

貴金属装身具のロストワックス精密鑄造条件についての研究 (第3報)

— プラチナ素材におけるワックス石留め鑄造 —

中山 信一・上野 正雄・早川 利喜

Study on Investment Casting of Noble Metals (3rd Report)

— Wax Gemstone setting in a Pratinum Material —

Shin-ichi NAKAYAMA, Masao UENO and Toshiki HAYAKAWA

要 約

ワックス石留め鑄造法は、貴金属装身具製品の簡便な製造方法として知られているが、高融点素材であるプラチナでは宝石への割れや変質が生じ易いため実用化に至っていない。しかし、金素材によるワックス石留め鑄造に関する研究結果³⁾から、宝石の割れや変質防止には、埋没材の脱蠟・焼成工程の低温化及び鑄造温度に適した宝石への被覆剤が大きな効果を与えることが確認されている。

そこで、プラチナ素材 (Pt900) を対象に低温での脱蠟に適した蠟材の開発と鑄造時の高温から宝石を保護するための適正な被覆剤の選定について検討し、ワックス石留め鑄造の可能性について追求した。

この結果、蠟材として従来から用いられているワックス60%と試作したアクリル系ポリマー40%との混合蠟材は、脱蠟・焼成温度を530℃ (従来は約900℃) まで下げることが可能となり、また被覆剤としてはジルコニアが適していることが判明した。これらの成果から、プラチナ素材を用いたワックス石留め鑄造を行ったところ良好な結果が得られた。

1. 緒 言

本県の代表的地場産業である貴金属装身具製品は、比較的小物が多く複雑な自由曲線で形成されている。これらは、多品種少量製品が多いことから一般的にロストワックス精密鑄造法により製造されている。

最近、蠟型原型に耐熱性のある宝石を挿入して鑄型を製作し、鑄造と石留め工程を同時に行う鑄造方式が注目されている。この方式は、手作業による石留め工程の省力化にメリットがあることから、数多くの宝石を用いる製品に適している。しかし、宝石を挿入した蠟型原型は石膏に埋没した後、数時間の脱蠟・焼成と鑄込み工程を経るため、宝石の割れや変色等による不良が生じることが多い。これまで筆者らの金素材に関する研究成果³⁾から、宝石の割れなどを防止するには、低温での脱蠟・焼成や宝石を高温から保護するための被覆剤の使用が有効であることを確認している。一般的には、低温での脱蠟・焼成は埋没材内部壁に炭化物や硫化物の残滓が発生しやすく、これらが鑄造欠陥の要因となる。そこで、従来のワックスに比べて低温での溶解・分解性の優れた蠟材の試作及び宝石を高温から保護する各種被覆剤の適応性について検討を行い、プラチナ素材のワックス石留め鑄造技術の確立を試みた。

2. 実験装置及び実験条件

今回の鑄造実験に用いた貴金属は、プラチナPt900 (Pt90%, Pd10%) 素材を、宝石には、1/50ctのダイヤモンドを使用した。

実験装置は、遠心式精密鑄造装置 (Aurum digital Type-16M) とコンピュータ制御の高温電気炉 (Operuser) を用いた。

プラチナ素材用埋没材は、無結合型埋没材 (A1, A25) を使用し、バインダーと水 (混水比30%) を加えた。攪拌後、混合容器のまま減圧ベルジャー内で振動を与えて一次脱泡を行い、二次脱泡は、直径60mm長さ90mmのステンレス製鑄枠を使用して同様に行った。なお、攪拌及び脱泡は、標準時間と同様に20分間行った。

また、蠟型原型の素材には低温での溶解・分解に優れるポリマーを試作し、これに従来のワックス (以下ワックスと記す) を混合したものをを使用した。

前記ポリマーとワックスの混合比率を変えた蠟型原型を用い、加熱に伴う焼成状況、脱蠟・焼成時における埋没材内部壁の状態について検討を行った。埋没材の脱蠟・焼成工程での昇温は通常 200℃まで 2 時間かけ、その後は毎分 5 ~ 10℃の温度勾配で規定温度に到達させた。また、プラ

チナ素材の溶解・鑄込み温度は、全て1730℃で行った。

さらに、宝石を鑄造時の高温から保護するため、各種被覆剤をダイヤモンド表面に塗布し、鑄造後における宝石の表面状態および被覆剤が宝石およびプラチナ素材に及ぼす影響について検討した。

