

# 宝石と金属の接合に関する研究

## —活性金属法による石留め宝飾製品の試作—

齋藤 修・森本恵一郎

### Study on Bonding of Jewelries and Metals

#### —The Experimental Jewelries Utilizing Brazing Joint for Stone Setting—

Osamu SAITOH and Keiichirou MORIMOTO

#### 要 約

宝石の石留めにろう付けを用いた宝飾製品を試作するとともに、製品化を図るうえでの問題点を検討し以下の結果を得た。

- (1) ろう材によるルビーの侵食量は、ろう付け時間の平方根に比例する放物線則を示す。
- (2) 侵食反応のみかけの活性化エネルギーは、 $224\text{kJ/mol}$ である。
- (3) ルビー／ろう材界面の元素挙動から、侵食反応はろう材中のチタンによるルビーの還元反応であると考えられる。
- (4) ろう付け部の変色は、製品の外観を低下させるが、ろう付け位置を考慮することにより一部改善が図れる。

#### 1. 緒 言

前報<sup>1,2)</sup>では、Ag-Cu-Ti系ろうによるルビー／金属接合部に対し、継ぎ手特性に及ぼすろう付け条件の影響について検討した。本報では、製品に適用するうえでの問題点を検討する目的から、ルビーの侵食現象に注目し、侵食量に及ぼすろう付け条件の影響について検討した。また、ろう付変色部が外観に及ぼす影響については、ろう付け位置と製品外観との関係について検討を行った。

#### 2. 実験方法

##### 2-1 ルビーの侵食実験

侵食実験方法を図1に示す。使用したルビー、ろう材は、前報と同一の材料である。チタン量を4mass%に調整したろう材を、表面粗さを(Ra)0.4 $\mu\text{m}$ 以下まで研磨したルビー上にのせ、 $2 \times 10^{-2}\text{Pa}$ の真空炉中で加熱し溶解させた。

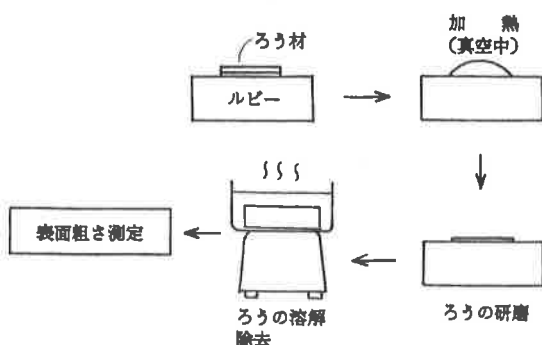


図1 ろう材によるルビーの侵食実験方法

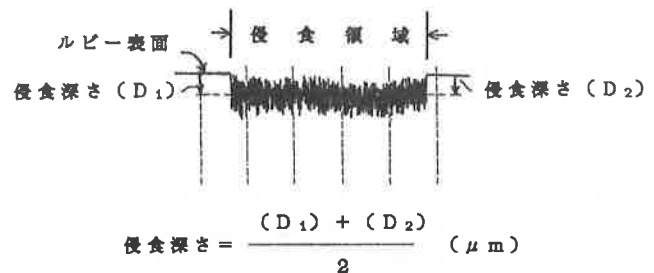


図2 ルビーの侵食深さ測定方法

加熱温度は1123K, 1173K, 1223Kであり、各温度での加熱時間は1分～100分間で変化させた。冷却後ろうを薄く研磨し、加熱濃硝酸及び沸酸によりろうを溶解除去し、侵食表面の形態を表面粗さ計で測定した。侵食表面の測定結果を図2に示す。侵食領域は激しい凹凸を示すが、この中央部に直線を引き、両端の侵食を受けていないルビー表面からの深さを計測し、平均値を侵食深さとした。

##### 2-2 宝石と中間材の接合用治具の試作

宝石を中間材金属部に接合する場合、宝石と金属の位置決め精度がばらつき、両者間で片寄り、曲がりを生じ易い。そこで、宝石と中間材の接合精度の向上、及び両接合部材のセットの簡易化を図る目的で黒鉛製の接合用治具を試作し接合を行った。

