

# 装身具向け貴金属合金の開発に関する研究

宮川 和博<sup>1</sup>・有泉 直子<sup>1</sup>・望月 陽介<sup>1</sup>・鈴木 文晃<sup>1</sup>・阿部 治<sup>2</sup>・布施 嘉裕<sup>3</sup>・古屋 雅章<sup>2</sup>  
(山梨県工業技術センター<sup>1</sup>, 山梨県富士工業技術センター<sup>2</sup>,  
山梨県富士工業技術センター (現 山梨県工業技術センター)<sup>3</sup>)

**要約** 貴金属装身具に適した特性を持ったパラジウム合金の開発を目的として、パラジウム主体の2元合金を作製し、機械的性質等の評価を行った。そのデータを基に、パラジウムの含有量を95%とし、残りの5%に2種類の元素を添加した3元合金を製作し、評価を行った。その結果、従来のパラジウム合金に比べて casting 性も良く、高硬度かつ色相も遜色ない配合のパラジウム合金を開発することができた。

## Research on Development of Precious Metal Alloys for Jewelry

Kazuhiro MIYAGAWA<sup>1</sup>, Naoko ARIIZUMI<sup>1</sup>, Yosuke MOCHIZUKI<sup>1</sup>, Fumiaki SUZUKI<sup>1</sup>,  
Osamu ABE<sup>2</sup>, Yoshihiro FUSE<sup>3</sup>, Masaaki FURUYA<sup>2</sup>  
(Yamanashi Industrial Technology Center<sup>1</sup>, Fuji Industrial Technology Center<sup>2</sup>)

**Abstract** The purpose of the development of palladium alloys with properties suitable for jewelry noble metal to produce a binary alloy of palladium principal, we have evaluated the mechanical properties, such as. Ternary alloys manufactured on the basis of the data, and the palladium content of 95% was added to two different elements of the remaining 5%, we have evaluated. As a result, we were able may castability compared to conventional palladium alloy, palladium alloy to develop a formulation not favorably high hardness and color.

### 1. 緒言

本県を代表する地場産業である研磨宝飾産業は、業界の衰退が著しく業界活性化のために商品開発など新たな取り組みが期待されている。

装飾用の貴金属材料は、銀系合金、金系合金、白金系合金に大別できるが、使用するユーザ側では、希少価値を含む価格的な面、その材料のもつ色彩的な魅力、および機械的な機能・特性、変色などの耐食性、アレルギー性を考慮した商品を選定している。しかし、最近の経済情勢を反映して、価格的に安価であって、品質の良いものを求める傾向が顕著になっている。こうした消費者の意向を考慮して、各企業では貴金属の成分量を少なくして低価格な製品開発を目指す傾向がある。

価格を安くするためには、貴金属成分の配合量を減らすことになり、それにより本来貴金属の持つ耐食性や機能・特性が損なわれ、一定限度を超えた貴金属合金は購入時に問題はないが、長く使用することにより変色などの問題が発生する恐れがあり、ユーザの信頼性低下を招く可能性がある。

このため、5年ほど前から、中国、欧州、北米などではパラジウムジュエリーが流通するようになりパラジウムが宝飾用貴金属素材として定着しつつある。

一方、日本では宝飾材料としては、プラチナやホワイ

トゴールドの割金としての利用がほとんどであり、パラジウムが主体となったジュエリーはほとんど製造されていない。

パラジウムは、自動車用触媒や歯科用材料などに多く使用されている安全性及び耐食性に優れた白金系の貴金属であり、価格的にもプラチナの1/2、金の1/2以下であり、コスト的にも優位な材料である。

しかし、装身具用としてのパラジウム合金は、開発もほとんど行われておらず、現在流通している材料も硬さや色相といった装身具に必要とされる特性が低いため、今後より高品質な材料を開発できる可能性が高い。

そこで本研究では、貴金属装身具に適した特性を持ったパラジウム合金の開発を目的として、様々な元素を添加したパラジウム主体の2元合金および3元合金を試作し、その評価を行った。

### 2. 2元合金の試作実験

#### 2-1 添加元素の検討

パラジウム合金については、ISO9202およびJIS H6309において99.9%、95%、50%の3種類が規定されている。

そのため装身具向けとしては、95%パラジウム合金を中心に検討を行った。添加する元素については、機械的性質の向上、有害でない、流動性の向上といった点を

考慮して、Ga, Ge, Hf, Mo, Nb, Re, Ru, Ta, Ti, W, Y, Zrの12種類の元素を選択した。なお、Au, Ag, Pt, Cuについては既存のデータがあり5%までの添加では、性質の向上が期待できないため添加元素には含めなかった。

