

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2008-169426

(P2008-169426A)

(43) 公開日 平成20年7月24日(2008.7.24)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 2 2 F 3/11 (2006.01)	B 2 2 F 3/11 A	3 B 1 1 4
B 2 2 F 1/00 (2006.01)	B 2 2 F 1/00 K	4 K O 1 8
B 2 2 F 5/10 (2006.01)	B 2 2 F 5/10	
B 2 2 F 3/02 (2006.01)	B 2 2 F 3/02 N	
A 4 4 C 27/00 (2006.01)	B 2 2 F 1/00 J	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2007-3145 (P2007-3145)
 (22) 出願日 平成19年1月11日 (2007.1.11)

(71) 出願人 592258133
 相田化学工業株式会社
 東京都府中市南町六丁目15番地の13
 (74) 代理人 100082669
 弁理士 福田 賢三
 (74) 代理人 100095337
 弁理士 福田 伸一
 (74) 代理人 100061642
 弁理士 福田 武通
 (72) 発明者 向山 星剛
 東京都府中市南町6-15-13 相田化学工業株式会社内
 (72) 発明者 田中 雅樹
 東京都府中市南町6-15-13 相田化学工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 軽量貴金属焼結用組成物、軽量貴金属焼結体、及び軽量貴金属焼結体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】従来よりはるかに軽い貴金属焼結体を得ることができ、従来には装飾品としては重すぎて使用できなかった比較的大型の装飾品を作製することもできる軽量貴金属焼結用組成物、軽量貴金属焼結体、及び軽量貴金属焼結体の製造方法を提供する。

【解決手段】本発明の軽量貴金属焼結用組成物は、略球形状の貴金属粉末と中空ガラスパールと有機系バインダとを混練してなることを特徴とする。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

略球形状の貴金属粉末と中空ガラスバルーンと有機系バインダとを混練してなることを特徴とする軽量貴金属焼結用組成物。

【請求項 2】

中空ガラスバルーンは 10 ~ 60 体積%であることを特徴とする請求項 1 に記載の軽量貴金属焼結用組成物。

【請求項 3】

略球形状の貴金属粉末と中空ガラスバルーンと有機系バインダとを混練した組成物を造形して焼成してなることを特徴とする軽量貴金属焼結体。

10

【請求項 4】

略球形状の貴金属粉末と中空ガラスバルーンと有機系バインダとを混練する工程と、混練した組成物を造形する工程と、造形した造形体を焼成する工程とからなることを特徴とする軽量貴金属焼結体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、軽量貴金属焼結用組成物、軽量貴金属焼結体、及び軽量貴金属焼結体の製造方法に関する。

【背景技術】

20

【0002】

近年、貴金属粉末と有機系バインダとを基本構成とする粘土状組成物を用い、これを所定形状に造形し、乾燥した後、加熱焼結することによりバインダを分解、蒸発、燃焼等により除去し、貴金属粉末の粒子相互を焼結して目的の貴金属焼結体を製造することが行なわれている。このような貴金属粉末を用いた貴金属焼結体は、それ自体が多孔質となっているため、鑄造等により製造される金属成形体に比べて軽量（鑄造体にて対し最大で 40% 程度軽量できる）であり、特に身に付ける装飾品として好適に利用されている。

【0003】

一方、軽量化は多くの分野にて検討、実施されており、コンクリート製品では、骨材の周囲にセメントコンクリートをまぶして空隙率を大きくしたコンクリートや、セメントモルタルにパーライトやパーミキュライトなどの軽量骨材を加えて軽量化することが知られている。

30

また、各種のプラスチック製品では、樹脂に二酸化ケイ素（シリカ）粉等の軽量充填材を加えて軽量化することが知られている。

【0004】

前記貴金属粉末を用いた貴金属焼結体製造の分野において、前記コンクリート製品やプラスチック製品の手法は適用できない。即ちコンクリート製品は、セメントの固化（水硬反応）により骨材をマトリックスに取り入れて固まるものであり、貴金属粉末が焼結する貴金属焼結体製造とは基本的な反応システムが全く異なるからである。また、プラスチック製品は、樹脂が固化するものであって、やはり貴金属焼結体製造とは基本的な反応システムが全く異なるからである。