### 2-3 ろう付け位置の製品外観への影響

実製品に適用するうえで、ろう付け部の変色は外観の低下をまねくため、解決すべき問題の一つである。変色は、ろう付け部の光の反射率が低下するため生ずる現象であり、本質的解決には多角的な検討を要するものと考えられるが、ろう付け位置を調整することにより改善が図れる可能性がある。そこで、ブリリアンカットされたサファイアを用いて、パビリオン部へろう付けを行い、ろう付け位置と製品外観との関係について検討を行った。

### 2-4 ろう付けによる石留め宝飾製品の試作

Ag-Cu-Ti系ろうで石留めした宝飾製品を試作し、ろう付けによる石留め法を提案するとともに、デザイン性、商品性の面から検討を行った。また、応力緩和材としてのモリブデン、コバルトの適用性についても検討した。

## 3. 実験結果及び考察

### 3-1 ルビー侵食に及ぼすろう付け条件の影響

図3は、チタン量4mass%のろう材によるルビーの侵食深さと加熱保持時間の関係を各温度について示したものである。侵食深さ(D)は、次式に示すように、加熱時間の平方根にほぼ比例して増加する放物線則<sup>3)</sup>を示し、侵食現象が元素の拡散律則である可能性を示唆した。

$$D^2 = kt \quad k: \text{定数} \quad t: \text{加熱保持時間}$$

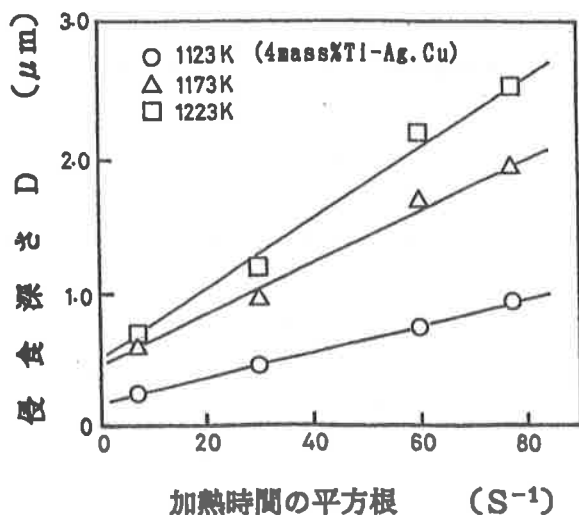


図3 ルビーの侵食深さに及ぼす加熱時間の影響

各温度の直線の傾きよりkを求め、 $\ln k$ を加熱温度の逆数 $T^{-1}$ に対してプロットした結果を図4に示す。両者には直線関係が認められ、アレニウスの関係式<sup>4)</sup>より活性化エネルギーを求めると224.2kJ/molが得られた。この値は、アルミナ単結晶とチタンとの固相接合界面に形成される反応層の、成長の活性化エネルギーとして報告<sup>5, 6)</sup>されている

