

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3867786号
(P3867786)

(45) 発行日 平成19年1月10日(2007.1.10)

(24) 登録日 平成18年10月20日(2006.10.20)

(51) Int. Cl. F I
B 2 2 F 1/00 (2006.01) B 2 2 F 1/00 K
B 2 2 F 3/10 (2006.01) B 2 2 F 3/10 F

請求項の数 3 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2002-320777 (P2002-320777)	(73) 特許権者	592258133
(22) 出願日	平成14年11月5日(2002.11.5)		相田化学工業株式会社
(65) 公開番号	特開2004-156077 (P2004-156077A)		東京都府中市南町6丁目15番13号
(43) 公開日	平成16年6月3日(2004.6.3)	(74) 代理人	100082669
審査請求日	平成15年8月13日(2003.8.13)		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	藤丸 篤
			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	矢次 昭孔
			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】 貴金属造形用粘土組成物及び貴金属焼結品の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

平均粒径 2.2 ~ 3.0 μm の粉末が 30 ~ 70 重量% で残部が平均粒径 5 ~ 20 μm の粉末である貴金属混合粉末を 75 ~ 99 wt% と、有機系バインダ 0.1 ~ 4 wt% と、水とを混練してなり、焼結による長さ収縮率が 10% 未満であることを特徴とする貴金属造形用粘土組成物。

【請求項2】

有機系バインダはデンプン 0.02 ~ 3.0 wt% と水溶性セルロース系樹脂 0.02 ~ 3.0 wt% を含有する請求項1に記載の貴金属造形用粘土組成物。

【請求項3】

請求項1又は2に記載の貴金属造形用粘土組成物を用いて所望の形状に造形し、乾燥した粘土造形物を、用いた貴金属粉末の融点より 360 低い温度範囲で5分以上焼結することを特徴とする貴金属焼結品の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、貴金属宝飾品、美術工芸品、装飾品等の工芸的要素の大きい貴金属造形物を製作するための素材として用いことができ、焼結による収縮が小さい貴金属造形用粘土組成物及び貴金属焼結品の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

最近、工芸的要素の大きい貴金属造形物を作る場合、貴金属粉末と有機系バインダとを基本構成とする粘土組成物を用い、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組成物を分解、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造形物を製造することが行なわれている。

【0003】

前述の従来品は、貴金属粉末は平均粒径5～30 μm 、粒径1～100 μm のものを主成分とし、有機系バインダとしてデンプン0.02～3.0wt%と水溶性セルロース系樹脂0.02～3.0wt%とを含有する貴金属造形用粘土組成物が知られている。

また、粒径が異なる貴金属粉末を用いて低温焼結を可能とした研究（特許文献1など参照）もある。 10

【0004】

【特許文献1】

特開2002-241802公報

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、前述のような従来の貴金属造形用粘土組成物は、貴金属の融点から融点より250 低い温度範囲で焼成した場合には、十分な強度が得られ、収縮も低く抑えることができるが、それより低い温度の焼成では、十分な強度が得られなかった。そのため高温に保持できる能力がある電気炉を使用すれば、十分な強度の焼結体を得ることができるが、このような電気炉は、非常に高価である。個人用の簡易電気炉は小型であり、比較的加熱能力や温度制御の低いものが多いところから、炉内温度を高温に保ち、温度を正確に制御することができず、したがって十分な強度を得ることができないことがあった。そのため、十分な強度が得られるようにするには、貴金属造形用粘土組成物の焼成温度の範囲を広く設ける必要があった。 20

【0006】

また、例えば特許文献1に記載される粘土組成物のように、平均粒径が異なる複数の粉末を併用することにより、温度範囲を広くすることができることは知られていたが、少なくともこの特許文献1の粘土組成物では、焼結による収縮が大きく（約12～20%収縮）になってしまうものであった。そのため、造形時に、焼結後の寸法を想定して、即ち収縮を見込んで大きくする必要があった。特に陶磁器や金属等の各種装飾パーツを組み合わせた製品を作製する場合などにおいては、収縮見込み量が大きすぎると、焼成以前に粘土部分から装飾パーツが外れてしまって転がり落ちたりすることがあった。逆に収縮見込み量が少なすぎると、装飾パーツと接する組み合わせ部分の粘土部分が大きな収縮により盛り上がるなど変形するため、所望の形状が得られず歪なものとなったり、造形の楽しさ等を損なうものであった。 30

