

高純度貴金属素材の宝飾品への適応条件に関する研究

上野 正雄・中山 信一・早川 利喜・斉藤 修

Research on Suitable Conditions in Casting and Manufacturing Jewelry in Highly Pure Gold

Masao UENO, Sin-ichi NAKAYAMA, Tosiki HAYAKAWA and Osamu SAITOU

要 約

近年、大手貴金属素材メーカーから宝飾用の高純度貴金属素材が販売されているが、企業の生産現場において、繰り返し铸造やろう付け加工などの再加工を行う際の強度低下が問題となっている。また、熱的加工における物理的性質の変化なども十分解明されていない。そこで、市販の高純度金素材について、繰り返し铸造における成分組成の変化や硬さ、また铸造後のバレル研磨加工と硬さとの関係を調べた。この結果、铸造を重ねる度に硬度が下がり、特に3回以上繰り返し铸造すると硬度が急激に低下し、バレル加工を行っても十分な硬さが得られず強度上問題があることが分かった。また、通常、純金の铸造では現れないスラッグが押し湯部分に発生し、このスラッグからはSiとAlの酸化物が検出されたことから、これらの元素が硬化材として添加されているものと推察され、铸造によってこれらの成分が優先的に酸化分離されて硬度が低下するものと考えられる。従って、繰り返し铸造後の強度を保つためには、硬化材の酸化防止や添加方法が今後の課題である。

1. 緒 言

従来、高純度の貴金属素材は、硬度や強度等の面から、装身具製品への適用が困難とされていた。こうした中で、数年前より実用可能な強度を持つとされる高純度な金、プラチナ素材が市販されはじめている。

しかし、企業の生産現場においては、繰り返し铸造後における強度や硬度の低下が大きな問題となっており、実用化の妨げとなっている。

そこで、市販の高純度金素材について、繰り返し铸造実験を行い、成分分析や硬度測定を行い、軟化の原因を調べるとともに、バレル加工の加工硬化についても検討したので報告する。

2. 実験装置及び実験方法

2-1 実験装置及び貴金属素材

実験に使用した機器類を次に示す。

- 1) 真空ワックスインジェクション
- 2) 電気炉
- 3) 真空吸引加圧铸造機
- 4) 高速遠心流動バレル
- 5) 磁気バレル
- 6) 電子天秤
- 7) 微小硬度計
- 8) X線マイクロアナライザー

写真1は実験に使用した安井インターテック(株)製(KT15F)真空吸引加圧铸造機である。

機械仕様を表1に、铸造条件を表2示す。



写真1 真空吸引加圧铸造機

表1 铸造機仕様

電源	三相200V
最大使用電力	6.5KVA
発信出力	最大4.5KW
発信周波数	約60KHz
本体重量	220kg
フラスコサイズ	200×100mm φ
本体寸法	750w×650D×1,030 Hmm

表2 鋳造条件

鋳 型	製品の種類	リング 4本ツリー
	混水比	40%
	ワックス鋳込み	真空脱泡
	焼成方法 温度 時間	200℃ 400℃ 800℃ 50分 50分 90分 60分

地 金	金種	硬化高純度金
	鋳造前の重量	62 g
鋳造条件	鋳型の温度	800℃
	鋳造温度	1180℃
	鋳造モード	立ち上がり2回目
	加圧モード	真空加圧
	ガスの種類	窒素
	ガス注入圧	500mm/Hg
	加圧圧力	2気圧
	設定温度1/2	1180/950℃

2-1 実験方法

真空ワックスインジェクション装置でワックスリングを作成し、写真2に示すワックスツリーを組み、実験試料として用いた。

鋳型の作成は埋没材の混水比を40%とし、3分間攪拌し、2分間真空脱泡した。ワックスツリーを埋没して再び3分間二次脱泡を行って、24時間自然乾燥した。次に電気炉により、約3時間かけて800℃まで上昇させ、一時間保持して脱ワックスし焼成した。

鋳造は真空吸引加圧鋳造機により窒素雰囲気中で繰り返し鋳造を行った。鋳込み完了後、20分間自然放冷して水道水(20℃)で急冷した。

地金は市販されているT社製硬化高純度金素材を使用した。鋳造後は、素材の硬度変化、成分変化及びバレル加工による硬化度について、微小硬度計・EPMAを用いて測定・分析した。



