

# 低品位金合金の耐食性に関する研究 (第2報)

小松利安・有泉直子・宮川和幸・佐藤貴裕

## Study on Corrosion Resistance of Low-Grade Gold Alloys (2nd Report)

Toshiyasu KOMATSU, Naoko ARIIZUMI, Wako MIYAGAWA, and Takahiro SATO

### 要 約

山梨県の地場産業製品の一つである貴金属装身具は、近年、地金価格の高騰により、低品位金合金（主に K10）の流通量が増加している。それら低品位金合金は、化学的に安定な金の含有量が少なく、従来の K18 に比べて耐食性が低いため、腐食による金属表面の変色等が問題視されている。

そこで、本研究では異なる合金組成の K10 について、人工汗溶液および硫化ナトリウム溶液を用いた耐食性試験を行い、腐食による金属表面の腐食（変色）および線材とチェーンの強度変化について比較・検討を行った。

板材を各溶液に 5 時間浸漬し、金属表面の変色について実験した結果、硫化ナトリウム溶液の場合は全て変色したが、人工汗溶液の場合ではほとんど変化が見られなかった。また、本研究内では、線材とチェーンの引張強度の著しい低下は見られなかった。

### 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、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問題視されている<sup>1)</sup>。また、近年の貴金属装身具は繊細な形状（デザイン）が好まれているため、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危惧されている。

そこで、本研究では昨年度から異なる組成の低品位金合金について、人工汗溶液と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、検討を行ってきた<sup>2)</sup>。その中で、一部引張強度が低下した合金組成が見られたが、更なる検討が必要との見解であった。本報では追実験も含めて研究を行った。

### 2. 実験方法

#### 2-1 試験溶液

現在、試料を浸漬させる試験溶液について、装身具用の規格は存在しない。そこで、類似の素材を試験する規格を比較・検討した結果、JIS B7001（時計—試験方法）で使用する人工汗溶液と、JIS T6002（歯科用金属

材料の腐食試験方法）で使用する硫化ナトリウム溶液を用いて実験を行うことにした。試験溶液 1 L 中の組成を表 1 に示す。

表 1 試験溶液の組成（含有重量）

(a) 人工汗溶液	
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
(b) 硫化ナトリウム溶液	
硫化ナトリウム九水和物	3.1 g/L

#### 2-2 耐食（変色）実験

K10 合金に含有する銀（Ag）や銅（Cu）が変色に影響すると考えられるので、この含有比率を変化させた 6 種類の合金（重量比 Ag:Cu=10:0, 8:2, 6:4, 4:6, 2:8, 0:10）を準備した。各合金を 15×15 mm の板材に加工し、40 mL の試験溶液に全浸漬し、室温で保管した。浸漬時間は昨年度の研究結果<sup>2)</sup>を踏まえ 5 時間とした。試料を取り出し水洗した後、目視観察および紫外可視分光光度計（株）島津製作所製:UV-1800）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。

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

また、浸漬した試料表面に腐食痕等が存在するか確認するために、電子顕微鏡（日本電子（株）製：JXA-8900RL）を用いた観察も行った。

### 2-3 強度試験

昨年度の研究の追実験も兼ねて、亜鉛（Zn）含有量を変化させた K10 合金 4 種類（Zn:0, 3%, 6%, 9%）を $\phi 0.2$  mm の線材に加工した試料を準備した。その組成を表 2 に示す。また、実際の製品に加工された試料で、強度変化が生じるか確認するために、市販されている地金 3 種類（イエローゴールド:YG, ピンクゴールド:PG, ホホワイトゴールド:WG）で製造した $\phi 0.2$  mm 丸小豆チェーンも準備した。線材とチェーンそれぞれ 100 mm の長さに切断し、3 本ずつ 20 mL の試験溶液と純水に全浸漬し、24°C の水浴中で保管した。7 日後と 14 日後に試料を取り出し、水洗した後、万能材料試験機を用いて、引張強度を 3 回測定し、その平均値を算出した。試験速度は 10 mm/min である。また、14 日間浸漬させた試験溶液中に、銀と銅が溶出していないか確認するため、誘導結合プラズマ（ICP）発光分光分析装置（（株）堀場製作所製:JOBIN YVON ULTIMA）を用いて分析した。本研究での分析では、装置の校正で使用した、銀と銅を溶解させた標準液の最低濃度、0.4 ppm が検出限界である。

表 2 線材試料の組成（重量比率）

	Au	Ag	Cu	Zn
Zn:0%	42	12	46	-
Zn:3%	43	11	43	3
Zn:6%	44	10	40	6
Zn:9%	45	9	37	9

## 3. 結果

### 3-1 耐食（変色）実験

紫外可視分光光度計による色差測定の結果を図 1 に示す。人工汗溶液に浸漬した場合、全ての合金において $\Delta E$ は 3 以下であり、明確な変色は確認できなかった。一方、硫化ナトリウム溶液に浸漬した場合、全ての合金で表面が急激に変色した。銀と銅の含有比率による違いも明確には見られなかった。

