工汗溶液は JISB7001, 硫化ナトリウム溶液は JIS に準じた試験液 (表 2) を使用した。

##### 2-2-1 板材の変色

15×15 mm の板材を図 1(a)のように 50 mL の試験液に全浸漬し、室温で保管した。一定時間ごとに試料を容器から取り出し、水洗した後、目視観察および紫外可視

※1 国立大学法人山梨大学

分光光度計による色差測定を行った。色差測定では  $L^*a^*b^*$  表色系を用いて数値化し、浸漬前の値に対する  $\Delta E$  を求めた。  $L^*$  は明度を示し、  $a^*$ 、  $b^*$  は色相を示す。  $a^*$  の正方向が赤、負方向が緑、  $b^*$  の正方向が黄色、負方向が青を示す。  $\Delta E$  は以下の式で求められる。

$$\Delta E = ((\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2)^{0.5}$$

表2 試験液組成

人工汗溶液 (JISB7001)	
塩化ナトリウム	: 20 g / L
塩化アンモニウム	: 17.5 g / L
尿素	: 5 g / L
酢酸	: 2.5 g / L
乳酸	: 15 g / L
水酸化ナトリウム	: pH 4.7 に調整
硫酸ナトリウム溶液 (JIST6002)	
硫化ナトリウム九水和物	: 3.1 g / L

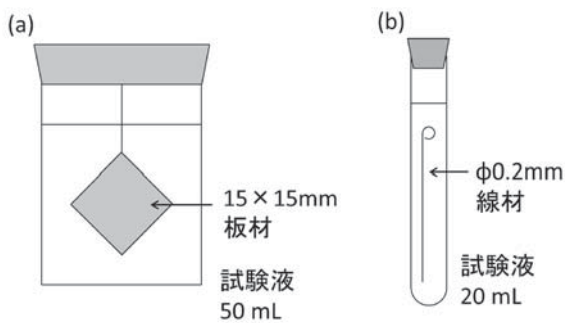


図1 耐食性試験方法

### 2-2-2 線材の強度変化

$\phi 0.2$  mm の線材をそれぞれ3本ずつ図1(b)のように20 mL の試験液および純水に全浸漬し、24°Cの水浴中で保管した。一定時間ごとに試料を取り出し、水洗した後、油圧式万能材料試験機を用い、引張強度を測定した。試験速度は10 mm/minとした。引張試験による破断面について電子顕微鏡を用いて観察した。

## 3. 結果

### 3-1 耐食性試験 (変色)

各合金の板材を各試験液に全浸漬し、一定時間ごとに色差測定をした結果を図2に示す。

人工汗溶液に全浸漬した場合、WGは他の合金に比べ僅かに  $\Delta E$  の値が大きいものの、いずれの合金においても33日間経過後も  $\Delta E$  は5以下であり、目視において変色は確認できなかった。