写真2 鋳造に使用したワックスツリー

3. 実験結果及び考察

3-1 鋳造における湯流れ及び鋳肌

鋳造物が単純な形状で、しかもワックスツリーの数が少ないこともあるが、湯流れ及び鋳肌の状態は極めて良好であった。

予備実験において、鋳型焼成温度700℃、鋳込み温度1180℃で鋳造した結果、リングの付け根と押し湯の中心部分に、亀裂及び鋳肌の表面に無数の球状突起が発生した。

本実験では焼成温度を800℃で鋳造したところ、亀裂及び鋳肌の荒れは認められなかったため、鋳型と湯の温度差が大きいことも欠陥発生の要因の一つと考えられる。また、鋳肌表面の球状突起については、ワックスツリーのろう型に気泡が残っていたものと判断した。

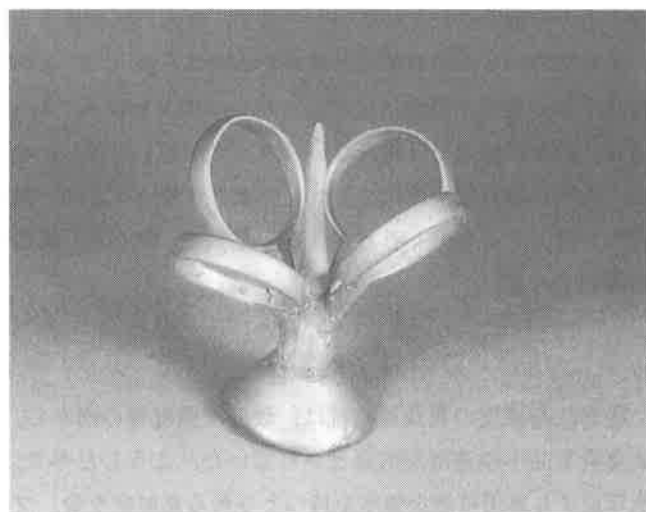


写真3 鋳造実験した指輪

3-2 鋳造による高純度金素材の成分の変化

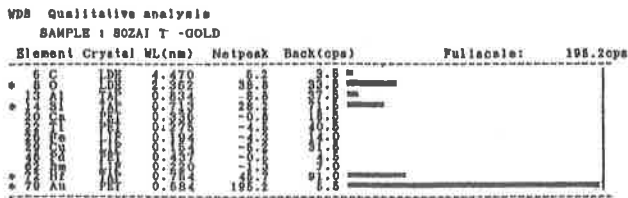
硬化高純度金素材は、図1に示すように測定位置によって分析結果が異なり、微量に添加されていると思われる硬化元素は特定できなかった。しかし2回目以降の鋳造時、押し湯の最後の部分にスラッグ(写真4)が発生したため、これを分析した結果、図2に示すSiの酸化物が検出された。また、試料の位置によっては、Al, Sm, Ca, Hfなども検出された。

市販されている純金素材について同様な実験を試みたが、スラッグの発生は見られなかったため、押し湯部の分析を行ったが、Si, Al元素等の存在は確認できなかった。

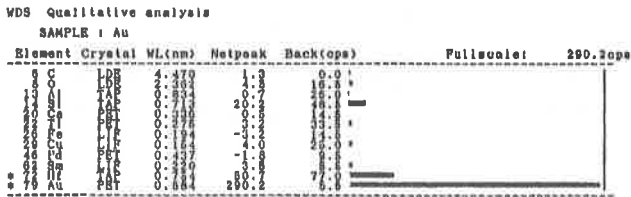
鋳造時に、これらの元素が混入することは考えられないことから、硬化純金素材の硬化材としてSiが主に用いられているものと推察される。Sm, Cu及びCa元素等については、測定位置によっては不検出のものもあり、添加されたものか、元の金素材の不純物であるかの特定は現段階では困難である。従って、これらの元素が優先的に酸化されて酸化物のかたちでスラッグとして析出したものと考えられ

