

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6326242号  
(P6326242)

(45) 発行日 平成30年5月16日(2018.5.16)

(24) 登録日 平成30年4月20日(2018.4.20)

(51) Int. Cl. F 1  
**C 2 2 C 5/06 (2006.01)** C 2 2 C 5/06 Z  
**A 4 4 C 27/00 (2006.01)** A 4 4 C 27/00

請求項の数 6 (全 7 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2014-27811 (P2014-27811)                  (22) 出願日 平成26年2月17日(2014.2.17)                  (65) 公開番号 特開2015-150284 (P2015-150284A)                  (43) 公開日 平成27年8月24日(2015.8.24)                  審査請求日 平成28年9月15日(2016.9.15)</p>	<p>(73) 特許権者 000006633                  京セラ株式会社                  京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地                  (72) 発明者 西垣 雄一                  京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地                  京セラ株式会社内                    審査官 田口 裕健</p>
---	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 装飾具用銀合金および装飾具

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

銀(Ag)とゲルマニウム(Ge)とパラジウム(Pd)とからなり、  
 前記ゲルマニウムを2.0質量%以上かつ9.0質量%以下、  
 前記パラジウムを前記ゲルマニウム100質量部に対して10質量部以上かつ70質量部  
 以下含むことを特徴とする装飾具用銀合金。

【請求項2】

前記ゲルマニウムを3.0質量%以上含むことを特徴とする請求項1記載の装飾具用銀  
 合金。

【請求項3】

前記ゲルマニウムを7.0質量%以下含むことを特徴とする請求項1または2記載の装  
 飾具用銀合金。

【請求項4】

前記ゲルマニウム100質量部に対して前記パラジウムを20質量部以上含むことを特  
 徴とする請求項1～3のいずれかに記載の装飾具用銀合金。

【請求項5】

前記ゲルマニウム100質量部に対して前記パラジウムを60質量部以下含むことを特  
 徴とする請求項1～4のいずれかに記載の装飾具用銀合金。

【請求項6】

請求項1～5のいずれかに記載の装飾具用銀合金を用いて構成された装飾具。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、装飾具用銀合金および装飾具に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

従来から、銀や銀合金（主には、スターリングシルバーやブリタニアシルバー等と呼ばれる銀 - 銅合金）は装飾具として広く用いられている。銀や銀合金は、酸素とは比較的反応し難いが、例えば硫化ガスや亜硫酸ガス等に多く含まれている硫黄成分とは比較的容易に反応して、その表面に硫化銀の黒色被膜が生成されてしまうことが知られている。この黒色皮膜は銀や銀合金特有の色みを損ない、銀や銀合金の装飾効果を減じてしまう。例えば銀や銀合金からなる指輪やネックレスチェーン等は、長期間にわたって身につけて使用していると、人体から出る汗等に含まれる硫化物によって硫化して徐々に黒ずんでしまい、銀や銀合金特有の色みによる装飾効果が少なくなってくる。例えば下記特許文献1には、このような硫化による黒色化を抑制した装飾具用銀合金として、銀や銀合金にパラジウム（Pd）を添加したものが提案されている。

10

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0003】

【特許文献1】特開2005-307328号公報

20

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0004】

特許文献1に記載の銀合金では、銀の硫化を十分に抑制するために、パラジウムを40質量%以上含有させている。しかしながらパラジウムは、銀や銀合金の経時的な硫化を抑制する一方、銀や銀合金が元々もっている、銀特有の白色系の金属光沢を低減させてしまう作用もある。特許文献1のように40%もの多くの量のパラジウムを含有する銀合金では、銀特有のこの白色系の金属光沢が十分に得られない。特に近年では、装飾具用の銀や銀合金には、より白色系の金属光沢が求められる傾向にあり、特許文献1に記載されたように比較的多くのパラジウムを含有させた銀合金では、使用者が求めるほど十分な光沢が得られない場合が多くなってきている。またパラジウムは比較的高価であり、銀合金からなる装飾具が比較的高価になってしまう。

30

## 【0005】

すなわち従来の装飾具用銀合金は、比較的高価でありながら、十分に光沢と、長期間にわたる黒色化の抑制とを両立することができなかった。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0006】