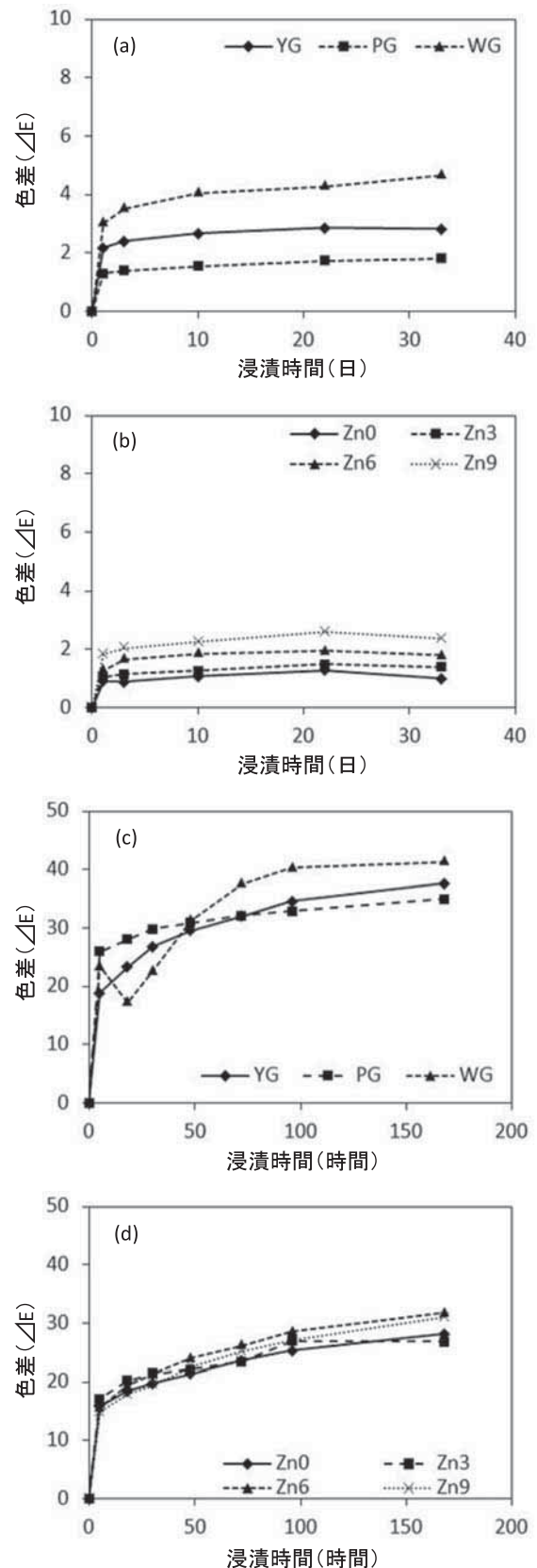


図2 各試験液に浸漬した金合金板の色差測定

- (a) 人工汗溶液 ; YG, PG, WG
- (b) 人工汗溶液 ; Zn0, Zn3, Zn6, Zn9
- (c) 硫化ナトリウム溶液 ; YG, PG, WG
- (d) 硫化ナトリウム溶液 ; Zn0, Zn3, Zn6, Zn9

一方、硫化ナトリウム溶液に全浸漬した場合、いずれの金合金においても5時間以内に表面が急激に変色し、その後徐々に変色が進行していく結果となった。

試験には鋳造板および圧延板を用いて行ったが、有意な差は現れなかった。

### 3-2 耐食性試験 (強度変化)

各合金の線材を各試験液および純水に浸漬し、一定時間ごとに引張強度を測定した結果を図3に示す。3本の測定結果のうち中央値を棒グラフとし、他の2本の結果を誤差として示した。YG, PG, WG, Zn0, Zn3 においてはいずれの試験液においても強度の変化は現れなかった。Zn6 では硫化ナトリウム溶液および水を用いた場合、強度変化は見られなかったが、人工汗溶液を用いた場合、7日間経過後で引張強度が約1/3まで低下した。Zn9 では硫化ナトリウム溶液および水を用いた場合、強度変化は見られなかったが、人工汗溶液を用いた場合、32日間経過後で3本中2本の引張強度が低下した。

人工汗溶液によって引張強度の低下を生じたZn6について、浸漬前および人工汗溶液、硫化ナトリウム溶液に32日間浸漬した試料について、引張試験による破断面の電子像を図4に示す。また、引張強度に変化が現れなかった試料として、人工汗溶液に32日間浸漬した試料の破断面の電子像を図4(d)に示す。浸漬前のZn6の破断面(図4(a))は引張試験によって試料が伸びた後に破断していることが確認できる。強度低下が現れなかった硫化ナトリウムに浸漬した試料についても同等の破断面(図4(c))が得られた。一方、人工汗溶液に浸漬した試料の破断面(図4(b))はブロック状の破断面が観測され、脆性破壊となっていることが判明した。同様に強度低下が生じた人工汗溶液に32日間浸漬したZn9においても同様の破断面が観測された。また、強度低下を生じなかった他の金合金は図4(d)のように十分に伸び、小さな破断面となっていた。

## 4. 考察

人工汗溶液にK10を浸漬した結果、1ヶ月経過後も目で判断できる変色は確認できなかった。銀合金においては数日で塩化銀を形成し、変色してしまうが、40%以上Auを含むことで、それらの反応が抑制されていると考えられる。硫化ナトリウム溶液にK10を浸漬した結果では、変化する色相などの変色の進み方は異なるものの金属組成に関係なくいずれの合金も同程度の変色を示した。硫化ナトリウム溶液による表面の硫化反応はAg, Cuの両方で生じていると考えられる。