る。繰り返し铸造により素材の純度が更に高くなり、回を重ねる度に、铸造物の硬度が低くなる事が理解できる。

Hf元素については、純金素材、硬化高純度素材及び铸造物などのほとんどの試料で検出されることから、硬化元素には関係の無い不純物であると考えられる。



硬化高純度金素材 (T社) 測定場所 A



純金素材

測定場所	検出された元素
硬化純金 A	O Si Hf Au
〃 B	Hf Au
純金素材	Hf Au

図1 硬化高純度素材、純金素材のEPMA分析結果

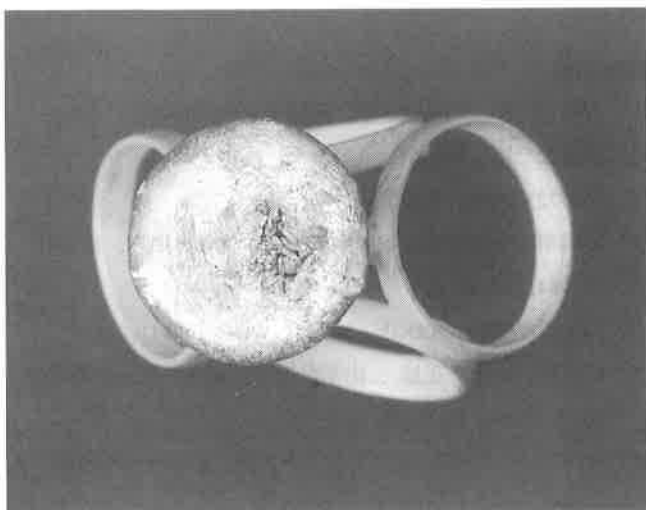


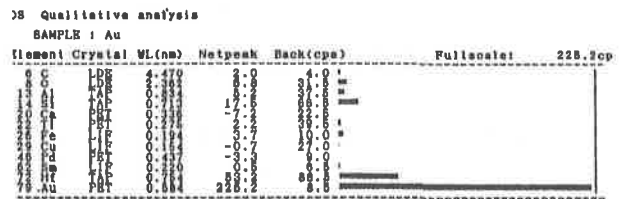
写真4 繰り返し铸造時に発生したスラッグ



铸造2 回目のスラッグ

铸造時スラッグ	検出された元素
铸造2回目	O Al Si Ca Sm Au
铸造4回目	O Al Si Ca Sm Hf Au

図2 硬化高純度金(T社)铸造時スラッグのEPMAでの分析結果



試料の種類	検出された元素
純金铸造押し湯	Hf Au

図3 純金铸造後の押し湯部の分析結果

3-3 繰り返し铸造による硬度変化

硬化高純度金素材の繰り返し铸造後の硬度の変化を図4に示す。3回目の铸造から硬度が急に減少していることが分かる。これは、前記した、2回目の铸造から押し湯部分にスラッグの発生があり、この時点から硬化元素の分離が始まり、3回目の铸造でほぼ完全に分離して、铸造指輪の硬度が下がったものと考えられる。

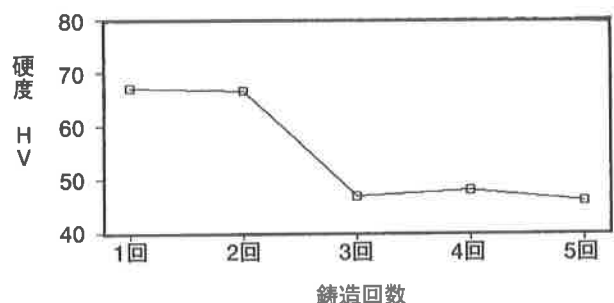


図4 繰り返し铸造後の硬度変化

3-4 磁気バレル加工の硬度変化

硬化高純度金素材で铸造した指輪の、磁気バレル加工における外周面の硬度変化の測定結果を図5に示す。ステンレス変形球による磁気バレル研磨で硬化する量は20~30Hvが限度で、硬度変化は铸造物のふき上がり時の硬度にほぼ比例している。