上記課題を解決するために本発明は、銀（Ag）とゲルマニウム（Ge）とパラジウム（Pd）とからなり、前記ゲルマニウムを2.0質量%以上かつ9.0質量%以下、前記パラジウムを前記ゲルマニウム100質量部に対して10質量部以上かつ70質量部以下含むことを特徴とする装飾具用銀合金を提供する。また、上記装飾具用銀合金を用いて構成された装飾具も併せて提供する。

40

## 【発明の効果】

## 【0007】

本発明の装飾具用銀合金および装飾具は、比較的安価でありながら、十分に白色系の金属光沢と、長期間にわたる黒色化の抑制とを両立することができる。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0008】

以下、本発明の装飾具用銀合金および装飾具の実施形態について説明する。本発明の装飾具用銀合金は、指輪やネックレス等の装飾具に用いられる銀合金であって、銀

50

(Ag)とゲルマニウム(Ge)とパラジウム(Pd)とからなり、ゲルマニウムを2.0質量%以上かつ9.0質量%以下、パラジウムを前記ゲルマニウム100質量部に対して10質量部以上かつ70質量部以下含む。本実施形態の銀合金は、ゲルマニウム、パラジウム、および銀以外の元素の含有量が1質量%未満であることをいう。本実施形態の装飾具用銀合金は、比較的安価でありながら、十分に白っぽい白色系の金属光沢と、長期間にわたる黒色化の抑制とを両立することができる。

#### 【0009】

耐硫化性を向上させて黒色化をより確実に抑制させる点で、ゲルマニウムを3.0質量%以上含むことが好ましい。また、延性を向上させて所望の形状に成形する場合の加工性を高める点で、ゲルマニウムの含有割合は7.0質量%以下であることが好ましい。ここで延性とは、例えば線材形状(銀ワイヤー状)の銀合金に力を加えて、この線材形状の銀合金を曲げたり引き伸ばした場合の、曲がり易さ(柔らかさ等)と破断し難さに関する特性であり、例えばJIS規格Z2241:2011に準拠した測定方法で測定された、最大試験力時全伸び(%)等の値で表すことができる。本実施形態の銀合金は、3.0質量%以上かつ7.0質量%以下のゲルマニウムを含んでいる。

10

#### 【0010】

本実施形態の銀合金はまた、ゲルマニウム100質量部に対してパラジウムを20質量部以上かつ60質量部以下含んでいる。ゲルマニウム100質量部に対してパラジウムを20質量部以上含む場合、耐硫化性を向上させて黒色化をより確実に抑制することができる。また、ゲルマニウム100質量部に対してパラジウムを60質量部以下含む場合、比較的安価なパラジウムの含有割合が比較的少ないので、銀合金を比較的安価にすることができる。本実施形態の装飾具用銀合金は、比較的安価でありながら、十分に白っぽい白色系の金属光沢を有しており、かつ比較的高い耐硫化性を有しているため長期間にわたって黒色化を抑制することが可能であり、かつ例えば延性が比較的高いのでネックレスチェーン等の装飾具への加工が容易である。

20

#### 【0011】

また、本実施形態のように、2~9質量%のゲルマニウムと、ゲルマニウム100質量部に対してパラジウムを10質量部以上かつ70質量部以下含み、残部が銀からなる銀合金は、ほぼ100質量%に近い純度をもつ銀に比べると少し黒っぽく、白金(プラチナ; Pt)に近い色みと光沢をもっている。装飾具の中でも、特に指輪やネックレスチェーンなどのいわゆる装身具のユーザーには、このように白金に近い色味と光沢をもつ装身具(以降、白金調の装身具ともいう)を欲するユーザーも多く、このような白金調の装身具についての要求と需要とは年々増加してきている。本実施形態の装飾具用銀合金は、このような白金調の装身具には特に好適である。

30

#### 【0012】

本実施形態の銀合金は、例えば、銀原料とパラジウム原料とゲルマニウム原料とを混合して原料混合体を得た後、この混合体を約900~1200程度の温度で溶融した後に降温させて固化することで製造することができる。なお溶融の後の固化の際、例えば鑄造することで溶融体を所望の形状に成型してもよいし、固化の後に研削や研磨を施して形状や表面状態を調整することもできる。