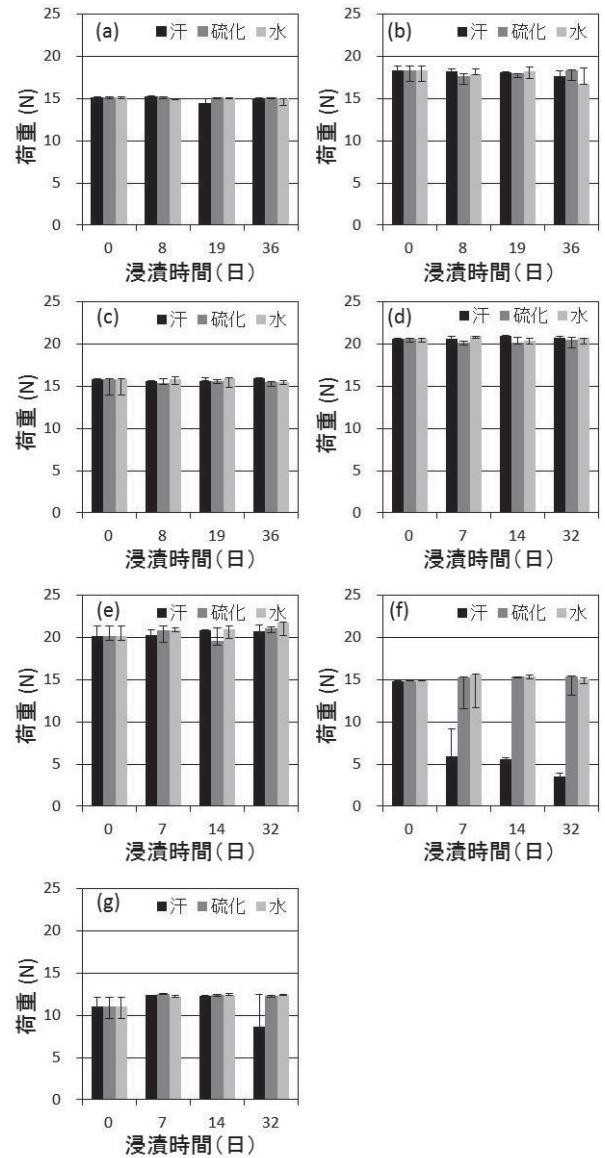


図3 各試験液に浸漬した金合金線の引張強度  
(a) YG, (b) PG, (c) WG, (d) Zn0, (e) Zn3, (f) Zn6, (g) Zn9

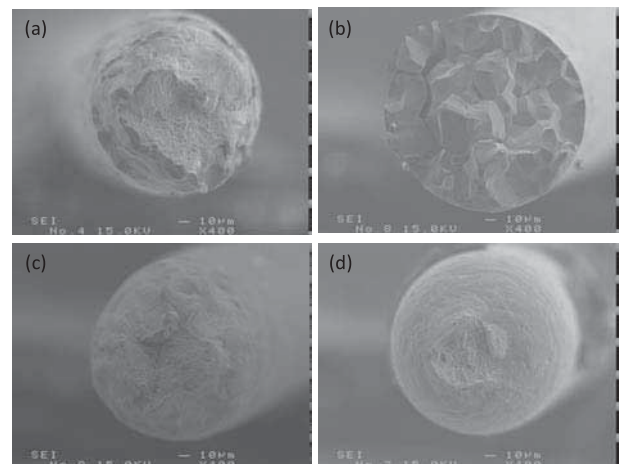


図4 引張試験による破断面の電子像  
(a) Zn6 ; 浸漬前, (b) Zn6 ; 人工汗試験液に32日間, (c) Zn6 ; 硫化ナトリウム溶液に32日間, (d) Zn0 ; 人工汗試験液に32日間

腐食による強度変化について検討した結果、人工汗溶液を用い、Zn 含有量の多い金合金のみ強度低下が生じることが判明した。硫化ナトリウム溶液を用いた場合、板材での変色試験と同様に表面の変色は数時間で生じたが、引張強度への影響はなかった。硫化反応は表面のみで生じていると考えられる。一方、人工汗溶液は酸性溶液であるため、Zn や Cu を溶解し、強度低下が生じたと考えられる。Cu-Zn 合金である真鍮では、脱亜鉛腐食が生じることが知られており<sup>1)</sup>、金合金においても同様の現象が生じたと考えられる。しかしながら、本研究の YG も Zn6 と近い合金組成であるにも係わらず、引張強度の低下は生じなかった。つまり、強度低下を生じるには金属組成以外の要因もあり、更なる検討が必要である。

## 5. 結 言

異なる組成の K10 について、人工汗溶液と硫化ナトリウム溶液に対する耐食性試験を行った。

人工汗溶液を用いた場合、K10 は合金組成に関係なく 1 ヶ月経過後も目視で判断できる変色は生じないことが判明した。また、 $\phi 0.2$  mm の線材では、Zn を多く含む合金組成において引張強度の低下が生じる傾向があることが判明した。強度低下の原因を解明するため、更なる検討が必要である。

硫化ナトリウム溶液を用いた場合、いずれの金合金も 5 時間で既に変色を生じていた。しかしながら、 $\phi 0.2$  mm の線材において引張強度の低下は生じず、表面のみの反応であることが判明した。

## 参考文献

1) 藤木 榮：金属材料・部品の損傷および破損原因と対策，日刊工業新聞社，P.240 (2011)