ワックス、混合原型およびダイヤモンドの表面状態は、ビデオマイクロスコープと非接触表面形状測定機（TOPO-3D）で、硬度はマイクロピッカース硬度計で測定した。さらに、微小部の撮影および分析は、走査型電子顕微鏡およびX線マイクロアナライザーによる高速定性分析を行った。

3. 実験結果および考察

3-1 蠟型原型の特性

3-1-1 ワックスとポリマーの混合原型

これまで、蠟型材としてワックスを用いて実験を行ってきたが、低温での脱蠟・焼成条件においては鑄巣や異物の混入等の鑄造欠陥が多く発生した。このため、低温での溶解・分解性に優れたポリマーを試作するとともに、ゴム型からの離型性、経時に伴う脆さおよび蠟型原型の表面状態について検討した。

試作したポリマー（TX・ST150B）は、低温での熱分解性および蠟型の表面状態が優れている。しかし、ワックスと比較して粘性（粘度50，B型，30rpm，100℃）が高いため、ゴム型からの離型性が劣る。さらに、蠟型成形後、時間経過にともない脆さが増大するため、単体では蠟型原型としては不向きである。

そこで、低温でのワックス石留めに適した蠟型原素材を得ることを目的として、ワックスとポリマーの混合蠟型素材について離型性、時間経過に伴う脆さおよび蠟型の表面粗さについて検討した。特に、蠟型原型取り作業の離型性を確保する中で、低温での熱分解性の向上を図るため、ポリマーの割合をできる限り高めの40，45，50%の3種類とした。

この結果、混合比率が高くなるに従い蠟型原型の表面粗さは向上するが、離型性の悪化および時間経過に伴う脆さが増加することが判明した。しかし、混合比率40%の蠟型素材は、従来から使用しているワックス（100%）と比べて、蠟型原型取りの作業性および時間経過に伴う脆さなどに差異がなく、さらに原型表面も極めて良好なことから3種類の中では最も適正な混合比率であると考えられる。

そこで、この混合素材を使用してリングを制作し、その試料にダイヤモンドを4個装着した。図1は、その一部の拡大写真である。この場合、ダイヤモンドは混合原型の一部を変形させた状態で確実に装着し、以後の鑄造工程においての脱落から防ぐ必要がある。なお、本来は混合原型の

円形部分には全て宝石を挿入することになる。

図2は、この混合原型の表面状態を測定した結果で、43.5nmRyと非常に滑らかな面が得られている。図3は、従来のワックス（100%）の表面状態で440nmRyと混合原型に比べ約10倍の値であった。この測定結果より混合原型を蠟型として鑄造に使用した場合、これが鑄造後のプラチナ素材に転写され、鑄肌にも良い影響を与えることが推察される。



図1 ワックスとポリマーの混合原型

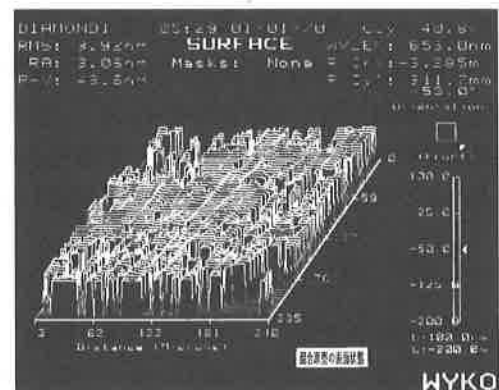


図2 混合原型の表面状態

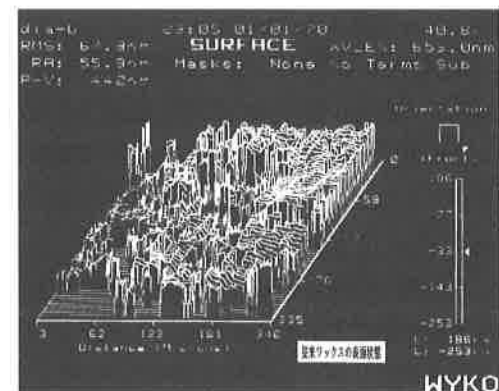


図3 従来ワックスの表面状態

3-1-2 ワックスとポリマーの加熱条件と残滓

本報では宝石の保護を目的として、脱蠟・焼成温度を従来から行われている温度より遥かに低い温度で行っているため、特に埋没材内部壁面の残滓等が懸念される。そこで、蠟型素材が加熱過程においてどのような変化を起こすかを確認するため、次の実験を行った。

試料としてワックス (100%), ポリマー (TX・ST100, 100%), ポリマー (TX・ST150, 100%), ワックス (60%) + ポリマー (TX・ST150B, 40%), ポリマー (TX・ST150B, 100%) の 5 種類を同量るつぽに入れ, これらを耐熱板上に載せて通常行われている埋没材の脱蠟・焼成工程にしたがって加熱経過時間毎の状態を観察した. 表 1 は, 各時間毎のるつぽ内の状態を観察した結果である.