### 2-2 実験方法

12種類の元素について、それぞれ1~5%を添加したパラジウム合金をアーク溶解炉（日新技研(株) NEV-AD03）にて作製し、硬さおよび引張強度、伸びの測定を行った。その後、測定データから元素毎に最も良好な特性の配合率を選択し、真空加圧鋳造機（吉田キャスト(株) YGP-10S-YA）にて鋳造実験を行った。鋳造は表1に示す条件で行った。鋳造時の湯流れ性、鋳造品の鋳造欠陥（鋳造巣、割れ）の有無や鋳肌の状態といった鋳造性の評価を目視および顕微鏡観察にて行い、微小硬度計で鋳造品の硬さを測定した。また、磨きや石留めといった装身具には必要な作業について、その作業性についても評価を行った。

表1 鋳造条件

使用埋没材	ALL89
混水比	40%(埋没材 1kg : 4%水溶液 400ml)
乾燥	6h
焼成	室温→150℃→250℃→950℃
鋳造機	真空加圧鋳造機 吉田キャスト(株) YGP-10S-YA
鋳型温度	950℃
	サンプル室を、10Pa まで真空引きし、その後アルゴン置換し鋳造 鋳造終了後、10分放置し、その後水冷

### 2-3 実験結果

2元合金の硬さ測定結果を図1に、引張試験結果を図2に示す。GeおよびYでは、2%の添加で硬さはHV150近くまで上がり、引張強さも向上することが分かった。その他の元素では、5%の添加でもHV100前後と向上しているものの目標とする数値までは届いていない。

これらの測定結果を基に、Yは1%、Geは2%、Tiは4%、その他の元素は5%添加した合金を選択し、鋳造実験を行った。鋳造性や硬さ、磨きなどの評価結果を表2に示す。

Zrに関しては、溶湯の粘性が高く、材料全てがろつばに残留してしまい鋳造が不可能であった。Hfにおいても一部ろつばへ残留してしまったことから良好な鋳造が行えなかった。他の元素については、湯流れ性の問題はなかったが、材料によっては鋳肌荒れや割れやひけな

どの鋳造欠陥が発生したものもあった。

表2に示す鋳造性および石留め・磨きの3段階評価結果および鋳造品の硬さ測定結果を総合的に判断し、使用できる可能性が高い元素としてGa, Ge, Nb, Ru, Ta, W, Yの7種類を選択した。しかし、これらの元素についても2元合金では、全ての項目で良好な結果が出ていないため、3元合金を検討することとした。

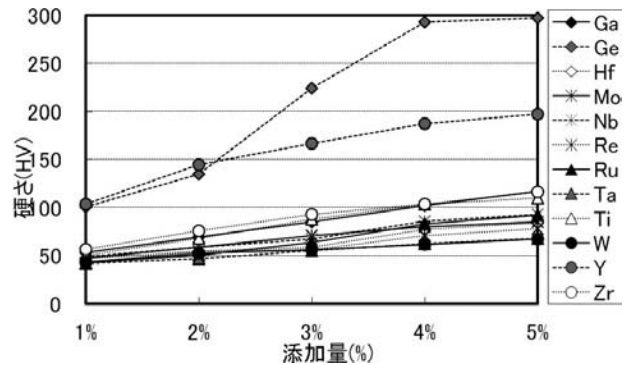
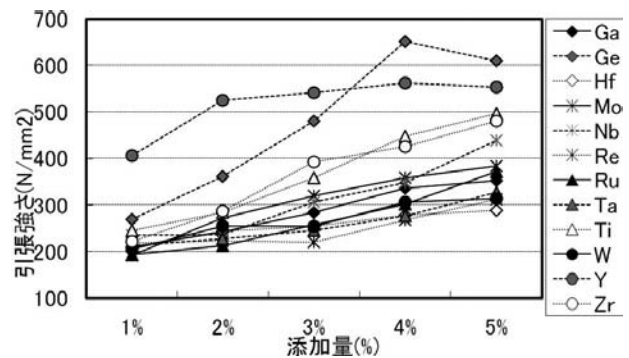
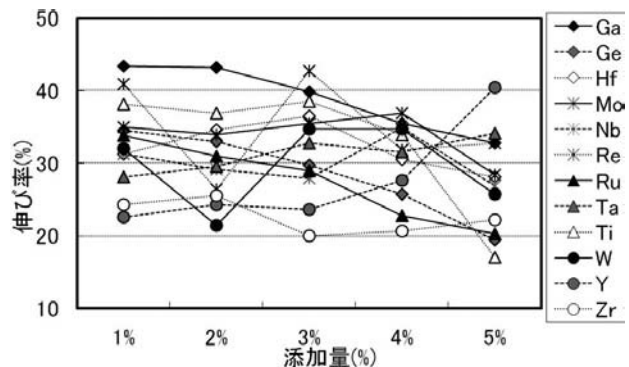