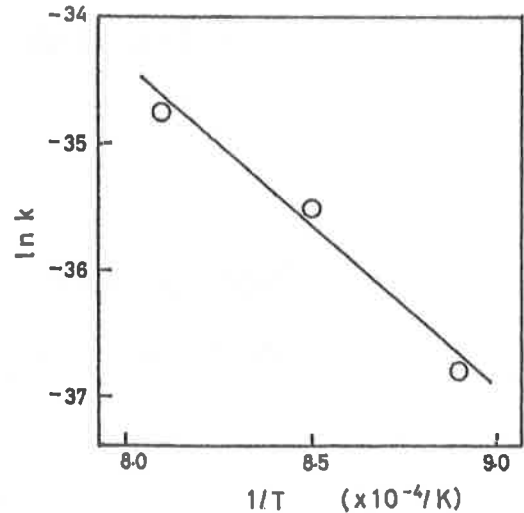


図4 反応定数kと加熱温度の関係

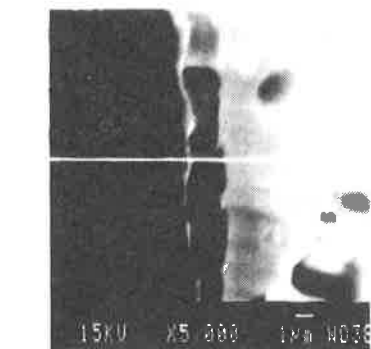
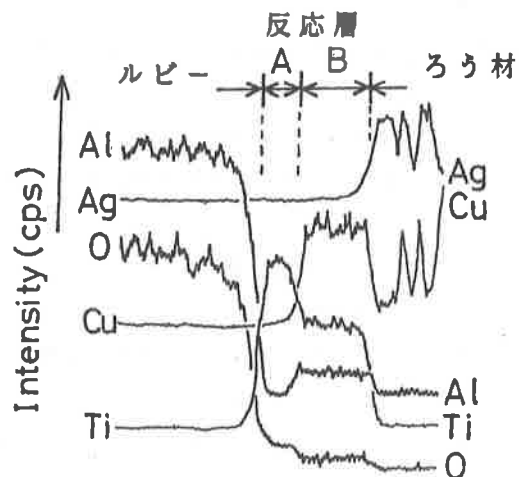


図5 ルビー/ろう材界面の元素挙動 (1373k, 300min, 6mass%Ti-Ag·Cu)

値に近い値であり、侵食界面で同様の反応が起きている可能性を示唆する結果が得られた。図5は、チタン量6mass%のろう材により、1373K、300分でルビー同士を接合し、その接合部断面の元素分布をEPMAにより測定した結果である。ルビー最近接部に、チタン濃度の特に高い反応層(A層)の形成が認められる。この反応層領域には、Cu, Ag, Alはほとんど含有しておらず、主にTiとOより構成されていることから、チタン酸化物、または酸素を固溶した

チタン層であると考えられる。A層の外側には、Cu, Ag, Al及び微量のOより構成される反応層(B層)が形成されている。Alはろう材成分ではないため、B層領域のAlは、ルビーの分解により生成したものと考えられる。これらの元素挙動から、ルビーの侵食現象は、ろう材中のチタンによるルビーの還元反応であると考えられる。SEM観察では、B層はろう付け初期から認められるのに対し、A層はろう付け初期には認められず、形成が確認できるまでにある程度のろう付け時間を要した。また、ろう付け温度を上昇させると、どのチタン量のろう材に対しても、A層の形成が確認できるまでの時間は短縮される傾向を示した。A層がろう付け初期から形成されているか否かは明確ではないが、A層の成長には侵食現象の進行が関連しているものと推察される。

### 3-2 宝石と中間材の接合用治具の試作

図6に、試作した接合用治具を示す。黒鉛板に、円筒状中間材の外径に等しい穴を開けた後、さらに上部に宝石が収まるように宝石の長径に等しい穴を設けた簡単な構造である。2つの穴は同心円であるため、接合材の片寄り、曲がりを低減させることができ、セット作業も単純化できた。

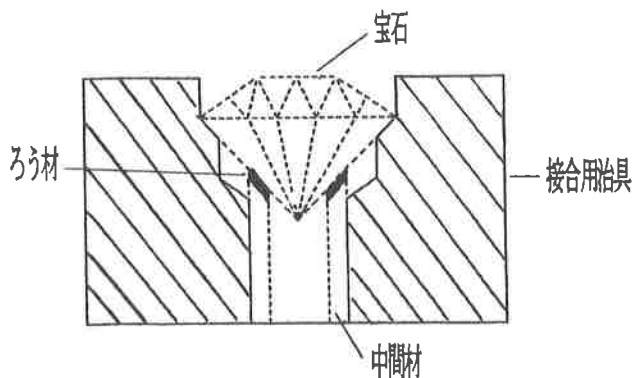


図6 試作した宝石/中間材接合用治具

### 3-3 製品外観に及ぼすろう付け位置の影響

図7は、パピリオン部へのろう付け位置をテーブル面の外側、及び内側にした2種類の接合試料に対し、テーブル面方向から光をあて、その外観を観察したものである。ろう付け位置をテーブル面内側にした場合、ろう付け部の変色が認められるとともに、この領域の反射率が低下するため、全体的に黒化し輝きに乏しい外観を示した。ろう付け位置をテーブル面の外側にするると、ろう付け位置である外周部では、依然変色部が認められるものの、全体的に輝き

