

(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2015-183277

(P2015-183277A)

(43) 公開日 平成27年10月22日 (2015. 10. 22)

(51) Int. Cl.			F I			テーマコード (参考)		
C 2 2 C	19/07	(2006. 01)	C 2 2 C	19/07	N	3 B 1 1 4		
C 2 2 C	1/05	(2006. 01)	C 2 2 C	1/05	D	4 K O 1 8		
C 2 2 C	1/04	(2006. 01)	C 2 2 C	1/04	B			
B 2 2 F	1/00	(2006. 01)	B 2 2 F	1/00	M			
B 2 2 F	3/02	(2006. 01)	B 2 2 F	3/02	S			

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 31 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2014-63425 (P2014-63425)
 (22) 出願日 平成26年3月26日 (2014. 3. 26)

(71) 出願人 000002369
 セイコーエプソン株式会社
 東京都新宿区西新宿2丁目4番1号
 (74) 代理人 100091292
 弁理士 増田 達哉
 (74) 代理人 100091627
 弁理士 朝比 一夫
 (72) 発明者 中村 英文
 青森県八戸市大字河原木字海岸4-4-4
 エプソンアトミックス株式会社内
 (72) 発明者 田村 貴之
 青森県八戸市大字河原木字海岸4-4-4
 エプソンアトミックス株式会社内
 Fターム(参考) 3B114 AA03 JA00 JA07 JA09

最終頁に続く

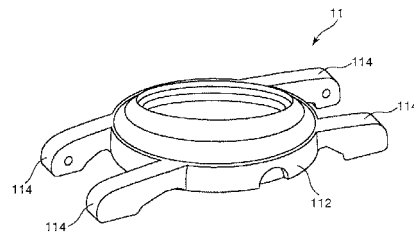
(54) 【発明の名称】 装飾品、皮膚接触材料、粉末冶金用金属粉末および装飾品の製造方法

(57) 【要約】

【課題】耐食性に優れた装飾品および皮膚接触材料、ならびに、耐食性が高い装飾品を容易に製造可能な粉末冶金用金属粉末および装飾品の製造方法を提供すること。

【解決手段】時計ケース11(装飾品)は、ケース本体112とバンド取付部114とを備えている。この時計ケース11は、Coが主成分であり、Crが16質量%以上35質量%以下の割合で含まれ、Moが3質量%以上12質量%以下の割合で含まれ、Siが0.3質量%以上2.0質量%以下の割合で含まれ、Nが0.09質量%以上0.5質量%以下の割合で含まれた材料であって、金属粉末の焼結体で構成されている。また、Siのうちの一部は酸化ケイ素として含まれており、Siのうち酸化ケイ素として含まれるSiの比率は、20質量%以上80質量%以下であるのが好ましい。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

C o が主成分であり、
 C r が 1 6 質量%以上 3 5 質量%以下の割合で含まれ、
 M o が 3 質量%以上 1 2 質量%以下の割合で含まれ、
 S i が 0 . 3 質量%以上 2 . 0 質量%以下の割合で含まれ、
 N が 0 . 0 9 質量%以上 0 . 5 質量%以下の割合で含まれ、
 金属粉末の焼結体で構成されている部位を含むことを特徴とする装飾品。

【請求項 2】

前記 S i のうちの一部は酸化ケイ素として含まれており、
 前記 S i のうちの前記酸化ケイ素として含まれる S i の比率は、2 0 質量%以上 8 0 質量%以下である請求項 1 に記載の装飾品。

10

【請求項 3】

前記酸化ケイ素は、前記焼結体の粒界に偏析している請求項 2 に記載の装飾品。

【請求項 4】

C u K 線を用いた X 線回折法により得られた X 線回折パターンにおいて、I C D D カードに基づいて同定された C o に起因するピークのうち最も高いピークの高さを 1 としたとき、I C D D カードに基づいて同定された C o₃ M o に起因するピークのうち最も高いピークの高さの比率は、0 . 0 1 以上 0 . 5 以下である請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項に記載の装飾品。

