Au-Fe-Cr 系ホワイトゴールドの機械的特性

鈴木 鉄 良^{1,*} 兼 子 佳 久² 橋 本 敏²

¹井嶋金銀工業株式会社

²大阪市立大学工学研究科機械物理系専攻

J. Japan Inst. Metals, Vol. 67, No. 11 (2003), pp. 647-651

© 2003 The Japan Institute of Metals

Mechanical Properties of Au-Fe-Cr White Gold

Tetsuyoshi Suzuki^{1,*}, Yoshihisa Kaneko² and Satoshi Hashimoto²

¹*Ijima Kingin Kogyo Co., Ltd., Tsukuba 300-2646*

²*Department of Mechanical and Physical Engineering, Graduate School of Engineering, Osaka City University, Osaka 558-8585*

A new white gold was fabricated by alloying iron and chromium to gold matrix. Au-Fe-Cr alloys of various chemical compositions were prepared by arc melting first in order to examine plastic workability, which was estimated by cold rolling and bending tests. The workability tended to increase at the alloys which had high Au and low Cr contents. With a view to confirming color tone which has been important for white golds, surface color of alloy was evaluated on the basis of Yxy and L*a*b* color spaces. It was recognized that the surface color of the Au-Fe-Cr alloy was almost identical to that of a conventional Au-Pd-Cu-Ag white gold. Tensile deformation properties of wiredrawn specimens were investigated at the alloys showing the high plastic workability. It was found that ultimate tensile strengths of some as-drawn Au-Fe-Cr alloys exceeded 1 GPa, which is comparable with the strength of an Au-Ni-Cu-Zn white gold. Au-14%Fe-1%Cr alloy exhibited the highest strength among the Au-Fe-Cr alloys tested in the present study.

(Received September 2, 2003; Accepted September 18, 2003)

Keywords: white gold, gold-iron-chromium alloy, mechanical property, tensile strength

1. 緒 言

宝飾などに使用されている貴金属は、表面での可視光の反射率が高い白金などの白色系貴金属と、500 nm 以下の波長の光はあまり反射しない純金などの黄色系貴金属におおまかに分類される。白色系の合金としてはホワイトゴールドと呼ばれる Au 基合金が利用されている。ホワイトゴールドはその铸造性、塑性加工性および耐食性が黄色系貴金属と同じ程度に優れおり、宝飾用や工業用材料として用いられている。

ホワイトゴールドはその組成によって、Au-Pd 系および Au-Ni 系の二種類に主に分類される。Au-Pd 系ホワイトゴールドは延性および韌性に優れており、一方 Au-Ni 系ホワイトゴールドは高い強度を特徴としている。しかしながら、Au-Pd 系ホワイトゴールドに含まれるパラジウムは白金と同様に高価であり、さらに Au-Pd 系ホワイトゴールドの強度は Au-Ni 系ホワイトゴールドに比べかなり低いという短所がある。また、Au-Ni 系ホワイトゴールドは強度は高いが、宝飾用として使用する場合それに含まれるニッケルが皮膚のアレルギー反応を引き起こす可能性がある¹⁾。

上述の問題点を解決するために、本研究では Pd や Ni を含まないホワイトゴールドの作製を検討した。ホワイトゴ

ールドを作製するためには Au 合金を白色化しなければならないが、そのような方法の一つとして Au に Fe を添加する方法²⁾がある。Fe は酸化されやすいので、それを抑制する Cr³⁾ をさらに加えた Au-Fe-Cr 合金に我々は着目した。

我々の知る限り、Au-Fe-Cr 合金に関する研究例はなく、また既存のホワイトゴールドに関しても引張変形特性の観点から調査した研究はない。本研究では種々の組成の Au-Fe-Cr 合金を作製するとともに既存のホワイトゴールドも用意し、それらの表色や引張変形特性などを比較することにより、高強度な新しいホワイトゴールドの作製を目指した。

2. 実 験 方 法

本研究では Table 1 に示す 21 種類の Au-Fe-Cr 合金を用意した。Au の濃度は 75, 80 および 85% に固定し、Fe と Cr の濃度を様々に変化させた。純度 99.99% 以上の個々の素材をアーク溶解することによって、インゴット (φ12 mm × 5 mm) を作製した。インゴットは円板面に平行に二つに切断し、寸法が φ12 mm × 2 mm の円板状試料にした。