表 1 加熱条件によるワックスとポリマーの残滓

加熱温度 (°C)	加熱経過時間	ワックス 100%	ポリマー ST100 100%	ポリマー ST150 100%	ポリマー ST150B 40% + ワックス 60%	ポリマー ST150B 100%
室温	0	固形	固形	固形	固形	固形
120	1	80% 液状	液状	液状	90% 液状	液状
230	2	液状濁り	透明液状	透明液状	液状濁り	透明液状
530	3	炭化黒色	炭化黒色	炭化黒色	炭化黒色	炭化黒色
530	4	炭化黒色	炭化黒色	炭化黒色	炭化黒色	炭化黒色
530	5	微量残滓	残滓無し	微量残滓	微量残滓	微量残滓
530	6	微量残滓	残滓無し	残滓無し	残滓無し	残滓無し

各試料とも当然ながら昇温とともに固体から液体へと変化し, やがて炭化が進む. しかし, ポリマーはワックスより低温で分解し, 530°C で 2 時間以上保持することにより, 殆ど残滓が消滅している.

一方, ワックスは 530°C で 3 時間保持しても薄茶色の残滓があり, この物質が鑄造時に何らかの影響を及ぼすものと考えられる.

前報では, ポリマーおよびワックス原型を用いて鑄造した製品の表面粗さを比較したが, この残滓が粗さの差異に影響を与える一因とも考えられる.

3-1-3 脱蠟・焼成温度と埋没材内部壁面

貴金属製品をロストワックス精密鑄造法で製造する場合, 蠟型原型を石膏に埋没後, 一定時間加熱して脱蠟・焼成を行うが, この工程で炭化物, 硫化物等が発生し鑄造型埋没材内に残留する. これは, 溶解した蠟が埋没材の粒子の間に毛細管現象で浸み込み, 焼成時に炭化した蠟が燃焼しきれないことで細部の蠟を分解除去できなくする. したがって, 残留物が溶湯の時点でガスなどを発生し, これ

らが鑄肌を荒らす原因と考えられる.

そこで, これらの昇温過程における埋没材の内部壁面状態を観察する目的で, 次の実験を行った.

ここでは, 一般的に使用されているワックス素材 (60%) にポリマー (TX・ST150B, 40%) との混合物によりリングの原型を制作し, 4 本のリングを一つのツリー状にセットした. 次に, 同様なツリーを合計 6 個制作し, プラチナ用埋没材に埋没した. コンピュータ制御の電気炉で常温から 530°C に至るまで 3 時間かけて上昇させ, そこから 1 時間経過毎に 1 試料ずつ取り出し, 埋没材内部壁の観察を行った.