20

【請求項 5】

前記 S i の含有率に対する前記 N の含有率の割合 (N / S i) は、質量比で 0 . 1 以上 0 . 8 以下である請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 項に記載の装飾品。

【請求項 6】

当該装飾品の 0 . 2 % 耐力が 4 5 0 M P a 以上であり、ヤング率が 1 5 0 G P a 以上である請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 項に記載の装飾品。

【請求項 7】

当該装飾品は、時計用外装部品である請求項 1 ないし 6 のいずれか 1 項に記載の装飾品。

【請求項 8】

当該装飾品は、装身具である請求項 1 ないし 6 のいずれか 1 項に記載の装飾品。

30

【請求項 9】

当該装飾品は、食器である請求項 1 ないし 6 のいずれか 1 項に記載の装飾品。

【請求項 10】

C o が主成分であり、
 C r が 1 6 質量%以上 3 5 質量%以下の割合で含まれ、
 M o が 3 質量%以上 1 2 質量%以下の割合で含まれ、
 S i が 0 . 3 質量%以上 2 . 0 質量%以下の割合で含まれ、
 N が 0 . 0 9 質量%以上 0 . 5 質量%以下の割合で含まれ、
 金属粉末の焼結体で構成されていることを特徴とする皮膚接触材料。

40

【請求項 11】

C o が主成分であり、
 C r が 1 6 質量%以上 3 5 質量%以下の割合で含まれ、
 M o が 3 質量%以上 1 2 質量%以下の割合で含まれ、
 S i が 0 . 3 質量%以上 2 . 0 質量%以下の割合で含まれ、
 N が 0 . 0 9 質量%以上 0 . 5 質量%以下の割合で含まれ、
 装飾品の製造に用いられることを特徴とする粉末冶金用金属粉末。

【請求項 12】

C o が主成分であり、C r が 1 6 質量%以上 3 5 質量%以下の割合で含まれ、M o が 3 質量%以上 1 2 質量%以下の割合で含まれ、S i が 0 . 3 質量%以上 2 . 0 質量%以下の

50

割合で含まれ、Nが0.09質量%以上0.5質量%以下の割合で含まれる金属粉末を含む組成物を、金属粉末射出成形法により成形し、成形体を得る工程と、

前記成形体を焼成し、焼結体を得る工程と、
を有することを特徴とする装飾品の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、装飾品、皮膚接触材料、粉末冶金用金属粉末および装飾品の製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

時計用外装部品のような装飾品には、まず、優れた美的外観が要求される。この美的外観の要素の1つとして、金属材料が有する特有の質感があり、金属材料が変質等を生じることなく製造時の状態を長期にわたって維持することが、この質感を維持することになる。

【0003】

一方、装飾品は、人が触れたり、持ったり、あるいは身に付けたりするような使われ方もする。このような場合、いわゆる金属アレルギーのような金属元素をアレルゲンとする免疫反応が生じるおそれがあるため、装飾品の構成材料に注意が必要である。

【0004】

しかしながら、装飾品が原因の金属アレルギーは以前からあったと考えられるものの、問題として顕在化したのは最近である。このため、金属アレルギーに配慮した装飾品の開発が急務になっている。

【0005】

特許文献1には、毒性およびアレルギー性の指摘が少ない元素のみを用いた生体装飾品が開示されている。具体的には、Ti-Mo系合金を用いることで、人体に対する安全性と加工性とを両立させることが開示されている。また、生体に密接な医療材料の例として、ステンレス(SUS316L等)、Co-Cr系合金等が例示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2004-292902号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、金属アレルギーは、アレルゲンとなる金属元素が溶出し、人体の組織と反応することによって発症すると考えられる。したがって、金属アレルギーに配慮した装飾品の開発に際しては、金属元素が溶出し難い特性、すなわち耐食性を高める必要がある。そして、耐食性を高めることで、前述した金属材料特有の質感も維持することができる。