40

#### 【0013】

本発明の装飾具の一実施形態として、上述の装飾具用銀合金を用いて構成された装身具が挙げられる。例えば、上述の実施形態の装飾用銀合金を加工して形成された、指輪やネックレスチェーン、ペンダントヘッド等、人体に装着して用いられるいわゆる装身具であってもよく、また食器や家具等の装飾に用いられる装飾具等であってもよく、特に限定されない。本実施形態の装飾具は、比較的安価でありながら、十分に白っぽい白色系の金属光沢を有しており、かつ比較的高い耐硫化性を有しているため長期間にわたって黒色化を抑制することが可能である。このような装飾具は、例えばいわゆるロストワックス法などの鑄造工程や鍛造工程、その他の加工工程等を経て形成することができる。

#### 【0014】

50

本実施形態の銀合金のように、ゲルマニウムを2～9質量%含有させると、パラジウムをゲルマニウム100質量部に対して10質量部以上かつ70質量部以下と比較的少ない分量だけ含有させるだけで、パラジウムを例えば40質量%程度と大量に含有させた場合に匹敵するような耐硫化性を銀合金にもたせることができる。このようなゲルマニウムとパラジウムの含有割合の最適な範囲は、試行錯誤の実験の結果、本願発明者が初めて発見したことである。

【実施例】

【0015】

本発明の実施例を含む複数種類の銀合金を作製し、それぞれの試料の特性を評価した結果を表1および表2に示している。

【0016】

【表1】

試料 No	組成(質量%)			Pd質量部(対Ge)	評価			
	Ag	Ge	Pd		色	延性	耐硫化性	コスト
1	100.0	0.0	0.00	50質量部	—	—	×	—
2	98.5	1.0	0.50	50質量部	○	◎	×	◎
3	97.0	2.0	1.00	50質量部	◎	◎	○	◎
4	95.5	3.0	1.50	50質量部	◎	◎	◎	◎
5	94.0	4.0	2.00	50質量部	◎	◎	◎	◎
6	92.5	5.0	2.50	50質量部	◎	◎	◎	◎
7	91.0	6.0	3.00	50質量部	◎	◎	◎	○
8	89.5	7.0	3.50	50質量部	◎	◎	◎	○
9	88.0	8.0	4.00	50質量部	◎	○	◎	○
10	86.5	9.0	4.50	50質量部	◎	○	◎	×
11	85.0	10.0	5.00	50質量部	○	×	◎	×

【0017】

【表 2】

試料 No	組成(質量%)			Pd質量部(対Ge)	評価			
	Ag	Ge	Pd		色	延性	耐硫化性	コスト
1	95.0	5.0	0.0	10質量部	◎	◎	○	◎
2	95.0	5.0	0.0	20質量部	◎	◎	◎	◎
3	95.0	5.0	0.0	30質量部	◎	◎	◎	◎
4	95.0	5.0	0.0	40質量部	◎	◎	◎	◎
5	95.0	5.0	0.0	50質量部	◎	◎	◎	◎
6	95.0	5.0	0.0	60質量部	◎	◎	◎	◎
7	95.0	5.0	0.0	70質量部	◎	◎	◎	○
8	95.0	5.0	0.0	80質量部	◎	◎	◎	×
9	95.0	5.0	0.0	90質量部	◎	◎	◎	×
10	95.0	5.0	0.0	100質量部	◎	◎	◎	×
11	92.5	7.5	0.0	10質量部	◎	◎	○	◎
12	92.5	7.5	0.0	20質量部	◎	◎	◎	◎
13	92.5	7.5	0.0	30質量部	◎	◎	◎	◎
14	92.5	7.5	0.0	40質量部	◎	◎	◎	◎
15	92.5	7.5	0.0	50質量部	◎	◎	◎	◎
16	92.5	7.5	0.0	60質量部	◎	◎	◎	◎
17	92.5	7.5	0.0	70質量部	◎	◎	◎	○
18	92.5	7.5	0.0	80質量部	◎	◎	◎	×
19	92.5	7.5	0.0	90質量部	◎	◎	◎	×
20	92.5	7.5	0.0	100質量部	◎	◎	◎	×
21	90.0	10.0	0.0	10質量部	○	×	○	◎
22	90.0	10.0	0.0	20質量部	◎	○	◎	◎
23	90.0	10.0	0.0	30質量部	◎	○	◎	◎
24	90.0	10.0	0.0	40質量部	◎	○	◎	◎
25	90.0	10.0	0.0	50質量部	◎	◎	◎	◎
26	90.0	10.0	0.0	60質量部	◎	◎	◎	◎
27	90.0	10.0	0.0	70質量部	◎	◎	◎	○
28	90.0	10.0	0.0	80質量部	◎	◎	◎	×
29	90.0	10.0	0.0	90質量部	◎	◎	◎	×
30	90.0	10.0	0.0	100質量部	◎	◎	◎	×
31	90.0	10.0	0.0	110質量部	◎	◎	◎	×