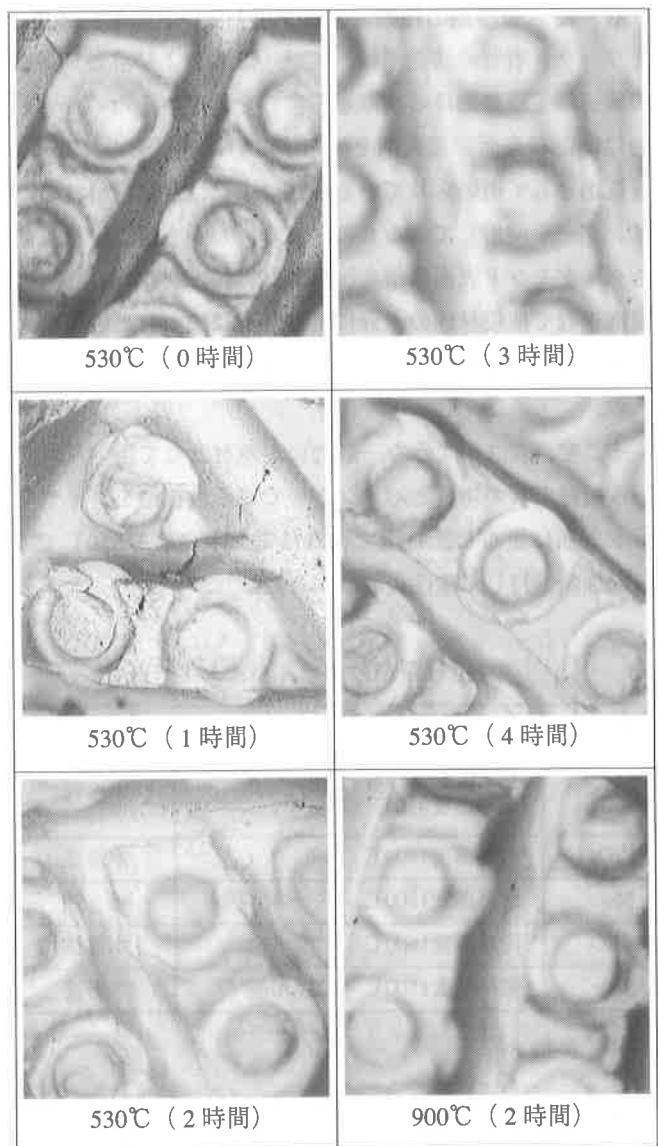


図 4 時間経過と埋没材内部壁の状態

また, 比較のためプラチナ鑄造で一般的に行われている脱蠟・焼成温度 (900°C) についても実験を行った.

図 4 は, 530°C に昇温後, 各時間経過毎の埋没材内部壁の状態を観察した結果である.

530°C まで昇温し瞬時に取り出したものはまだ灰色をし

ており、脱蠟・焼成時のワックスおよびポリマー成分が残存しているものと考えられる。この温度で1時間保持しても殆ど変化が見られなかった。しかし、2時間保持すると原型素材の成分も殆ど焼失し、白色に変化している。3時間保持した試料は白色度がさらに増し、それ以上経過した試料は、900℃で脱蠟・焼成した試料と殆ど差は認められない。これ等の実験結果から、530℃の低い脱蠟・焼成温度においても、2時間以上この温度を保持することにより埋没材内部壁の残滓を減少させることが判明した。さらに、900℃および530℃で2時間脱蠟・焼成した埋没材の硬度を比較したところ殆ど差は認めらず、低温焼成でも強度的に殆ど影響が無いことが確認できた。

3-2 被覆剤の種類によるダイヤモンドの耐熱効果

ワックス石留め鑄造では、脱蠟・焼成および溶融貴金属の鑄込み工程における高温から宝石を保護するため、一般的には宝石表面に被覆剤を塗布する方法が採られている。被覆剤として用いられている種類の中には、水溶性のバインダーを使用しているものがある。しかし、この被覆剤をダイヤモンド表面に塗布後、通常の鑄造工程を経た場合、脱泡工程で埋没材内の水分により宝石に塗布した被覆剤が溶解して、コーティングの効果が損なわれることが考えられる。

そこで、表2のような一般的に耐熱材として用いられている微粉末状の物質とバインダーで成る被覆剤をダイヤモンド表面に塗布し、常温で乾燥後電気炉により530℃で2時間加熱保持して除冷後取り出した。

表2 被覆剤の種類とバインダー

主成分	特 性	バインダー
CBN	粒径0.5~0.7 μm , 耐熱温度950℃(空气中)	水溶性
ZrO ₂	耐熱温度1800℃	水溶性
Mo	耐熱温度1800℃, ペースト状	油性
Al ₂ O ₃	耐熱温度1600℃	水溶性
SiO ₂	耐熱温度1500℃ 粒径10 μm	水溶性

図5は、各種被覆剤による熱処理後のダイヤモンド表面を、500倍で顕微鏡撮影した結果である。

これらの結果から、CBN (Cubic Boron Nitride) は、一部のフィッシャー (クラックより小さな割れ) 部に黒化が現れた。ジルコニアは、全体的に良好な結果が得られた。モリブデンは、フィッシャー部に黒化が現れるとともに表面が荒れていた。酸化アルミニウムは、黒化は少ないが細かな荒れが多く発生していた。酸化珪素は、モリブデンほ