【0008】

本発明の目的は、耐食性に優れた装飾品および皮膚接触材料、ならびに、耐食性が高い装飾品を容易に製造可能な粉末冶金用金属粉末および装飾品の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

上記目的は、下記の本発明により達成される。

本発明の装飾品は、Coが主成分であり、

Crが16質量%以上35質量%以下の割合で含まれ、

Moが3質量%以上12質量%以下の割合で含まれ、

10

20

30

40

50

Siが0.3質量%以上2.0質量%以下の割合で含まれ、
Nが0.09質量%以上0.5質量%以下の割合で含まれ、
金属粉末の焼結体で構成されている部位を含むことを特徴とする。

【0010】

これにより、金属元素が溶出し難く、体液等に対する耐性が高くなるので、耐食性に優れた装飾品が得られる。

【0011】

本発明の装飾品では、前記Siのうちの一部は酸化ケイ素として含まれており、
前記Siのうちの前記酸化ケイ素として含まれるSiの比率は、20質量%以上80質量%以下であることが好ましい。

10

【0012】

これにより、装飾品には、機械的特性の向上がもたらされる一方、酸化ケイ素が一定量存在することになるので、装飾品の内部に含まれるCo、Cr、Moといった遷移金属元素の酸化物量を十分に抑えることができ、信頼性の高い装飾品が得られる。また、装飾品の表面では、一定量の酸化ケイ素が酸化クロムや酸化モリブデンとともに化学的に安定な被膜を形成し、装飾品の耐食性をより高めることができる。

【0013】

本発明の装飾品では、前記酸化ケイ素は、前記焼結体の粒界に偏析していることが好ましい。

【0014】

これにより、金属結晶の肥大化がより確実に抑制されることとなり、より機械的特性に優れた装飾品が得られる。

20

【0015】

本発明の装飾品では、CuK_α線を用いたX線回折法により得られたX線回折パターンにおいて、ICDDカードに基づいて同定されたCoに起因するピークのうち最も高いピークの高さを1としたとき、ICDDカードに基づいて同定されたCo₃Moに起因するピークのうち最も高いピークの高さの比率は、0.01以上0.5以下であることが好ましい。

【0016】

これにより、装飾品に高い硬度と高い機械的特性とが付与されるため、有用な装飾品が得られる。

30

【0017】

本発明の装飾品では、前記Siの含有率に対する前記Nの含有率の割合(N/Si)は、質量比で0.1以上0.8以下であることが好ましい。

【0018】

これにより、装飾品における高い機械的特性と装飾品の表面における高い鏡面性とを両立させることができる。

【0019】

本発明の装飾品では、0.2%耐力が450MPa以上であり、ヤング率が150GPa以上であることが好ましい。

40

これにより、長期にわたる耐変形性に優れた装飾品が得られる。

【0020】

本発明の装飾品は、時計用外装部品であることが好ましい。

これにより、耐食性に優れ、金属アレルギーの発生や美的外観の悪化を抑制し得る時計用外装部品が得られる。

【0021】

本発明の装飾品は、装身具であることが好ましい。

これにより、耐食性に優れ、金属アレルギーの発生や美的外観の悪化を抑制し得る装身具が得られる。

【0022】

50

本発明の装飾品は、食器であることが好ましい。

これにより、耐食性に優れ、金属アレルギーの発生や美的外観の悪化を抑制し得る食器が得られる。

【0023】

本発明の皮膚接触材料は、Coが主成分であり、Crが16質量%以上35質量%以下の割合で含まれ、Moが3質量%以上12質量%以下の割合で含まれ、Siが0.3質量%以上2.0質量%以下の割合で含まれ、Nが0.09質量%以上0.5質量%以下の割合で含まれ、金属粉末の焼結体で構成されていることを特徴とする。