図1 硬さ測定結果



(a) 引張強さ



(b) 伸び率

図2 引張試験結果

表2 鑄造品評価結果

添加元素 割合	鑄造性			試験片 硬さ	石留め 磨き
	鑄肌	湯流れ	欠陥		
Ga5%	◎	○	◎	118	○
Ge2%	◎	○	◎	139	○
Hf5%	○	×	△	101	—
Mo5%	△	○	△	99.4	○
Nb5%	○	○	○	169	△
Re5%	△	○	△	90	○
Ru5%	◎	○	◎	98.5	○
Ta5%	○	○	○	187	△
Ti4%	△	○	△	209	△
W5%	△	○	△	90	○
Y1%	△	○	○	134	○
Zr5%	—	×	—	—	—

### 3. 3元合金の試作実験

#### 3-1 実験方法

2元合金の評価データから選択した元素の中から2種類を選択し添加量を決めパラジウム95%合金を作製し、サンプルの鑄造を行った。鑄造は、2元合金のときと同様に表1に示す条件で行い、サンプルは、必要な評価項目に合わせ、図3に示す平板（鑄造欠陥、色相測定）、指輪（鑄造欠陥）、硬さ測定試験片（硬さ、鑄造欠陥）の3種類の形状を鑄造した。

表面の鑄造欠陥については目視（図4）にて、内部の鑄造欠陥についてはマイクロフォーカスX線透視装置（株島津製作所SMX-160GT）、超音波映像装置（インサイト(株) Insight-300）にて非破壊での観察を行った。

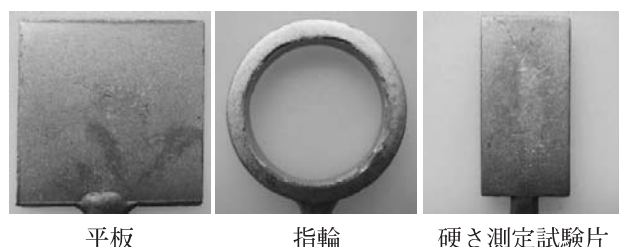


図3 鑄造サンプルの形状

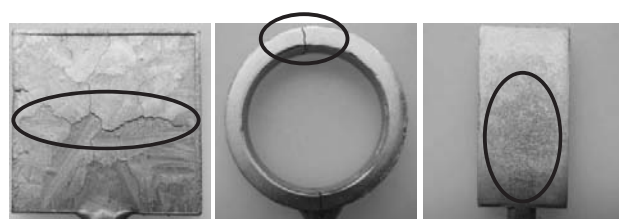


図4 鑄造欠陥が発生したサンプル

また、微小硬度計で硬さを、紫外可視分光光度計（日本分光(株) V-570）で色相の測定を行った。これら鑄造および評価を、良好な結果が得られるまで添加元素の組み合わせ・添加量を換え繰り返し行った。

#### 3-2 実験結果

試作した3元合金の評価結果を、表3に示す。なお、一部の配合については、湯流れ性を向上させるため選択した元素の一つをベースとして、他の元素を添加した。No.16～No.24の合金については、鑄肌もきれいで、硬さについても高い数値を示し良好であったが、ほとんどのサンプルで割れが発生した。No.25～No.28の合金については、鑄造品に硬さのばらつきがあり、割れが多く発生した。

鑄造した合金のマイクロフォーカスX線透視装置による観察画像例を図5に示す。内部に鑄造欠陥（鑄造巣、割れなど）がある場合には、X線の透過量が異なる箇所が観察されるが、全ての3元合金については図5に示すように、一様な画像が観察され、顕著な内部欠陥がないことがわかった。また、鑄造した合金の超音波映像装置による観察画像の例を図6に示す。こちらではさまざまな観察画像が得られた。これは鑄造欠陥（鑄造巣、割れなど）に加えて、鑄造時の湯流れ性や鑄肌の状態の違いなどの要因により超音波波形の違いが現れていると考えられる。鑄造性の評価を目視および顕微鏡観察で行う際の参考データとして活用した。