【0007】

本発明は、このような問題点を解消し、焼結による収縮率が小さい貴金属造形用粘土組成物を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明は上記に鑑み提案されたもので、平均粒径2.2～3.0 μm の粉末が30～70重量%で残部が平均粒径5～20 μm の粉末である貴金属混合粉末を75～99wt%と、有機系バインダ0.1～4wt%と、水とを混練してなり、焼結による長さ収縮率が10%未満であることを特徴とする貴金属造形用粘土組成物に関するものである。尚、便宜的に本願において「重量%」は貴金属混合粉末における重量分率を示し、「wt%」は貴金属造形用粘土組成物における重量分率を示すものとした。 40

【0009】

また、本発明は、上記貴金属造形用粘土組成物を用いて所望の形状に造形し、乾燥した粘土造形物を、用いた貴金属粉末の融点より360 低い温度範囲内で5分以上焼結するこ 50

とを特徴とする貴金属焼結品の製造方法をも提案するものである。

【0010】

【発明の実施の形態】

本発明に用いる貴金属混合粉末としては、金、白金、パラジウム、銀等の純貴金属粉やこれらの元素を主成分とする合金粉の一種以上からなり、平均粒径 $2.2 \sim 3.0 \mu\text{m}$ の粉末を $30 \sim 70$ 重量%を含有し、残部が平均粒径 $5 \sim 20 \mu\text{m}$ の粉体の混合物を用いる。このように平均粒径が異なる複数種類の粉末を組み合わせるにより、比較的低い温度で焼成することができ、大きな粒子（以下、巨大粒子という）間に小さな粒子（以下、微粒子という）が混在し、巨大粒子間の空隙を微粒子が埋めることにより、高密度の焼成体となり、低収縮率の貴金属焼結品を得ることができる。特に微粒子及び巨大粒子の平均粒径並びに含有量についても特定したので、融点から融点より 360 低い温度範囲で焼結でき、焼結による収縮率を 10% （長さで）未満に抑制でき、折曲するが破断しないことが見出された。

10

【0011】

前述のように本発明における微粒子としては、平均粒径 $2.2 \sim 3.0 \mu\text{m}$ のものを用いるが、平均粒径が $2.2 \mu\text{m}$ に満たない微粒子を用いた場合には、微粒子表面積の合計が大きくなり、それに応じて表面を被覆する有機バインダの量が多くなって結果的に大きな収縮を招いてしまう。収縮が大きくなると、前述のように焼結後の寸法を想定して、即ち収縮を見込んで大きくする造形する必要があった。そして、陶磁器や金属等の各種装飾パーツを組み合わせた製品を作製する場合などにおいて、収縮見込み量が大きすぎると、焼成する前に粘土部分から装飾パーツが外れてしまったり転がり落ちることがあり、収縮見込み量が少なすぎると、装飾パーツと接する組み合わせ部分の粘土部分が大きな収縮により盛り上がるなど変形するため、所望の形状が得られず歪なものとなることがあった。さらに、造形時のイメージと異なるものが得られてしまうこともあった。そして、造形の楽しさ等を損なうものであった。また、粒径が $3.0 \mu\text{m}$ を超える微粒子を用いた場合には、巨大粒子との差が小さくなって、前記低い温度での焼結が果たされず、高密度の焼結体は得られない。

20

また、この平均粒径 $2.2 \sim 3.0 \mu\text{m}$ の微粒子の割合が 30 重量%に満たないと、前記低い温度での焼結が果たされず、高密度の焼結体は得られない。但し、高い温度での焼結では低収縮で高強度の焼結体を得られる。 70 重量%を超えると、収縮率が 10% 以上となり、前述の装飾パーツとの組み合わせにおいて不具合を生じたり、造形時のイメージと異なる小さな出来上がりとなってしまう。高い温度での焼結は、より収縮が大きくなる。