10

【0024】

これにより、耐食性に優れた皮膚接触材料を得ることができる。かかる皮膚接触材料を用いて人体に触れる可能性のある物品を製造することにより、金属アレルギーの発生や美的外観の悪化を抑制し得る物品を実現することができる。

【0025】

本発明の粉末冶金用金属粉末は、Coが主成分であり、Crが16質量%以上35質量%以下の割合で含まれ、Moが3質量%以上12質量%以下の割合で含まれ、Siが0.3質量%以上2.0質量%以下の割合で含まれ、Nが0.09質量%以上0.5質量%以下の割合で含まれ、装飾品の製造に用いられることを特徴とする。

20

【0026】

これにより、耐食性に優れた装飾品を容易に製造可能な粉末冶金用金属粉末が得られる。

【0027】

本発明の装飾品の製造方法は、Coが主成分であり、Crが16質量%以上35質量%以下の割合で含まれ、Moが3質量%以上12質量%以下の割合で含まれ、Siが0.3質量%以上2.0質量%以下の割合で含まれ、Nが0.09質量%以上0.5質量%以下の割合で含まれる金属粉末を含む組成物を、金属粉末射出成形法により成形し、成形体を得る工程と、

30

前記成形体を焼成し、焼結体を得る工程と、を有することを特徴とする。

これにより、耐食性に優れた装飾品を容易に製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【0028】

【図1】本発明の装飾品の実施形態を適用した時計ケースを示す斜視図である。

【図2】本発明の装飾品の実施形態を適用したベゼルを示す部分断面斜視図である。

【図3】本発明の装飾品の実施形態を適用した指輪を示す斜視図である。

【図4】本発明の装飾品の実施形態を適用したナイフを示す平面図である。

【図5】各サンプルNo. 39～45のテストピースにおけるN濃度とピッカース硬度との関係性を示すグラフである。

40

【発明を実施するための形態】

【0029】

以下、本発明の装飾品、皮膚接触材料、粉末冶金用金属粉末および装飾品の製造方法について、添付図面に示す好適実施形態に基づいて詳細に説明する。

【0030】

[装飾品]

本発明の装飾品の実施形態は、例えば、時計ケース（胴、裏蓋、胴と裏蓋とが一体化されたワンピースケース等）、時計バンド（バンド中留、バンド・バングル着脱機構等を含む）、ベゼル（例えば、回転ベゼル等）、りゅうず（例えば、ネジロック式りゅうず等

50

)、ボタン、ガラス縁、ダイヤルリング、見切板、パッキン等の時計用外装部品、メガネ(例えば、メガネフレーム)、ネクタイピン、カフスポタン、指輪、ネックレス、ブレスレット、アンクレット、ブローチ、ペンダント、イヤリング、ピアス等の装身具、スプーン、フォーク、箸、ナイフ、バターナイフ、栓抜き等の食器、ライターまたはそのケース、ゴルフクラブのようなスポーツ用品、銘板、パネル、賞杯、その他ハウジング(例えば携帯電話、スマートフォン、タブレット端末、モバイル型コンピューター、音楽プレーヤー、カメラ、シェーバー等のハウジング)の各種機器部品、各種容器等に適用可能である。これらの物品はいずれも、人体の皮膚に接して使用される可能性がある物であり、かつ、優れた美的外観が必要であるとともに、汗や唾液のような体液、食品、洗剤、その他の薬品等に対する耐性も必要とされる。したがって、これらの物品に本発明の装飾品を適用

10

【0031】

以下、本発明の装飾品の実施形態の例として、時計用外装部品、装身具および食器を挙げて説明する。

【0032】

(時計用外装部品)