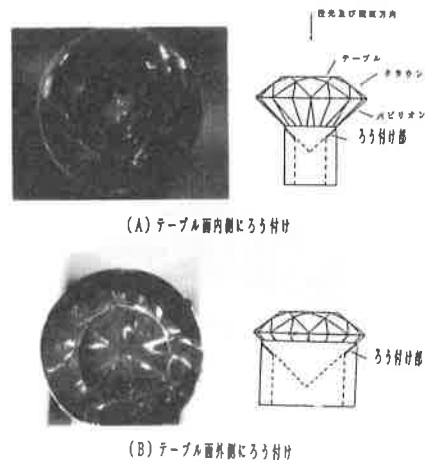


図7 ろう付変色部の外観への影響(ブリリアカット)

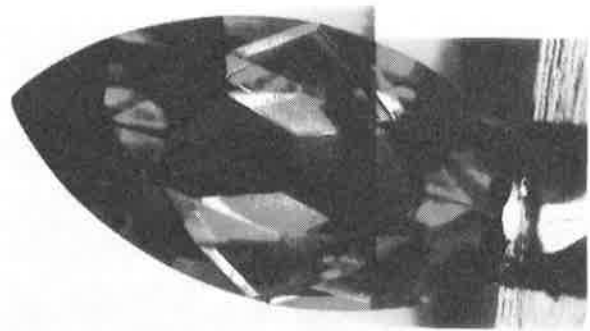


図8 ろう付部の外観への影響(マーキスカット)

が増加し、中央部では外観の改善が認められた。図8は、マーキスカットしたルビーのガードル端部にろう付けし、外観を観察したものである。ろう付け部に対面するガードル端部の輝きが低下しており、ろう付け部の影響がこの領域の外観に影響しているのが認められる。このように、ろう付け部が直接観察できない部位へろう付けを行っても、ろう付け部の反射率の低下が宝石内部での複雑な光の反射をとおして、外観に影響を与えるものと推察される。これらの問題を本質的に解決するためには、ろう付け部の光の反射率低下を抑制する接合面の形成等の研究に取り組む必要があるものと考えられる。

### 3-4 ろう付けによる石留め宝飾製品の試作

図9~図11に試作した宝飾製品を示す。従来の爪留め、伏せ留めなどの石留め法では、製作が難しいと思われるデザインの商品がろう付けにより試作できた。また、台座の貴金属と中間材はろう付けで取り付けても良いが、ねじ留め、フック等の機械的方法で取り付けることも可能である。この方法では、台座貴金属に取り付ける宝石を簡単