どではないがフィッシャー部の黒化や荒れが多少現れていた。一方無塗布のもの、熱の影響を殆ど受けていなかった。

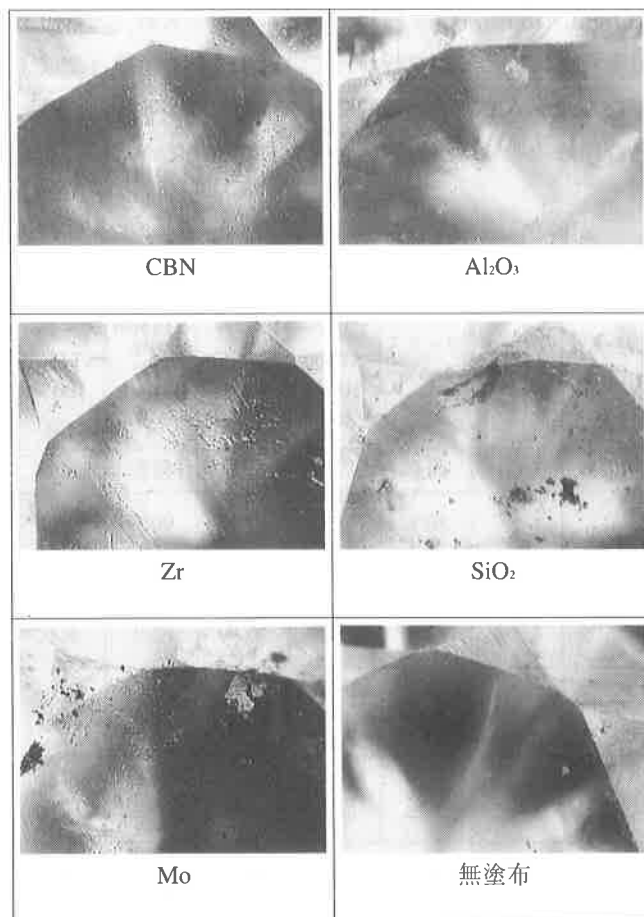


図5 各種被覆剤によるダイヤモンド表面

したがって、ダイヤモンドは540℃の近傍まで熱による影響をほとんど受けないことが確認できた。しかし、フィッシャー等を内包している宝石は、熱ひずみ等によるクラックの進行が考えられるため、加熱前の視認が重要である。

3-3 ワックス石留め鑄造

ワックス石留め鑄造では、脱蠟・焼成および溶融貴金属の高温から宝石を保護することが重要である。

前述で、通常の脱蠟・焼成温度より遙かに低い温度でも鑄造欠陥の発生が少ない混合ポリマーを試作した。また、高温から宝石を保護するために、被覆剤とバインダーの選定および被覆方法について検討してきた。

これまでの実験から、被覆剤としてCBNとジルコニアが特に効果が大きいことが判明したことから、この2種類の被覆剤を用いて次の鑄造実験を行った。

まず、ポリマー (40%) とワックス (60%) の混合原形によりリング6本を制作し、各リングにダイヤモンドを2個ずつ挿入して、それをツリー状にセットした。そのうち、リング4本に挿着したダイヤモンドは、宝石と被覆剤とを

より強固に付着させるため、CBNとジルコニアをそれぞれ塗布し、自然乾燥後350℃で2時間焼成⁶⁾したものを用了。他の2本のリングは、無塗布で鑄造を試みた。なお、埋没材の脱蠟・焼成工程は530℃まで3時間かけて昇温し、その温度で2時間以上保持した。プラチナ素材は1730℃で溶解し鑄込み、各種被覆剤とダイヤモンド表面の影響および鑄肌表面の状態を観察した。

CBNでダイヤモンド表面を被覆し、鑄造後の宝石表面を観察した結果、肉眼では視認が困難であったが50倍で拡大したところ僅か白濁が確認できた。

さらに、鑄造時の高温がダイヤモンド表面に及ぼす影響を詳しく調べるため、鑄造前と鑄造後における宝石のテーブル面の表面粗さを測定した。その結果、鑄造前のダイヤモンドの表面粗さ値は3.04nmRaであったが、鑄造後の表面粗さ値は28.1nmRaと大きな値を示した。