40

また、貴金属焼結体製造に、パーライトやパーミキュライト等を適用しようとしても、これらを細粉化しないと適用できないが、これらの微細粉はおそらく比重が大きくなると推察され、しかも貴金属焼結体が貴金属色を失ってしまうため、到底適用できない。さらに、貴金属焼結体製造に、二酸化ケイ素粉を適用しようとしても、造形後に加熱焼結する際に、有機系バインダの焼失に伴って溶融軟化してしまう。

このように軽量充填材の添加は、貴金属製品としての品位、或いは色や光沢といった貴金属ならではの視覚的（美的）価値を低下させてしまうものであり、少なくとも視覚的（美的）価値を維持しながら軽量化が実現できる方法が囑望されていた。

尚、鑄造等による貴金属製造の分野では、中子を用いて空洞化を図る方法が採られるこ

50

ともあるが、装飾品などの複雑形状の製品を作製する場合には、中子を用いることは困難である。

また、軽量化とコスト削減目的で、合金が使われ、削減した貴金属の分の色や鑄造時の加工性を補うためいろいろな金属添加を行っているが、それらの金属がアレルギーを引き起こし易い傾向にあるため、合金は避けたい要望がある。

さらに、貴金属焼結体でも中子による空洞化が図られているが、焼成時に焼けて焼失するような中子は、燃焼によるガスの発生が激しいため、形状に制限があった。例えば中子としてのコルクの表面全体に貴金属粘土状組成物を薄く貼った（塗った）場合、物品そのものが小さいもの、或いはガスの抜ける穴が空いているものであれば問題ないが、完全に密閉被覆した場合には、焼成時のガスの力により焼結品に変形が生じてしまうという問題があった。

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

そこで、本発明は、貴金属粉末を用いた貴金属焼結体製造の分野において軽量化を実現した軽量貴金属焼結用組成物、軽量貴金属焼結体、及び軽量貴金属焼結体の製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は上記に鑑み提案されたもので、略球形状の貴金属粉末と中空ガラスバルーン（微小中空球体ガラス）と有機系バインダとを混練してなることを特徴とする軽量貴金属焼結用組成物に関するものである。

20

上記軽量貴金属焼結体組成物において、中空ガラスバルーンは10～60体積%であることを特徴とする軽量貴金属焼結用組成物をも提案する。

【0007】

本発明は、略球形状の貴金属粉末と中空ガラスバルーンと有機系バインダとを混練した組成物を造形して焼成してなることを特徴とする軽量貴金属焼結体をも提案するものである。

【0008】

本発明は、略球形状の貴金属粉末と中空ガラスバルーンと有機系バインダとを混練する工程と、混練した組成物を造形する工程と、造形した造形体を焼成する工程とからなることを特徴とする軽量貴金属焼結体の製造方法をも提案するものである。

30

【発明の効果】

【0009】

本発明の軽量貴金属焼結用組成物は、共に略球形状の二種の粉体を混練してなるものであって、造形性などの取り扱い性は低下することがなく、貴金属鑄造体に対して最大で70%程度、従来の中空ガラスバルーンを含まない貴金属焼結体に対して30%程度軽量化することができる。

そして、従来 of 貴金属焼結用組成物と同様に取り扱うことができ、従来よりはるかに軽い貴金属焼結体を得ることができる。また、従来の中空ガラスバルーンを含まない貴金属焼結用組成物では装飾品としては重すぎて使用できなかった比較的大型の装飾品を作製することもできる。

40

さらに、貴金属焼結用組成物自体が軽量であるため、特に大型の美術工芸品の作製における作業性が向上する。

【0010】

本発明の軽量貴金属焼結体は、それ自体が透明な中空ガラスバルーンが貴金属焼結体中に点在する構造であるため、見かけ上は従来の中空ガラスバルーンを含まない貴金属焼結体と大差がなく、極めて軽量であるため、身に付けるペンダント（ヘッド）やブローチ等の装飾体として、或いは眼鏡、鞆の金具、時計のベルト、ケースや文字盤周りの部品を軽量化したパーツとして好適に利用することができる。