まず、作製した合金の塑性加工性を調査するために、円板状試料を 50% の圧延率で冷間加工した。既存のホワイトゴールドおよび黄色系貴金属では、加工率 50% の圧延が可能かどうか塑性加工性の評価の目安となっている。冷間加工後にき裂が確認されなかった試料に対して簡便な曲げ試験

* 大阪市立大学大学院生 (Graduate Student, Osaka City University)

Table 1 Chemical compositions (mass%) of Au-Fe-Cr alloys tested.

Au	Fe	Cr	Au	Fe	Cr	Au	Fe	Cr
75	25	0	80	20	0	85	15	0
75	24	1	80	19	1	85	14	1
75	23	2	80	18	2	85	13	2
75	20	5	80	15	5	85	10	5
75	15	10	80	10	10	85	5	10
75	10	15	80	5	15	85	0	15
75	5	20	80	0	20			
75	0	25						

を行い、破断までの曲げ回数を測定した。簡便な曲げ試験とは、圧延によって長細い板状となった試料の片端を万力で固定し、もう一方の端をつかんで試料を 90° まで曲げその後再びもとの形状まで戻すという作業を 1 サイクルとし、それを破断まで繰り返す試験である。偶数のサイクルでは奇数のサイクルとは逆の方向に試料を曲げた。このような曲げ試験は延性を調べる予備的な試験として貴金属関連の分野ではしばしば行われている。

50%の圧延率でき裂発生なしに加工できかつ簡便な曲げ試験で破断までのサイクル数が 2.5 サイクル以上の組成を選択し、その組成の直径約 8 mm 棒材を線引き加工することによって直径 1 mm の線材へと加工した。約 50 mm の長さで切断した線材の引張試験を行うために、線材の中央部の長さ 10 mm の部分を断面積が約 0.6 mm^2 になるように加工した。引張試験の前に、いくつかの線状試験片に対し種々の温度 (973 K 1073 K および 1173 K) での 30 分間の熱処理を施した。引張試験は初期ひずみ速度 $5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 、室温、大気中の条件で行った。溶解により作製した円板状試料に対してはマイクロビッカース試験機を用いて硬さを測定した。

試験片の組織や構造は、光学顕微鏡による組織観察、走査型電子顕微鏡を用いた EDS 分析、および粉末 X 線回折法によって調査した。

貴金属では表面の色調が重要となるため、作製した材料の表色特性を Yxy 表色系 (JIS Z 8701) および $L^*a^*b^*$ 表色系 (JIS Z 8729) で評価した。それらの色特性は分光式色差計 (日本電色工業 SZ OPTICAL SENSOR Σ80) を用いて測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 アーク溶解材の組織および塑性加工性

Fig. 1 に代表的な組成 (Au-5Fe-10Cr および Au-5Fe-15Cr) のアーク溶解材の組織を示す。まず、Au-5Fe-10Cr の組織は光学顕微鏡で観察するかぎり単一相から構成されており、異相の析出は見られない。このような単一相の組織は、Au の含有量の多いまたは Cr の含有量の少ない他の合金 (Au-25Fe, Au-15Fe-10Cr, Au-10Fe-15Cr, Au-20Fe, Au-19Fe-1Cr, Au-18Fe-2Cr, Au-10Fe-10Cr, Au-15Fe, Au-14Fe-1Cr, Au-13Fe-2Cr および Au-10Fe-5Cr) にも現れる

Fig. 1 Optical micrographs showing surfaces of (a) Au-5Fe-10Cr and (b) Au-5Fe-15Cr samples, which were alloyed by arc melting.