10

20

## 【0018】

評価結果のうちの「色」と「耐硫化性」については、試料として、表1に示す含有割合となるように、銀原料とパラジウム原料とゲルマニウム原料とを混合して原料混合体を得た後、この混合体を約1000で溶融して溶融体を指輪形状に鑄造し、鑄造によって得た指輪をバフ研磨して光沢を出したものを使用した。また「延性」については、試料として、表1に示す含有割合となるように、銀原料とパラジウム原料とゲルマニウム原料とを混合して原料混合体を得た後、この混合体を約1000で溶融して溶融体を直径0.3mmの線形材に鑄造したものを使用した。また、評価結果のうちの「コスト」については、表1に示す含有割合となるように、銀原料とパラジウム原料とゲルマニウム原料とを混合して得た原料混合体自体のコストで評価した。

30

## 【0019】

「色」については、比較対象試料として、100質量%の銀からなる同様の形状の指輪（銀の指輪）と、100質量%の白金からなる同様の形状の指輪（白金の指輪）と、銀60質量%とパラジウム40質量%の合金からなる指輪（合金の指輪）とを用意し、色みが合金の指輪に最も近い試料については×、色味が銀の指輪に最も近いものについては○、色味が白金に最も近い試料についてはと評価した。

40

## 【0020】

また「耐硫化性」については、各試料を0.1%の硫化ナトリウム水溶液に浸し、変色の有無を肉眼で確認した。この「耐硫化性」についても、比較対象試料として上述の合金の指輪を0.1%の硫化ナトリウム水溶液に浸したものをを用いた。各試料のうち、黒色変色が全く確認できなかったものにはを評価し、黒色変化が確認できたが比較対象試料よりも変化が少なかったものまたは変化の程度が比較対象試料と同等のものは○と評価し、比較対象試料と比べて変色が大きかった試料は×と評価した。

50

## 【 0 0 2 1 】

「延性」については、各試料をチェーン状に加工して、銀と同等の加工性（加工し易さ）をもつものは、銀よりやや劣るが加工できるものは〇、チェーン形状への加工が難しいものを×とした。

## 【 0 0 2 2 】

また、評価結果のうちの「コスト」については、100%銀の場合を比較対象とし、銀に対するコスト増加の割合が130%未満のものは、130%以上150%未満のものは〇、150%以上のものは×と評価した。

## 【 0 0 2 3 】

表1および表2からわかるように、2～9質量%のゲルマニウムと、ゲルマニウム100質量部に対して10質量部以上かつ70質量部以下のパラジウムとを含み、残部が銀からなる試料は、全ての評価が〇または×となっている。

10

## 【 0 0 2 4 】

また、3.0質量%以上かつ7.0質量%以下のゲルマニウムを含んでいる試料は「耐硫化性」および「延性」の評価が全て×となっている。また、ゲルマニウム100質量部に対してパラジウムが20質量部以上かつ60質量部以下である試料は、「耐硫化性」および「コスト」の評価が全て×となっている。

## 【 0 0 2 5 】

以上、本発明の実施形態および実施例について説明したが、本発明は上述の実施形態や実施例に限定されるものでない。本発明は、本発明の要旨を逸脱しない範囲において、各種の改良および変更を行なってもよいのはもちろんである。

20

---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2005-307328(JP,A)  
特開2007-023375(JP,A)  
国際公開第2013/057480(WO,A1)  
特開2005-163160(JP,A)  
特開2002-332568(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C22C 5/06  
A44C 1/00 - 27/00