50

【0011】

本発明の軽量貴金属焼結体の製造方法は、前述のように従来の貴金属焼結用組成物と同様に取り扱うことができ、造形する工程は、任意に造形してもよいし、型取り成形してもよい。そして、特殊な装置や設備を要することなく、軽量の貴金属焼結体を作製することができる。さらに表面処理としては、電気メッキ、無電解メッキ、或いは蒸着成膜技術をはじめとするPVD、CVDなどを施すことで装飾効果を一層付加することができる。特に軽量貴金属焼結体は、一部表面に電気絶縁性物質を有しているため、電気/無電解メッキなどの表面処理工程には導電化をはかるためのアクティベーター、センシタイザー処理（活性化）を施した後にメッキを行うことができる。また、PVD/CVDなどの処理には密着性の向上をはかるため中間膜を構成することもできる。

10

また、中空ガラスバルーンの添加重量が微量でも、その密度は著しく小さいので、貴金属粉末の使用量を大きく削減でき、コスト削減の効果も大きい。例えば銀では、60%程度使用量を削減することができる。

さらに、中空ガラスバルーンに着色を施した後に貴金属粘土組成物と混合することにより、装飾効果を高めることもできる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

本発明に用いる軽量貴金属焼結用組成物は、略球形状の貴金属粉末と中空ガラスバルーンと有機系バインダとを混練してなるものである。

20

【0013】

前記貴金属粉末としては、Au, Ag, Pt, Pd, Rh, Ru, Ir, Os等の純貴金属粉、或いはこれらの元素の一種以上を主成分とする貴金属合金粉であって、アトマイズ粉、酸化還元法、気相法の何れかにて作製されることが好ましく、これらの製法にて得られる貴金属粉末は略球形状となる。また、これらの貴金属粉末の粒径については、特に限定するものではないが、平均粒径20 μ m以下の粒子で、最大で60.0 μ m程度、最小で0.3 μ m程度の粉末を用い、焼結温度が600~900になるように粒度分布を調整することが好ましい。

【0014】

前記中空ガラスバルーンとしては、ソーダ石灰ホウケイ酸ガラス、主成分SiO₂、CaO、Na₂O、B₂O₃、中空球体で、軟化点は600程度が望ましい。特に、真密度は0.125~0.600g/cm³、密度は0.075~0.378g/cm³、粒径15~135 μ mを用いることで、軽量化の効果が得られる。

30

【0015】

前記有機系バインダとしては、デンプン、カルボキシメチルセルロース(CMC)、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース等の水溶性セルロース系樹脂、プリティッシュガム、ポリエチレンオキサイドの何れか一種以上、アルギン酸ナトリウム、グリセリンの何れか一種以上、アクリル酸エステルポリマー又はアクリル酸ポリマーの何れか一種以上を組み合わせることで選択されることが好ましく、これらを水、水/アルコール等の溶媒に溶かして1~10重量%溶液として用いられる。

40

前記有機系バインダのうち、デンプンは、粘土造形物を乾燥した時の乾燥強度を増大させる。しかし、有機系バインダとしてデンプンのみを用いると粘土造形時に生地割れが発生したり、粘土組成物が手に付着し易くなる。そこで水溶性セルロース系樹脂を併用することにより、これらの問題を解消できる。さらに、CMC及びプリティッシュガムは、可塑性を付与する作用を果たす。ポリエチレンオキサイドは、低濃度で高い粘性を与え、液状での接着性を向上する作用を果たす。グリセリンは、適度な保水性を与える。アルギン酸ナトリウムは、グリセリンと同様に適度な保水性を与えるが、密着向上作用にも寄与する。アクリル酸エステルポリマー及びアクリル酸ポリマーは、粘着性をより強固にする作用を果たす。

【0016】

50

貴金属粘土状組成物における前記の各成分の添加割合は、貴金属粉末50～99wt%と、有機系バインダ0.02～10wt%を含有し、残部を水とした貴金属粘土組成物を40～90体積%と中空ガラスパールン10～60体積%を含有する組成が好適である。