まず、本発明の装飾品の実施形態を適用した時計用外装部品について説明する。

【0033】

図1は、本発明の装飾品の実施形態を適用した時計ケースを示す斜視図であり、図2は、本発明の装飾品の実施形態を適用したベゼルを示す部分断面斜視図である。

20

【0034】

図1に示す時計ケース11は、ケース本体112と、ケース本体112から突出するように設けられ、時計バンドを取り付けるためのバンド取付部114と、を備えている。このような時計ケース11は、図示しないガラス板や裏蓋とともに、容器を構築することができる。この容器内には、図示しないムーブメントや文字盤等が収納される。したがって、この容器は、ムーブメント等を外部環境から保護するとともに、時計の美的外観の大きな影響を及ぼす。

【0035】

図2に示すベゼル12は、環状をなしており、時計ケースに装着され、必要に応じて時計ケースに対して回転可能になっている。時計ケースにベゼル12が装着されると、ベゼル12が時計ケースの外側に位置するため、ベゼル12が時計の美的外観を左右することになる。

30

【0036】

また、このような時計ケース11やベゼル12は、人の腕等に触れた状態で使用されるため、長い期間にわたって汗に触れることになる。このため、時計ケース11やベゼル12の耐食性が低い場合には、汗によって錆の発生を招き、美的外観の悪化や機械的特性の低下等を引き起こすおそれがある。したがって、このような時計用外装部品の構成材料として後述する皮膚接触材料を用いることにより、耐食性に優れた時計用外装部品が得られる。

40

【0037】

(装身具)

次に、本発明の装飾品の実施形態を適用した装身具について説明する。

【0038】

図3は、本発明の装飾品の実施形態を適用した指輪を示す斜視図である。

図3に示す指輪21は、リング本体212と、リング本体212に設けられた台座214と、台座214に取り付けられた宝石216と、を備えている。この指輪21のうち、リング本体212および台座214は、後述する皮膚接触材料により一体的に構成されている。また、宝石216は、台座214が備えるかしめ爪218により固定されている。

【0039】

50

リング本体 2 1 2 および台座 2 1 4 は、人の指等に触れた状態で使用されるため、やはり長い期間にわたって汗に触れることになる。このため、リング本体 2 1 2 や台座 2 1 4 の耐食性が低い場合には、汗によって錆の発生を招き、美的外観の悪化や機械的特性の低下を引き起こすおそれがある。したがって、リング本体 2 1 2 および台座 2 1 4 の構成材料として後述する皮膚接触材料を用いることにより、耐食性に優れた装身具が得られる。

【 0 0 4 0 】

(食器)

次に、本発明の装飾品の実施形態を適用した食器について説明する。

【 0 0 4 1 】

図 4 は、本発明の装飾品の実施形態を適用したナイフを示す平面図である。

10

図 4 に示すナイフ 3 1 は、把持部 3 1 2 と、把持部 3 1 2 から延出する刃部 3 1 4 と、を備えている。これらの把持部 3 1 2 および刃部 3 1 4 は、後述する皮膚接触材料（装飾品用材料）により一体的に構成されている。また、把持部 3 1 2 は、人の手等に触れた状態で使用されるため、やはり長い期間にわたって汗に触れることになる。さらに、刃部 3 1 4 は、食品等に触れた状態で使用されるため、酸等に触れることになる。このため、把持部 3 1 2 や刃部 3 1 4 の耐食性が低い場合には、汗や酸によって錆の発生を招き、美的外観の悪化や機械的特性の低下を引き起こすおそれがある。したがって、把持部 3 1 2 および刃部 3 1 4 の構成材料として後述する皮膚接触材料を用いることにより、耐食性に優れた食器が得られる。

20

【 0 0 4 2 】

なお、以上説明したような時計用外装部品、装身具および食器の各形状は、一例に過ぎず、本発明の装飾品の実施形態は、図示した形状に限定されるものではない。例えば、時計用外装部品は、腕時計用の外装部品に限定されるものではなく、懐中時計用の外装部品にも適用可能である。

【 0 0 4 3 】

(構成材料)