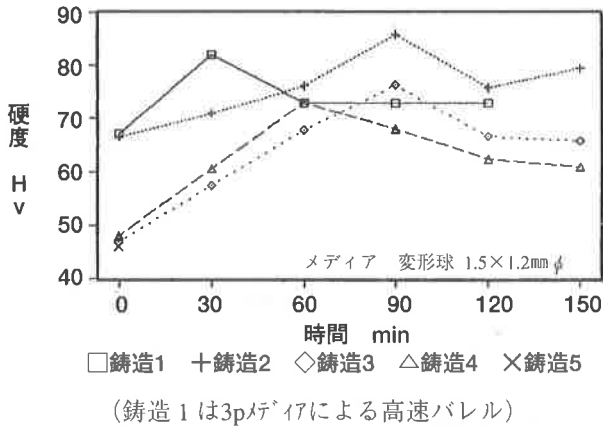


図5 铸造物の磁気バレルでの加工硬化度

一方、高速流動バレルで加工した指輪の断面を、内側から0.1mmピッチで硬度を測定した結果を表3に示す。

この結果、外側の硬度が50%程上昇するのに対して、内側の硬度は14%程度の上昇に留まった。

バレル研磨での加工硬化物はシェル構造を示すと言われているが、研磨石の仕事量の差が硬度に影響していることは明らかである。磁気バレルと高速流動回転バレルでは、加工メカニズムが異なるため、効果をあげるには、双方を併用する方法も考えられる。

いづれにしても、硬化高純度金素材を装身具へ適用するにあたり、バレル加工により硬度を高めて製品化する方法では、形状が限られるため、装身具のデザイン的な制約を受けざるを得ない。

表3 バレル加工後の指輪断面の硬度

測定箇所 内側からの 距離 (mm)	硬度 (Hv)	測定箇所 (mm)	硬度 (Hv)	測定箇所 (mm)	硬度 (Hv)
0.1	77.2	0.7	84.3	1.3	89.2
0.2	76.9	0.8	81.5	1.4	85.7
0.3	79.1	0.9	86.1	1.5	96.2
0.4	81.8	1.0	84.3	1.6	86.5
0.5	85.7	1.1	85.7	1.7	102.0
0.6	85.4	1.2	91.1		

3-5 硬化材と考えられるSi, Al元素の影響

5回目の铸造時、高純度金素材にSi粉末(純度99.9%)500ppmを添加して合金化を試みたが、スラッグとして偏析してしまい硬度の上昇が見られなかった。Si粉末を繰り返し铸造した高純度金素材に溶解し、合金化を試みているが、この合金化方法の確立が今後の課題である。

4. 結言

硬化高純度金素材を繰り返し铸造して、素材の物理的変化及び加工硬化についての解析を行い、次のことが明らかとなった。

1. 合金の形では、プラズマ分光分析法でも検出できない微量のSi及びAlが铸造時スラッグとして偏析してくるから、これらの元素が硬化材として添加されているものと推察される。
2. 铸造物は、磁気バレル研磨によって20~30Hv程度の硬度の上昇が可能であることが明らかとなった。しかし、3回目以降の铸造物は最大Hv70程度までしか加工硬化しないため、现阶段では繰り返し铸造は2回までが限度と考えられる。
3. 铸造物をバレル研磨で硬化させ製品化する现阶段の方法では、研磨石の仕事量が多い部分のみ硬化が進むため、製品のデザイン面に制約を受けざるを得ない。
4. 繰り返し铸造する場合、Si及びAl等を加えることによって、硬度を維持できることが可能と考えられるが、添加量、添加方法及びその合金の物性及び铸造環境の詳細な検討が今後の課題と考える。

なお本実験にご協力頂いたワールドゴールドカウンシル、铸造機メーカーの安井インターテック(株)、更に(株)イマムラ工芸に心から感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 長谷川二郎：歯科铸造学，医歯薬出版（1970）
- 2) 濱住松二郎：非鉄金属及び合金，内田老鶴圃新社（1972）P201~222
- 3) 尾崎萃・中原勝儼他：貴金属元素の化学と応用，講談社（1984）P481~497
- 4) GOLD TECHNOLOGY NO.14, WGC (1994)
- 5) 中山信一，上野正雄：山梨県工業技術センター研究報告 No.8 (1994) P21~25
- 6) WGCテクノロジーセミナーテキスト (THゴールド999) (1995)
- 7) 中山信一，上野正雄：山梨県工業技術センター研究報告 No.9 (1995) P17~21