尚、上記の範囲内において有機系バインダの割合が少ない場合には、粘土状の挙動を有するが、有機系バインダの割合が多い場合には、粘度が低くなり、スラリー状或いはペースト状の挙動を有するが、本発明では共に“粘土状”と呼称する。

特に軽量化による貴金属粉末削減の効果と軽量粘土組成物を作成する工程のコストを比較した場合、中空ガラスパールンの添加量を10体積%以上にすることが望ましい。中空ガラスパールンを60体積%以下配合した軽量貴金属組成物は、焼成後に例えば研磨時に破断することがなく、亀裂を生ずることもない。

10

【0017】

また、焼結の促進や安定化のために焼結助剤と呼ばれる添加物を用いるようにしてもよい。この添加剤としては、 B_2O_3 、 SiO_2 及び Li_2O から選ばれる少なくとも1種の化合物で構成される。すなわち、B酸化物、Si酸化物及びLi酸化物から選ばれる少なくとも1種の化合物が焼結助剤として含有させてもよい。尚、前記のように製品としての中空ガラスパールンには、Si酸化物やB酸化物が含まれているので、これらは貴金属粉末の焼結時に助剤としての効果を発揮することが見込まれる。

【0018】

本発明の軽量貴金属焼結体の製造方法は、略球形状の貴金属粉末と中空ガラスパールンと有機系バインダとを混練する工程と、混練した組成物を造形する工程と、造形した造形体を焼成する工程とからなる。

20

混練した組成物を造形する工程では、従来の（中空ガラスパールンを含まない）貴金属焼結用組成物と同様に手やヘラ等の治具を用いて任意に造形してもよいし、型取り成形してもよく、一般的に使用される型に細工を加え、型取りをしてもよく、或いはその両者を併用するようにしてもよい。例えば軽量貴金属焼結用組成物を型に入れ、さらに型から取り出した軽量貴金属焼結用組成物に手や治具等を用いて細工を入れるようにしてもよい。本発明の中空ガラスパールンを含む軽量貴金属焼結用組成物は、中空ガラスパールンを含まない貴金属焼結用組成物、貴金属焼結用造形物、或いは貴金属鑄造品などと適宜に組み合わせ焼成してもよく、例えば銀と金、白金と金のように、組み合わせ、同時又は後から焼成してもよい。

30

造形した造形体を焼成する工程では、焼成温度を中空ガラスパールンの軟化点付近の600～900の間になるように調整する。中空ガラスパールンの軟化点付近では、粒子形状に大きな変化はないが、表面に流動性が生じたと思われる現象が冷却後にSEMにより観察されている。具体的には、貴金属粒子と中空ガラスパールン粒子の境界部分では、中空ガラスパールン粒子の表層部分が溶けて貴金属粒子を包み込んだような状態が観察されている。

こうして得られる本発明の軽量貴金属焼結体は、中空ガラスパールンの焼結助剤としての働きと軟化点付近での加熱により、両者が焼結したような状態となっている。

そのため、研磨により貴金属光沢を得ることができる。

40

【実施例】

【0019】

【実施例1】

平均粒径 $2.5\mu m$ のAg粉末50重量%（46wt%）、平均粒径 $20\mu m$ のAg粉末50重量%（46wt%）からなる銀合金粉末92wt%を、水溶性バインダとして、デンプン0.7wt%、セルロース0.8wt%、残部を水として、混合した物を銀粘土組成物とした。銀粘土組成物の密度は、 $5.6g/cm^3$ であった。

この銀粘土組成物99.8gに中空ガラスパールン（住友スリーエム株式会社製ガラスパールズ：真密度 $0.125g/cm^3$ 、粒径 $65\mu m$ ）0.2gを混合し、軽量銀粘土組成物とした。

この時の中空ガラスパールンの軽量銀粘土組成物における体積割合は、10%となる。

50

この軽量銀粘土組成物を一定容積のシリコンモールドで型取りし、電気炉にて表 1 の条件で焼成した。その後、でき上がったサンプルをバレル研磨し、その際にサンプルに亀裂や破断等の破壊が起こるかどうかで合否の評価をした。結果は、表 1 に併せて記載した。