傾向があった。EDS による点分析では、Au-5Fe-10Cr の組織の化学成分は Au = 86.1 mass%, Fe = 4.8 mass%, Cr = 9.1 mass% となった。この成分はアーク溶解前の素材の成分と一致する。よって、この合金は、Fe と Cr が単に Au に固溶した Au 固溶体と考えられる。

一方、Au-5Fe-15Cr の組織は Fig. 1(b) に見られるように樹枝状の組織が析出している二相組織であった。このような二相組織は Au の含有量が少ないまたは Cr の含有量が多い合金 (Au-24Fe-1Cr, Au-23Fe-2Cr, Au-20Fe-5Cr, Au-5Fe-20Cr および Au-15Fe-5Cr) で見られた。EDS による点分析の結果、樹枝状の組織 (Fig. 1(b) の領域 II) の化学成分は Au = 3 mass%, Fe = 27.8 mass%, Cr = 69.2 mass% となり、Au がほとんど存在していなかった。一方、母相 (Fig. 2(b) の領域 I) のそれは Au = 80.3 mass%, Fe = 5.3 mass%, Cr = 14.4 mass% であった。それぞれの相がどのような構造なのかを調査するために粉末 X 線回折によって合金を分析した。X 線構造解析には Au-5Fe-15Cr 合金および比較のために組織が単一相である Au-20Fe 合金を用いた。角度の範囲が $2\theta = 80^\circ \sim 85^\circ$ および $2\theta = 110^\circ \sim 125^\circ$ の範囲での X 線強度を Fig. 2 および Fig. 3 にそれぞれ示す。Au-20Fe では fcc の (222), (331), (420) のピークのみが出現しているが、Au-5Fe-15Cr では (222), (331), (420) のピークに加えて bcc で現れる (222), (420) のピークも確認された。したがって、EDS 分析と X 線解析の結果を考慮すると、Fig. 1(b) の母相

は Fe と Cr が固溶した fcc の Au 固溶体，樹枝状の相は Au がほとんど固溶していない bcc の Fe-Cr 固溶体であると推測される。

冷間圧延時のき裂発生の有無を Table 2 に示す。Au 含有率が高い合金ほど良い塑性加工性を示し，Au 含有率が 85% の試験片では Au-15Cr 合金以外ではき裂の発生が見られなかった。また，Cr が添加されると塑性加工性が大きく損なわれる傾向があった。曲げ試験でも Au 含有率が高く，Cr 含有率が低くなるほど曲げ可能回数が多くなる傾向があった。上述のように合金の成分によって材料の組織が変化したが，塑性加工性のよい合金は単一相であった。Au-15Fe 合金と Au-13Fe-2Cr 合金が破断までのサイクル数が 4.5 回と最も多かった。

マイクロビッカース硬さ試験の結果，析出相を含まない Au-20Fe 合金の硬度は Hv189 であった。一方，二相から構成される Au-5Fe-15Cr 合金では，母相および樹枝状の析出

相の硬度はそれぞれ Hv368, Hv311 であり，母相が析出相に比べ硬かった。また，両方の相で Au-20Fe 合金の硬度を上回った。二相から構成される合金では析出相の硬度が母相よりも低かったことから，冷間圧延での加工性の低下には第二相の析出にくわえて母相自体の加工性の低下が大きく関与していると考えられる。

3.2 合金の色調

今回作製した Au-Fe-Cr 系合金の色調を従来の貴金属のそれと比較するために，合金の表色を分光式色差計で測定した。試験片には，Au-14Fe-1Cr 合金に加えて，Au-Pd 系ホワイトゴールドである Au-10Pd-8Cu-7Ag 合金，および黄色系貴金属である純金と Au-12.5Ag-12.5Cu 合金を用いた。Yxy 表色系 (JIS Z 8701) および $L^*a^*b^*$ 表色系 (JIS Z 8729) による測定結果を Table 3 に示す。Table 3 内で用いられる Y は反射率で xy は色度 (色相と彩度) を表し，また L^* は明

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of Au-20Fe and Au-15Fe-10Cr alloys at angle 2θ ranging from 80° to 85° .

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of Au-20Fe and Au-15Fe-10Cr alloys at angle 2θ ranging from 110° to 125° .

Table 2 Plastic workability of the various Au-Fe-Cr alloys. The workability was estimated by crack formation during cold rolling of 50% area reduction.