30

【0012】

前述のように本発明における微粒子としては、平均粒径 $5 \sim 20 \mu\text{m}$ のものを用いるが、平均粒径が $5 \mu\text{m}$ に満たない巨大粒子を用いた場合には、微粒子との差が小さくなって、低い温度での焼結が果たされない。また、粒径が $20 \mu\text{m}$ を超える巨大粒子を用いた場合には、部分的に不均一な密度となってしまう。

この平均粒径 $5.0 \sim 20 \mu\text{m}$ の巨大粒子の割合は、前記微粒子の割合によっておおよそ $70 \sim 30$ 重量%となる。

【0013】

尚、例えば前記特許文献1のように平均粒径 $2 \mu\text{m}$ 以下の微粒子を用いる場合、前述のように焼結による収縮が大きく（約 $12 \sim 20\%$ 収縮）になってしまう。このような大きな収縮では、造形時のイメージと異なるものが得られることは勿論、装飾パーツを組み合わせた製品を作製する場合に、粘土部分から装飾パーツが外れて転がり落ちたり、粘土部分が変形して歪なものになる。

40

また、前記特許文献1には、粒径が大きすぎる巨大粒子を用いる態様も含まれているので、その場合、部分的に不均一な密度となってしまう。さらに、微粒子と巨大粒子の粒径が極めて近似する態様も含まれているので、その場合、低い温度での焼結が果たされず、高密度の焼結体は得られない。

【0014】

50

また、前記貴金属（混合）粉末の粒子形状は、球状、塊状、涙滴状等、特に限定するものではなく、粉末内部の空隙率の低い高密度粉末を用いることが望ましい。例えば、湿式法により製造した粉末を用いた場合、粉末内部に空隙が多く、焼結により粒子が熱溶融し、表面張力により球状になるうとする際に内部に空隙は溶融金属で埋められ、密になるうとする。したがって、見掛け体積は縮小し、収縮率は大きくなる。

そして、この貴金属混合粉末は、有機系バインダ及び水と混練して粘土組成物とする際、75～99wt%とすることが望ましい。貴金属混合粉末の量が75wt%に満たないと、有機系バインダ及び水の量がその分多くなり、柔らかすぎて取り扱いにくくなり、99wt%を越えると、粘土としての造形性が悪く、形状保持が難しい。

【0015】

本発明に用いる有機系バインダは、以下に示すようなデンプンと、水溶性セルロース系樹脂を含むものが望ましい。

デンプンには2種類あり、冷水に不溶で粘性もなく、酵素による消化や分解を受けにくい - デンプンと、冷水にも溶解する - デンプンとがある。一般には冷水に不溶の - デンプンに水を加え、加熱するとデンプンの粒子は膨潤をはじめ、粘性を持つようになり、やがて均一で透明又は半透明の糊液状になる。この状態が 化であり、 - デンプンと呼ばれている。この - デンプンを急速に脱水、乾燥し、粉末状にしたものが 化デンプンであり、冷水にも速やかに溶解し、糊液が得られる。本発明には何れも使用可能である。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。このデンプンは0.02wt%より少ないと、乾燥時の強度不足をまねき、型外しの際にも割れ易くなる。また、3wt%を越えると、粘土造形時、弾力性が出て所望の形状に造形しにくくなると共に、生地割れが発生する。また、収縮率も増大する。

一方、水溶性セルロース系樹脂は0.02wt%より少ないと生地割れ防止効果がなく、粘土が手に付着することを防止する効果も十分に発揮されない。また、3wt%を越えると、再度粘土が手に付着し易くなると共に、収縮率も増大する。このような水溶性セルロース系樹脂としては、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が用いられ、水に溶解して用いる。

【0016】

上記デンプンや水溶性セルロース系樹脂を含む有機バインダの量は、0.1～4wt%の範囲内であることが望ましい。有機バインダの量が0.1wt%に満たないと、粘土としての造形性が悪く、形状保持が難しい。また、造形、乾燥後の強度が弱くなるといった不都合がある。また、有機バインダの量が4wt%を越えると、収縮が大きくなり、粘土状での手への付着性が増してべたつきが多くなる。さらに粘土として造形しても完全には塑性変形せず、弾性が現れ、所望の形状に造形しにくくなる。