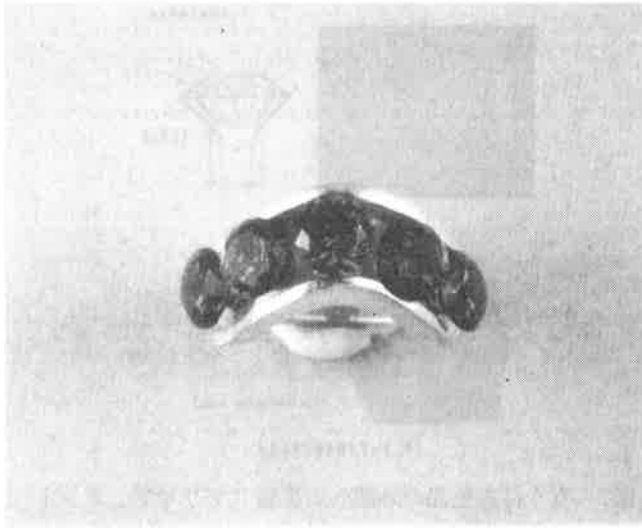


図9 試作製品1

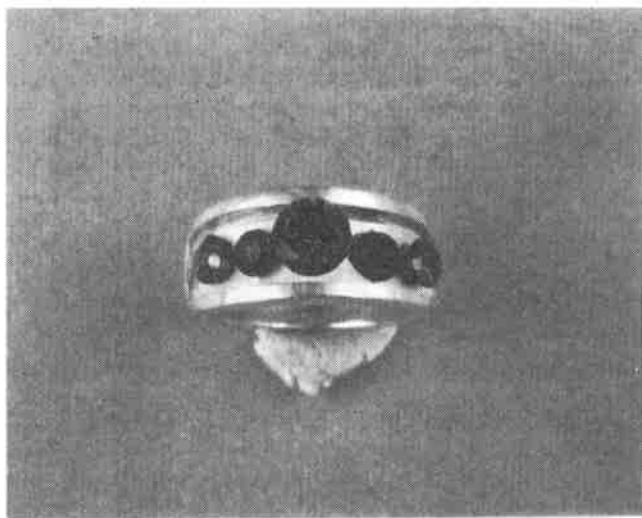


図10 試作製品2

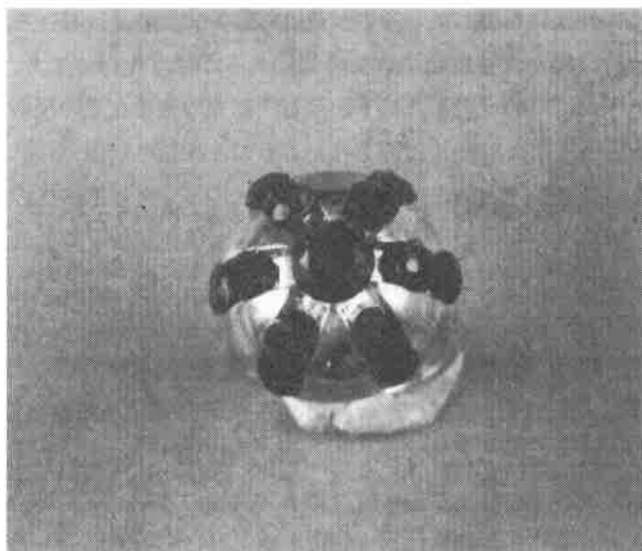


図11 試作製品3

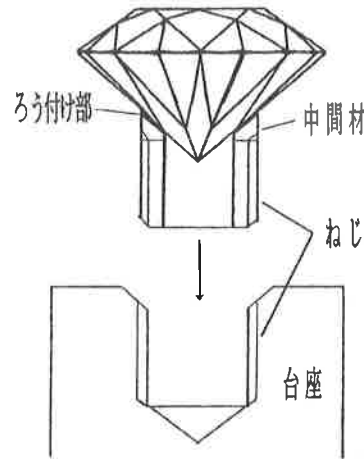


図12 宝石が取り換え可能な  
宝飾製品の提案

に取り換えることができ、両者の組み合わせが換えられる新しい宝飾製品が可能になるものと考えられる(図12)。また、中間材と貴金属をろう付けで取り付ける場合、モリブデンでは表面に厚い酸化皮膜が形成され、火炎ろう付けは困難であったが、コバルトでは大気中での火炎ろう付けが適

用できた。このことから、後工程で火炎ろう付けを適用する場合には、中間材にはコバルトを選定すべきであると考えられる。

#### 4. 結 言

宝石の石留めに、ろう付けを適用した宝飾製品を試作するとともに、製品化を図るうえでの問題点を検討し、以下の結論が得られた。

- (1) ろう材によるルビーの侵食量は、ろう付け時間の平方根に比例する放物線則を示す。
- (2) 侵食反応のみかけの活性化エネルギーは、 $224\text{kJ/mol}$ である。
- (3) ルビー/ろう材界面の元素挙動から、侵食反応はろう材中のチタンによるルビーの還元反応であると考えられる。
- (4) ろう付け部の変色は、製品の外観を低下させるが、ろう付け位置を考慮することにより一部改善が図れる。
- (5) 宝石/中間材接合体に対し、中間材と台座貴金属の取り付けに、脱着容易なねじ留め、フック留め等を適用すれば、宝石と貴金属の組み合わせが換えられる新しい宝飾製品が可能になるものと考えられる。

#### 参考文献

- 1) 齊藤修：溶接学会全国大会講演概要，52，(1993) 170
- 2) 齊藤修：山梨県工業技術センター研究報告，8，(1994) 75
- 3) 中尾嘉邦他：日本金属学会 金属・セラミック接合研究会資料 (1989)
- 4) 金属便覧 日本金属学会編，(1990) 14
- 5) R.E.Tresslor,T.L.Moore:Metals Engineering Quarterly (1971) 16
- 6) R.E.Tresslor,T.L.Moore:Journal of Materials Science , 8，(1973) 151