そこで、鑄造後におけるダイヤモンド表面の荒れの原因を追求するため、宝石のテーブル面を電子顕微鏡で観察した。その結果を図6に示す。

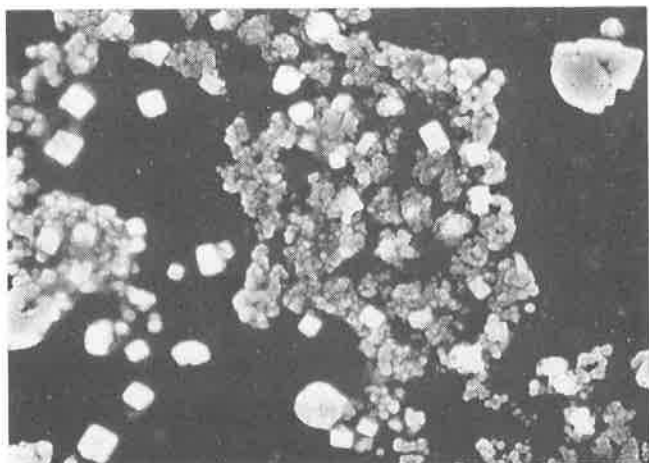


図6 鑄造後のダイヤモンド表面の白濁

図からも明らかなように、ダイヤモンド表面の一部に粒状の物質が確認できた。このようにCBNを被覆剤としたダイヤモンド表面のみに白濁が生じたが、この物質を特定するため、X線マイクロアナライザーによる成分分析を行った。この分析結果から、CBNが950℃以上の温度により大気中の酸素或いはダイヤモンドと反応し、 B_2O_3 または B_4C がダイヤモンド表面に生成したものと判明した。

被覆剤を無塗布の試料については、ダイヤモンドの表面が白く変色するとともにカット面が判別できないほど熱によるダメージを受けていた。

次に、ダイヤモンドの被覆剤としてジルコニアを塗布した宝石表面を観察したところ、熱的影響が殆ど無く鑄造前の宝石表面と殆ど差異は見られなかった。この結果、ジル

コニアは、被覆剤として最も効果が大きいことが判明した。

プラチナ素材の鑄肌については、被覆剤の塗布、無塗布の試料ともに良好の結果が得られた。

しかし、数多くの繰り返し鑄造実験を行うと、埋没材の脱蠟・焼成温度が低いためか、時として湯廻り不良が発生する。これを解決するため、熔融したプラチナ素材に極微量(500PPM)のSiを添加したところ、流動性が促進され、鑄肌面の改善も図られた。また、鑄造後のプラチナ素材の硬度は、通常のものと比較して1.5倍以上に上昇し、さらに加工性も向上した。この結果、プラチナ素材におけるワックス石留め鑄造が可能となった。

4. 結 言

プラチナ素材を用いたワックス石留め鑄造法について検討を行った結果、次のことが明らかとなった。

- (1) ワックス60%とポリマー(TX・ST150B)40%との混合原型は、脱蠟・焼成温度を530℃で2時間以上保持することにより埋没材内部壁に残滓が残らず、鑄造欠陥の発生が低減できる。また、ゴム型との離型性、経時に伴う脆さ、および表面粗さ値ともに、従来のワックスと同等か優れている。
- (2) ダイヤモンドを高温から保護する被覆方法として、ジルコニアを宝石表面に塗布後、350℃で2時間仮焼成することにより、高い効果が期待できる。しかし、CBNを被覆剤とした場合、大気中の酸素或いはダイヤモンドと反応し、 B_2O_3 または B_4C が生成して宝石表面を荒らす原因となる。
- (3) プラチナ素材に極微量のSiを添加することで流動性の促進、鑄肌面の改善および加工性の向上が図られる。

本研究を進めるにあたって、実験に協力頂いた(株)日本触媒、(有)ヒライデならびに斉藤メッキ工業所に厚くお礼申し上げます。

参考文献

- 1) 中島俊他：山梨県工業技術センター研究報告No.6, (1992)
三次元原型・加飾加工技術の開発
- 2) 中山信一：山梨県工業技術センター研究報告 No.8, (1993)
- 3) 中山信一：山梨県工業技術センター研究報告 No.9, (1994)
- 4) 市川龍郎：キャスト製品製作技法の実際と考え方、
宝石と貴金属工芸 吉田キャスト工業(株) (1994)
- 5) 濱住松二郎：非鉄金属および合金、(株)内田老鶴圃新社
(1979) 8
- 6) 耐熱製品カタログ：(株)オーデック