この結果を基に、鑄造性および硬さの良好だった8種類の配合（No.5, 10, 11, 12, 13, 32, 33, 36）について、再度サンプルを鑄造し、硬さ、色相、鑄造性の評価を行った。その結果を表4に示す。現在流通しているパラジウム合金（Pd95-Ru5）を比較対象として、同様の評価を行った。色相測定についてはL\*a\*b\*表色系にてa\*、b\*については大きな変化は見られなかったため、明るさを示すL\*を評価対象とした。

この結果から、No.12やNo.32合金で、硬さ、色相、鑄造性とも良好な結果が得られた。そこで、これらの配合で、実際の製品に近い図7に示すサンプルを鑄造し磨きを行ったところ、磨きの作業性、製品の仕上がりについても良好であり、新たな材料として利用可能であることが確認できた。

### 4. 鑄造機の違いによる鑄造品の評価

#### 4-1 実験方法

プラチナやパラジウム、一部のホワイトゴールドなど高融点の貴金属材料の鑄造方法には、本研究で行った加圧鑄造法の他に、遠心力を利用した遠心鑄造法があり、現場ではどちらかの鑄造方法で製造を行っている。そこで、同一のパラジウム合金を用いて、鑄造機の違いによ

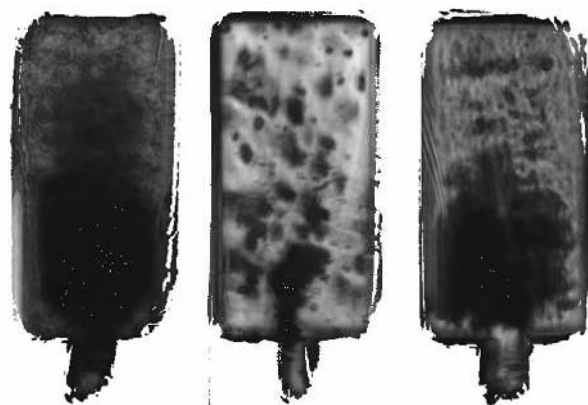
表3 試作した配合の評価結果

配合	鋳造性	硬さ(HV)
No.1	×	124
No.2	×	135
No.3	×	129
No.4	×	117
No.5	○	119
No.6	×	111
No.7	○	139
No.8	△	166
No.9	△	162
No.10	○	115
No.11	○	117
No.12	○	152
No.13	△	149
No.14	△	161
No.15	○	130
No.16	×	168
No.17	×	172
No.18	×	172
No.19	×	117
No.20	×	127
No.21	×	162
No.22	×	155
No.23	×	182
No.24	△	153
No.25	△	124
No.26	△	148
No.27	△	90.4
No.28	△	143
No.29	△	152
No.30	△	138
No.31	×	133
No.32	○	122
No.33	○	106
No.34	△	157
No.35	△	132
No.36	△	165
No.37	△	134

※鋳造性： ○:亀裂・割れ無  
 △:亀裂・割れわずか  
 ×:亀裂・割れ有



図5 鋳造したパラジウム合金のマイクロフォーカスX線透視装置による観察画像例 (配合No.12)





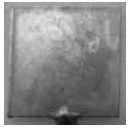



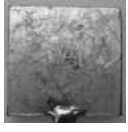



配合No.12      配合No.13      配合No.32

図6 鋳造したパラジウム合金の超音波映像装置による観察画像例

表4 3元合金評価結果 (最終)

配合	硬さ(HV)	明るさ(L*)	鋳造性		総合評価
			平板	指輪	
No.5	119 △	84.00 ○	 ○	 ○	○
No.10	115 △	85.27 ○	 ○	 ○	○
No.11	117 △	84.83 ○	 ○	 ○	○
No.12	152 ○	83.87 ○	 ○	 ○	◎

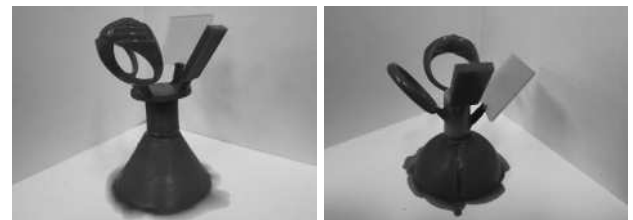


No.13	149 ○	84.18 ○	 ×	 ×	△
No.32	122 ○	85.54 ○	 ○	 ○	◎
No.33	106 △	84.02 ○	 ×	 ○	○
No.36	165 ○	85.35 ○	 ×	 ×	△
Pd95 Ru5 (従来品)	98.5 ×	82.91 ×	 ×	 ×	×