また、前記シリコンモールドに充填して使用した軽量銀粘土組成物の重量並びにそれを焼成して得た焼結体の重量を表 2 に示した。焼成条件は、600、30分とし、結果は表 3 に記載した。表 3 中における重量減少率は、以下の式にて導いた。

$$\text{重量減少率} = (\text{銀焼結体重量} - \text{軽量銀焼結体重量}) \div \text{銀焼結体重量}$$

尚、銀焼結体重量は、後述する比較例 7 の焼結体の重量である。

【0020】

【表 1】

10

焼成温度 (°C)	時間 (分)	評価	結 果
600	30	○	研磨により金属光沢が得られ、亀裂等が生じなかった。 重量も中空ガラスバルーンを添加しないものに比べ、2%減量された。
700	15	○	
800	5	○	

【0021】

20

〔実施例 2 ~ 8〕

中空ガラスバルーンの添加量、大きさを表 2 に示す条件に変えた以外は、前記実施例 1 と同様に実施した。焼成条件は、600、30分とし、結果は表 2、表 3 に記載した。

【0022】

〔比較例 1, 2〕

中空ガラスバルーンの添加量、大きさを表 2 に示す条件に変えた以外は、前記実施例 1 と同様に実施した。焼成条件は、600、30分とし、結果は表 2、表 3 に記載した。

【0023】

〔比較例 3, 4〕

中空ガラスバルーンの代わりに微小中空球体プラスチックを用い、表 2 に示す条件にて前記実施例 1 と同様に実施した。焼成条件は、600、30分とし、結果は表 2、表 3 に記載した。

30

【0024】

〔比較例 5, 6〕

中空ガラスバルーンの代わりにシリカ系微小中空球体（シリカバルーン）を用い、表 2 に示す条件にて前記実施例 1 と同様に実施した。焼成条件は、600、30分とし、結果は表 2、表 3 に記載した。

【0025】

〔比較例 7〕

中空ガラスバルーンを用いずに、表 2 に示す条件にて前記実施例 1 と同様に実施した。焼成条件は、600、30分とし、結果は表 2 に記載した。

40

【0026】

【表 2】

	中空ガラスバルーン			粘土量 (g)	中空ガラス バルーンの 体積割合 (%)	型内に 充填した 粘土量 (g)	焼結体 重量 (g)
	粒 径 (μm)	真 密 度 (g/cm^3)	添加量 (g)				
実施例 1	65	0.125	0.2	99.8	60	50.5	46.5
実施例 2	65	0.125	3.2	96.8	60	40.7	37.5
実施例 3	55	0.25	0.5	99.5	10	52.3	48.2
実施例 4	55	0.25	6.3	93.7	60	25.6	23.7
実施例 5	40	0.46	0.9	99.1	10	51.6	47.6
実施例 6	40	0.46	11.0	89.0	60	24.4	22.7
実施例 7	27	0.6	1.2	98.8	10	51.9	47.8
実施例 8	27	0.6	13.8	86.2	60	21.6	20.1
比較例 1	65	0.125	4.0	96.0	65	40.0	
比較例 2	27	0.6	16.6	83.4	65	21.0	
比較例 3	50 ^{*1}	0.05	1.3	98.7	60	41.0	
比較例 4	50 ^{*1}	0.05	0.1	99.9	10	50.5	
比較例 5	60 ^{*2}	0.7	15.8	84.2	60	40.5	
比較例 6	60 ^{*2}	0.7	1.4	98.6	10	51.1	
比較例 7	—	—	0.0	100.0	10	56.0	51.5