【0017】

水は必要量加えるものとし、少なすぎると粘土として硬くなり、多すぎると柔らかすぎて取り扱いにくく、手への付着性も増大する。また、乾燥すると水分量に対応する体積減少があり、焼結後の収縮率増大につながる。

【0018】

上記各成分を用いて本発明の貴金属造形用粘土組成物を作製する一例として、まず、溶解条件の異なるセルロースとデンプンとを粉末状で良く混合したものを温水中に入れ、分散、加熱することにより - デンプンをまず溶解し、次いで放冷することによりセルロースも溶解して有機バインダ水溶液を作製することができる。逆に冷水中に分散し、セルロースを溶解した後、加熱して - デンプンを溶解しても良い。次に、作製した有機バインダ水溶液と貴金属粉末とを所定の割合で混合し、十分に練ることにより粘土状のものを得ることができる。

【0019】

【実施例】

10

20

30

40

50

以下に本発明の実施例を示す。

表 1 ~ 6 における評価は、収縮率 10 % 以内、且つ折曲強度 10 Kgf/mm² 以上で、折曲強度測定の際、テストピースが折曲したが、破断しなかったものを ○ と判定し、収縮率 10 % 以上又は折曲強度 10 Kgf/mm² 以下で、折曲強度測定の際、テストピースが破断したものを × と判定した。

【 0 0 2 0 】

[実施例 1]

平均粒径 2.5 μm の銀粉末 50 重量% (46 wt%)、平均粒径 20 μm の銀粉末 50 重量% (46 wt%) からなる銀混合粉末 92 wt% を、水溶性バインダとして、デンプン 0.7 wt%、セルロース 0.8 wt%、残部を水として、混合したものを粘土組成物とし、この粘土組成物にて、長さ 50 mm × 幅 10 mm × 厚さ 1.5 mm の試験片を作り、以下の条件で焼成した。尚、セルロースとしては、メチルセルロース (信越化学工業社製メトロース SM8000) を用い、デンプンとしては、 α -バレイショデンプン (日澱化学社製 DELICA M-9) を用いた。

【表 1】

焼成条件	収縮率 (%)	折曲強度 (Kgf/mm ²)	破断 / 折曲	評価
590°C - 5min	5.9	9.87	破断	×
590°C - 30min	6.0	9.91	破断	×
600°C - 5min	6.7	12.57	折曲	○
600°C - 30min	7.8	33.81	折曲	○
650°C - 5min	7.9	31.21	折曲	○
650°C - 30min	8.2	37.16	折曲	○
850°C - 5min	9.5	38.74	折曲	○

その結果、590°C - 5分、30分では強度不足であり、しかも折曲試験により、試験片が破断した。

その他の条件では、収縮率が 10 % 以内で、折曲試験でも折曲したが破断しなかった。

【 0 0 2 1 】

[比較例 1]

平均粒径 2.5 μm の銀粉末 81.5 重量% (75 wt%)、平均粒径 20 μm の銀粉末 18.5 重量% (17 wt%) とからなる銀混合粉末 92 wt% を、水溶性バインダとして、デンプン 0.7 wt%、セルロース 0.8 wt%、残部を水として、混合したものを粘土組成物とし、この粘土組成物にて、長さ 50 mm × 幅 10 mm × 厚さ 1.5 mm の試験片を作り、以下の条件で焼成した。

【表 2】

焼成条件	収縮率(%)	折曲強度(Kgf/mm ²)	破断/折曲	評価
590℃ - 5min	8.5	9.43	破断	×
590℃ - 30min	9.7	9.68	破断	×
600℃ - 5min	11.5	24.32	折曲	×
600℃ - 30min	12.4	37.67	折曲	×

10

その結果、600 - 5分で、収縮率が10%を越えてしまった。

【0022】

[比較例2]

平均粒径1.5μmの銀粉末32.6重量%(30wt%)、平均粒径20μmの銀粉末67.4重量%(62wt%)とからなる銀混合粉末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、混合したものを粘土組成物とし、この粘土組成物にて、長さ50mm×幅10mm×厚さ1.5mmの試験片を作り、以下の条件で焼成した。