※硬さ：○：120～ △：100～120 ×：～100  
 明るさ：○：83以上 ×：83以下  
 铸造性：○：亀裂・割れ無 ×：亀裂・割れ有  
 総合評価：◎：○3個 ○：○2個△1個or○1個△2個  
 △：○2個×1個 ×：×2以上

表5 铸造条件

	加圧铸造法	遠心铸造法
使用埋没材	ALL89	
混水比	40%(埋没材 1kg : 4% 水溶液 400ml)	30%(埋没材 1kg : 5% 水溶液 300ml)
乾燥	6h	
焼成	室温→150℃→250℃→950℃	
铸造機	吉田キャスト (株) YGP-10S-YA	安井インターテック VCC
铸型温度	950℃	
	サンプル室を、10Pa まで真空引きし、そ の後アルゴン置換し 铸造 铸造終了後、10分放 置し、その後水冷	サンプル室を、真空 引きし、その後アル ゴン置換し铸造 回転数 400RPM 铸造終了後、10分放 置し、その後水冷



(a) 加圧铸造法

(b) 遠心铸造法

図8 ワックスツリー



図7 リングサンプル

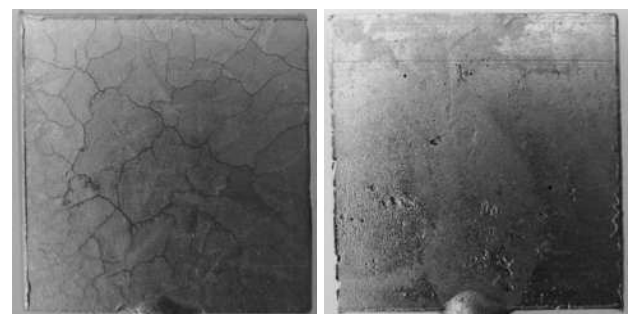
る铸造品への影響について検討を行った。

使用したパラジウム合金は、铸造欠陥の発生状況を確認するため、铸造性があまり良くなかった配合No.21を使用した。

両者の铸造条件については、表5に示す。また、図8に示すとおり両者とも一般的なワックスツリーにて铸造を行った。

#### 4-2 実験結果

各铸造法で铸造したサンプルを図9に示す。加圧铸造法では平板、リングとも割れが発生しているが、铸造巣の発生はなかった。一方、遠心铸造法では、割れは発生はないが、ガスが原因と思われる铸造巣が多く発生した。



(a) 加圧铸造法

(b) 遠心铸造法

図9 铸造サンプル

これは、遠心铸造法の方が加圧铸造法に比べ熔融した金属を高い圧力で注入できるため割れの発生が抑えられ

たとえられる反面、鑄造機の構造上、サンプル室が広い遠心鑄造機は、加圧鑄造機ほど真空度を上げられないため溶融金属中の残留ガスにより、多くの鑄造巣が発生したものと考えられる。

ガスの吸収が非常に多いパラジウム合金では、より高真空で溶解等が行える加圧鑄造機の方が、鑄造巣を抑えることが可能であることが確認できた。

## 5. 結 言

貴金属装身具に適した特性を持ったパラジウム合金の開発を目的として、パラジウム主体の2元合金および3元合金を作製し、評価を行った。得られた結果は以下のとおりである。

- (1) YおよびGeは少量の添加で硬さや引張強さが向上することが分かった。
- (2) パラジウム主体の2元合金に関する基礎データの蓄積ができた
- (3) 従来のパラジウム合金に比べて鑄造性も良く、高硬度かつ色相も遜色ない配合のパラジウム合金を開発することができた。
- (4) ガス吸収が多いパラジウム合金では、より高真空で鑄造が行える加圧鑄造法の方が、鑄造巣の発生を抑えることができる。

## 謝 辞

本研究を進めるにあたりご協力いただきました鋳工房 深澤 深澤利彦様に感謝いたします。

最後に、本研究のアドバイザーとして、計画段階からご助言、ご指導いただきました清水技術士事務所 清水進先生に厚く感謝申し上げます。

## 参考文献

- 1) 諏訪小丸：ジュエリーキャスティングの基本と実際、柏書店松原（2001）