* 1 ; 比較例 3 , 4 では、中空ガラスバルーンの代わりに微小中空球体プラスチックを用いた。

* 2 ; 比較例 5 , 6 では、中空ガラスバルーンの代わりにシリカ系微小中空球体を用いた。

【 0 0 2 7 】

10

20

30

【表 3】

	評価	結 果
実施例 1	○	研磨により金属光沢が得られ、亀裂等が生じなかった。重量も中空ガラスパールを添加しないものに比べ、9.7%減少された。
実施例 2	○	研磨により金属光沢が得られ、亀裂等が生じなかった。重量も中空ガラスパールを添加しないものに比べ、27.2%減少された。
実施例 3	○	研磨により金属光沢が得られ、亀裂等が生じなかった。重量も中空ガラスパールを添加しないものに比べ6.5%減少された。
実施例 4	○	研磨により金属光沢が得られ、亀裂等が生じなかった。重量も中空ガラスパールを添加しないものに比べ54.0%減少された。
実施例 5	○	研磨により金属光沢が得られ、亀裂等が生じなかった。重量も中空ガラスパールを添加しないものに比べ7.7%減少された。
実施例 6	○	研磨により金属光沢が得られ、亀裂等が生じなかった。重量も中空ガラスパールを添加しないものに比べ56.0%減少された。
実施例 7	○	研磨により金属光沢が得られ、亀裂等が生じなかった。重量も中空ガラスパールを添加しないものに比べ7.3%減少された。
実施例 8	○	研磨により金属光沢が得られ、亀裂等が生じなかった。重量も中空ガラスパールを添加しないものに比べ61.0%減少された。
比較例 1	×	梨地肌の焼結体を得られた。研磨時に破断した。
比較例 2	×	梨地肌の焼結体を得られた。研磨時に破断した。
比較例 3	×	焼成中に変形し、美しい焼結体を得ることはできなかった。
比較例 4	×	焼成中に変形し、美しい焼結体を得ることはできなかった。
比較例 5	×	研磨を行っても表面に不純物が見られ、十分な金属光沢が得られなかった。
比較例 6	×	研磨を行っても表面に不純物が見られ、十分な金属光沢が得られなかった。

【0028】

[考察]

表 2 より明らかなように本発明の実施例 1 ~ 8 では、真密度が $0.125 \sim 0.600 \text{ g/cm}^3$ の中空ガラスパールを用い、体積割合が 10% から 60% になるように配合して（添加重量では 0.2 ~ 13.8%）軽量銀焼結用組成物とした。そして、この軽量銀焼結用組成物を焼成して得られた軽量銀焼結体は、6.5 ~ 61.0% の減量効果が認められ、取り扱い性などは、従来の銀焼結用組成物である比較例 7 と殆ど差異を感じなかった。

これに対し、中空ガラスパールの添加量が適正でない（= 多すぎる）比較例 1, 2 や中空ガラスパールを用いていない比較例 3 ~ 6 では、表 3 に示すように焼結体として不

10

20

30

40

50

具合が生じた。そのため、減量効果の計量をするに及ばないものと判断した。

【0029】

〔実施例9〕

平均粒径 $4.5 \mu\text{m}$ の Au 粉末 $92 \text{ wt} \%$ 、水溶性バインダとして、デンプン $0.7 \text{ wt} \%$ 、セルロース $0.8 \text{ wt} \%$ 、残部を水として、混合したものを金粘土組成物とした。金粘土組成物の密度は、 $7.2 \text{ g} / \text{cm}^3$ であった。

この金粘土組成物 94.7 g に中空ガラスバルーン（住友スリーエム株式会社製ガラスバブルズ：真密度 $0.6 \text{ g} / \text{cm}^3$ ，粒径 $65 \mu\text{m}$ ） 5.3 g を混合し、軽量金粘土組成物とした。

この時の中空ガラスバルーンの前記軽量金粘土組成物における体積割合は、 40% となる。

この軽量金粘土組成物をシリコンモールドで型取りし、電気炉にて 800 、 30 分の条件で焼成した。その後、でき上がったサンプルをバレル研磨した。その結果、金属光沢が得られ、亀裂や破断等も生じなかった。重量も中空ガラスバルーンを添加しないものに比べ、 40% 減量された。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード(参考)

A 4 4 C 27/00

(72)発明者 粕川 知昭

東京都府中市南町 6 - 1 5 - 1 3 相田化学工業株式会社内

Fターム(参考) 3B114 AA02 JA00

4K018 AA02 AB06 AC01 BC12 CA07 KA22 KA25