Alloy	Result	Alloy	Result	Alloy	Result
Au-25Fe	No cracks	Au-20Fe	No cracks	Au-15Fe	No cracks
Au-24Fe-1Cr	Cracked	Au-19Fe-1Cr	No cracks	Au-14Fe-1Cr	No cracks
Au-23Fe-2Cr	Cracked	Au-18Fe-2Cr	No cracks	Au-13Fe-2Cr	No cracks
Au-20Fe-5Cr	Cracked	Au-15Fe-5Cr	Cracked	Au-10Fe-5Cr	No cracks
Au-15Fe-10Cr	No cracks	Au-10Fe-10Cr	No cracks	Au-5Fe-10Cr	No cracks
Au-10Fe-15Cr	No cracks	Au-5Fe-15Cr	Cracked	Au-15Cr	Cracked
Au-5Fe-20Cr	Cracked	Au-20Cr	Cracked		
Au-25Cr	Cracked				

度で a^*b^* は色度を表す. Yxy 表色系では Au-14Fe-1Cr と Au-10Pd-8Cu-7Ag ホワイトゴールドの反射率および色度はほぼ同じであった. Au-14Fe-1Cr 合金には Au が 85% も含有されているにもかかわらず, 黄色系の金および Au-12.5Ag-12.5Cu とは明らかに異なる数値を示した. また, $L^*a^*b^*$ 表色系でも, 今回作製した Au-14Fe-1Cr は, 黄色系貴金属とは異なるが, Au-10Pd-8Cu-7Ag ホワイトゴールドとはほぼ同じ明度および色度であった. これらのことより, Au-Fe-Cr 系合金でも既存のホワイトゴールドと非常に近い白色系の色調が得られ, 色調から判断する限り Au-Fe-Cr 系合金もホワイトゴールドの一種と見なすことができる.

3.3 線材の引張試験と組織

作製した Au-Fe-Cr 系ホワイトゴールドの機械的特性を調査するために, 線材に塑性加工した材料の引張試験を行った. 比較のために, 既存のホワイトゴールドである Au-7Ni-14Cu-4Zn 合金および Au-10Pd-8Cu-7Ag 合金の線材

Table 3 Color values evaluated on the basis of Yxy and $L^*a^*b^*$ color spaces of Au-14Fe-1Cr alloy, Au-10Pd-8Cu-7Ag alloy, Au and Au-12.5Ag-12.5Cu alloy.

	Yxy color space (JIS Z 8701)			$L^*a^*b^*$ color spaces (JIS Z 8729)		
	Y	x	y	L^*	a^*	b^*
Au-14Fe-1Cr	1.25	0.2925	0.2997	10.92	-0.18	-2.21
Au-10Pd-8Cu-7Ag	1.36	0.2929	0.2995	11.68	-0.10	-2.28
Au	3.19	0.3462	0.3528	20.78	0.03	6.54
Au-12.5Ag-12.5Cu	2.09	0.3228	0.3291	15.95	0.01	2.01

試料も用意した.

Fig. 4 に加工後の Au-20Fe 合金および上記の既存のホワイトゴールドの応力-ひずみ線図を示す. 加工状態では, 1 GPa を超える引張強さが Au-20Fe 合金において得られた. この値は Au-Ni 系ホワイトゴールドのそれに比べやや低いが, Au-Pd 系ホワイトゴールドの引張強さの約 1.2 倍である. 一般的な黄色系貴金属合金の引張強さは 75% 加工材で 540 MPa 程度であることを考えると, Au-Fe-Cr 系ホワイトゴールドは貴金属としては優れた強度特性を有していると言える.

Fig. 5 に種々の温度で熱処理を施した Au-14Fe-1Cr 合金の組織を示す. 熱処理を施していない線引き加工直後の状態では結晶粒は線材の長手方向に沿って伸びた形状となってい

Fig. 4 Stress-strain curves of the as-wiredrawn Au-20Fe, Au-7Ni-14Cu-4Zn and Au-10Pd-8Cu-7Ag alloys.

Fig. 5 Optical micrographs of (a) as-wiredrawn Au-14Fe-1Cr alloys and those subsequently annealed at (b) 973 K, (c) 1073 K and (d) 1173 K for 30 minutes.

Fig. 6 Stress-strain curves of the as-wiredrawn and heat-treated Au-20Fe alloys.

Fig. 7 Ultimate tensile strengths of the as-wiredrawn and heat-treated specimens of Au-20Fe, Au-19Fe-1Cr, Au-15Fe and Au-14Fe-1Cr alloys.