20

【表3】

焼成条件	収縮率(%)	折曲強度(Kgf/mm ²)	破断/折曲	評価
590℃ - 5min	8.3	9.13	破断	×
590℃ - 30min	9.2	9.53	破断	×
600℃ - 5min	11.8	24.32	折曲	×
600℃ - 30min	13.1	38.74	折曲	×

30

その結果、600 - 5分で、収縮率が10%を越えてしまった。

【0023】

[実施例2]

平均粒径2.5μmの金粉末50重量%(47wt%)、平均粒径20μmの金粉末50重量%(47wt%)とからなる金混合粉末94wt%を、水溶性バインダとして、デンプン0.5wt%、セルロース0.6wt%、残部を水として、混合したものを粘土組成物とし、この粘土組成物にて、長さ50mm×幅10mm×厚さ1.5mmの試験片を作り、以下の条件で焼成した。

40

【表4】

焼成条件	収縮率(%)	折曲強度(Kgf/mm ²)	破断/折曲	評価
690℃ - 5min	5.9	7.98	破断	×
690℃ - 30min	5.9	8.12	破断	×
700℃ - 5min	6.7	10.88	折曲	○
700℃ - 30min	7.8	24.74	折曲	○
750℃ - 5min	7.9	28.86	折曲	○

10

その結果、690 - 5分、30分は、強度不足のため折曲試験により、試験片が割れてしまった。

その他は、収縮率が10%以内で、折曲試験でも割れを生じることなく焼成できた。

【0024】

[比較例3]

20

平均粒径2.5μmの金粉末79.8重量%(75wt%)、平均粒径20μmの金粉末20.2重量%(19wt%)とからなる金混合粉末94wt%を、水溶性バインダとして、デンプン0.5wt%、セルロース0.6wt%、残部を水として、混合したものを粘土組成物とし、この粘土組成物にて、長さ50mm×幅10mm×厚さ1.5mmの試験片を作り、以下の条件で焼成した。

【表5】

焼成条件	収縮率(%)	折曲強度(Kgf/mm ²)	破断/折曲	評価
690℃ - 5min	9.3	8.43	破断	×
690℃ - 30min	9.7	9.68	破断	×
700℃ - 5min	11.2	22.12	折曲	×
700℃ - 30min	13.2	28.47	折曲	×

30

【0025】

40

[比較例4]

平均粒径1.5μmの金粉末31.9重量%(30wt%)、平均粒径20μmの金粉末68.1重量%(64wt%)からなる金混合粉末94wt%を、水溶性バインダとして、デンプン0.5wt%、セルロース0.6wt%、残部を水として、混合したものを粘土組成物とし、この粘土組成物にて、長さ50mm×幅10mm×厚さ1.5mmの試験片を作り、以下の条件で焼成した。

【表6】

焼成条件	収縮率(%)	折曲強度(Kgf/mm ²)	破断/折曲	評価
690°C - 5min	8.5	7.86	破断	×
690°C - 30min	9.1	8.89	破断	×
700°C - 5min	10.8	24.61	折曲	×
700°C - 30min	12.3	26.84	折曲	×

10

その結果、690 - 5分で、収縮率が10%を越えてしまった。

【0026】

以上本発明を実施例を示したが、本発明は前記実施例に限定されるものではなく、特許請求の範囲に記載の構成を変更しない限りどのようにでも実施することができる。

【0027】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明の貴金属粘土組成物、及び貴金属焼結品の製造方法は、貴金属粉末の融点から360 低い温度範囲で、高密度で低収縮の焼成体とすることができ、焼成温度範囲を広げることにより、緻密な昇温プロファイル管理を必要とせず、簡易的な焼成炉で焼成する事ができ、安価な設備で焼成できる。また、低い温度範囲で焼成できることによりエネルギーコストの削減を図れる。

20

フロントページの続き

(72)発明者 粕川 知昭

東京都府中市南町6 - 15 - 13 相田化学工業株式会社内

審査官 井上 猛

(56)参考文献 特開2002 - 241802 (JP, A)

特開平02 - 057605 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

B22F 1/00,3/10