試験溶液に浸漬した試料表面の、電子顕微鏡を用いた

代表的な観察結果（Ag:Cu=8:2 の場合）を図 2 に示す。

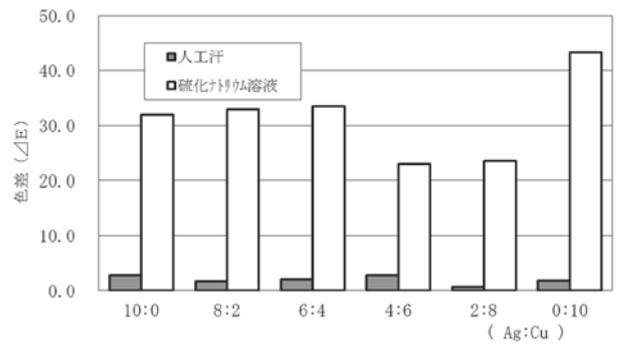


図 1 紫外可視分光光度計による色差測定結果



(a) 人工汗溶液



(b) 硫化ナトリウム溶液

図 2 電子顕微鏡写真

変色が見られた硫化ナトリウム溶液の場合でも、明確な腐食痕等は観察されなかった。

### 3-2 強度試験

各合金の線材とチェーンの引張強度を測定した結果を図 3 に示す。全ての合金・試験溶液において、明確な引張強度の変化は確認できなかった。昨年度の研究<sup>2)</sup>で強度低下が見られた、Zn:6%・人工汗溶液の条件については、本研究内では強度変化は見られなかった。

一方、純水に浸漬した場合の結果から、亜鉛含有量が 6%以上増加すると、線材自体の引張強度が低下することが分かった。Zn:0%の引張強度と比較して、Zn:6%の場合は約 73%、Zn:9%の場合は約 63%まで低下した。チェーンの場合でも、亜鉛含有量の多い YG が、他のチェーンより引張強度が低下した。

なお、14 日間試料を浸漬させた硫化ナトリウム溶液を、誘導結合プラズマ発光分光分析装置を用いて分析し

た結果、銀と銅の溶出は確認できなかった。

#### 4. 考察

人工汗溶液に K10 を浸漬した結果、目視で判断できる変色は確認できなかった。昨年度の研究でも指摘しているが、銀合金では塩化銀を形成・変色する環境条件でも、金を 40%以上含むことで、それらの反応が抑制されると考えられる。また、銅・亜鉛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>3)</sup>、K10 においても同様の現象が危惧されていたが、本研究の範囲内では確認できなかった。

硫化ナトリウム溶液による変色では、銀と銅の含有比率による違いが見られなかったことから、硫化反応は銀・銅の両方で生じていると考えられる。ただし、電子顕微鏡による観察結果や、引張強度に対する影響がなかった点を考慮すると、硫化反応は試料の最表面のみで生じていると考えられる。

本研究の範囲内では、亜鉛含有量の増加による、線材自体の引張強度低下は見られたが、腐食現象による著しい引張強度低下は確認できなかった。本研究で実験した範囲はごく一部分であるため、今後も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ところ、次の結果が得られた。

(1) 板材を試験溶液に 5 時間浸漬し、金属表面の変色について実験した結果、硫化ナトリウム溶液の場合は全て変色したが、人工汗溶液の場合ではほとんど変化が見られなかった。

(2) 線材とチェーンを各試験溶液に浸漬後、引張強度を測定した結果、亜鉛含有量の増加による、線材自体の引張強度低下は見られたが、腐食現象による著しい引張強度低下は確認できなかった。

#### 参考文献

- 1) マルイ:商品のお取り扱い方法  
<<http://www.0101.co.jp/topics/care/other06.html>>  
(2016-4-28 参照)
- 2) 望月陽介, 宮川和博, 有泉直子, 柴田正実:低品位金合金の耐食性に関する研究, 山梨県工業技術センター研究報告, No.29, pp.60-63 (2015)
- 3) 藤木榮:金属材料・部品の損傷および破損原因と対策 Q&A ( (株) 日刊工業新聞社, 東京), p.24 (2011)

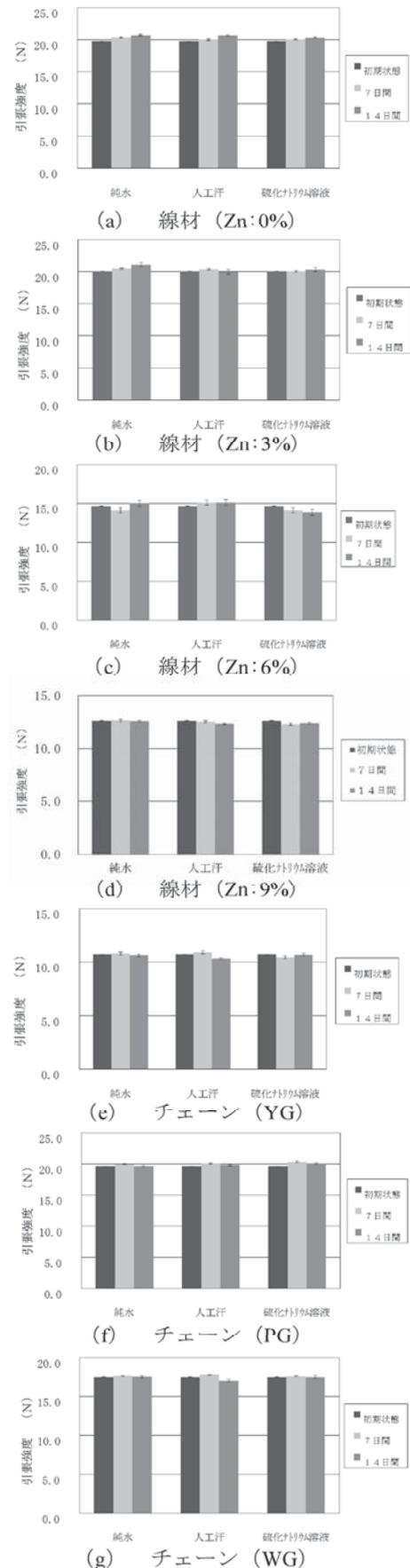


図3 引張強度測定結果