る。973 K で焼鈍した試験片ではそのような長細い結晶粒は見られず、再結晶によって等軸な結晶粒へと変化している。1073 K や 1173 K での焼鈍では、さらに大きな結晶粒へと成長している。

種々の熱処理を施した Au-20Fe 合金線材の応力-ひずみ線図を Fig. 6 に示す。加工状態の試験片では、引張強さは優れているが、破断までのひずみは約 2.5% と低い。この試験片に 973 K の熱処理を施すことによって、結晶粒の粗大化により引張強さは約 750 MPa まで減少するが、破断までの伸びは 8.5% まで増加した。1073 K での熱処理材では、引張強さは 973 K での熱処理材とはほぼ同じであったが、伸びは約 14% まで増加した。1173 K での熱処理では、伸びは約 27% まで増加したが、引張強さは 670 MPa まで減少した。線材から別の形状へのさらなる加工を考慮すると、熱処理なしの状態では強度は高いが延性が低く、本研究の条件では 1073 K での焼鈍が強度と延性とのバランスがよい熱処理であると判断できる。一般的な黄色系貴金属合金 (Au-12.5Ag-12.5Cu) の破断までのひずみは 75% の引抜き加工した材料で 2.5%、熱処理材で 45% であることを考慮すると、

本研究で作製した Au-Fe-Cr 合金は貴金属として十分な延性を有している。

種々の Au-Fe-Cr 系合金の引張強さと焼鈍温度との関係を Fig. 7 に示す。いずれの合金も引張強さは塑性加工した状態が最も高く、Au-19Fe-1Cr 合金の引張強さは Au-7Ni-14Cu-4Ag 合金の強度 (Fig. 4) と同等である。Pd に比べて Au との原子半径が大きく異なる Fe や Cr を添加することによる固溶強化によって高強度なホワイトゴールドが Au-Fe-Cr 系合金でも得られたと言える。973 K で焼鈍を施すとどの合金でも 20~30% ほど引張強さは減少した。焼鈍温度の増加とともに引張強さは減少する傾向があった。同じ熱処理条件で比較した場合、Au 含有率が低く Cr を含む合金ほど引張り強さが大きかった。本研究での引張試験に用いた合金の中では Au-19Fe-1Cr 合金が最も優れた強度を示した。

4. 結 言

本研究では、Au に Fe と Cr を添加することで Pd や Ni を含有しない高強度なホワイトゴールドの作製を試みた。Au を 75~85 mass% 含む 21 種類の Au-Fe-Cr 系合金を準備し、それらの組織や塑性加工性を検討した後、色調と引張変形特性を調査した結果、以下のような結論が得られた。

(1) Au に Fe や Cr を添加することにより、白色系の色調を持つ Au 合金が得られた。Au-14Fe-1Cr 合金の表色を Yxy 表色系および L*a*b* 表色系で定量的に評価した結果、既存のホワイトゴールドと非常に近い表色であることが確認された。

(2) アーク溶解により作製した合金に対し冷間圧延および曲げ試験を行った結果、塑性加工性は Au-15Fe および Au-14Fe-1Cr 合金が最も優れていた。Au 含有率が多く、Cr の含有率が少ないほど加工性がよい傾向があった。

(3) 冷間圧延および曲げ試験によって塑性加工性がよいと判断した合金を線引き加工し、引張試験を行った。線引き加工した状態ではいくつかの Au-Fe-Cr 系ホワイトゴールドの引張強さは 1 GPa に達した。この値は既存の Au-Pd 系ホワイトゴールドより 1.2 倍ほど大きく、Au-Ni 系ホワイトゴールドのそれと同等である。

(4) 線引き加工した合金を 973 K 以上の温度で焼鈍を行った結果、加工状態に比べて引張強さは低下したが、延性に大きな改善が見られた。本研究で用いた合金の中では Au-19Fe-1Cr 合金が最も優れた強度を示した。

文 献

- 1) M. Perron: Production of Gold Jewellery by Electroforming, *Aurum*, **10**(1982) 31-33.
- 2) 山本勇三: 貴金属, 日本貴金属協同組合(1969) 130-133.
- 3) R. Oliver: *Passivierende Film u. Dickschichten*, (Springer Verlag, Berlin, 1956) 32-33.