次に、装飾品の構成材料（本発明の皮膚接触材料）について説明する。

【 0 0 4 4 】

上述したような装飾品の少なくとも一部は、C o - C r - M o - S i - N系の合金で構成されている。

30

【 0 0 4 5 】

このC o - C r - M o - S i - N系合金（以下、省略して「合金」ともいう。）は、C oが主成分であり、C rを16質量%以上35質量%以下の割合で含み、M oを3質量%以上12質量%以下の割合で含み、S iを0.3質量%以上2.0質量%以下の割合で含み、Nを0.09質量%以上0.5質量%以下の割合で含むものである。

【 0 0 4 6 】

このような合金は、高い耐食性を有する。このため、長期にわたって体液等が触れたりした場合でも、構成元素の溶出等を生じ難い。したがって、人体等に触れた状態が長期にわたって維持されたとしても、金属アレルギーの発生し難い装飾品を実現することができる。また、美的外観の悪化や機械的特性の低下等を生じ難いことから、信頼性の高い装飾品を実現することができる。

40

【 0 0 4 7 】

また、このような合金は、高い耐変形性を有する。このため、長期にわたって力が加わったり、力の強弱を繰り返したりした場合でも、変形し難い装飾品が得られる。このような装飾品は、優れた意匠性を長期にわたって維持し得るとともに、装飾以外の機能が付加されている場合には、その機能を長期にわたって維持し得るものとなる。

【 0 0 4 8 】

さらに、このような合金は、高い硬度を呈する。このため、耐摩耗性を有するとともに傷が付き難い装飾品が得られる。このような装飾品は、使用の過程で何らかの物体と接触したり落下衝撃を受けたりした場合でも、優れた美的外観を長期にわたって維持し得るも

50

のとなる。

【0049】

また、このような合金は、金属粉末の焼結体で構成されたもの、すなわち粉末冶金法で製造されたものである。粉末冶金法によれば、装飾品の形状を目的とする形状に近づけ易いため、寸法精度の高い装飾品が得られる。このため、意図した意匠を実現し易くなり、優れた美的外観を有する装飾品が得られる。さらに、金属粉末の焼結体は、金属組織の結晶粒径が小さく、かつ等方性の高いものとなる。このため、全方向からの力に対して高い耐変形性を有する装飾品が得られる。

【0050】

ここで、この合金を構成する元素のうち、Co（コバルト）は、合金の主成分であり、合金の基本的な特性に大きな影響を及ぼす。

10

【0051】

Coの含有率は、この合金を構成する元素の中で最も高くなるよう設定され、具体的には50質量%以上67.5質量%以下であるのが好ましく、55質量%以上67質量%以下であるのがより好ましい。

【0052】

Cr（クロム）は、主に合金の耐食性を向上させるよう作用する。これは、Crの添加によって合金に適量の不動態被膜（ Cr_2O_3 等）が形成され易くなり、化学的安定性が向上するためと考えられる。耐食性の向上によって、例えば体液と接触した場合でも金属イオンがより溶出し難くなるといった効果が期待される。したがって、Crを含む合金で構成された装飾品は、より生体への適合性に優れたものになる。また、CrがCoやMo、Siとともに用いられることで、装飾品の機械的特性をより高めることができる。

20

【0053】

装飾品を構成する合金におけるCrの含有率は、16質量%以上35質量%以下とされる。Crの含有率が前記下限値を下回ると、装飾品の耐食性が低下する。このため、装飾品が長期にわたって体液と接触した場合には、金属イオンの多量の溶出が生じるおそれがある。一方、Crの含有率が前記上限値を上回ると、MoやSiに対するCrの量が相対的に多くなり過ぎて、含有元素のバランスが崩れることになるため、機械的特性が低下する。

【0054】

なお、Crの含有率は、好ましくは26質量%以上35質量%以下とされ、より好ましくは27質量%以上34質量%以下とされ、さらに好ましくは28質量%以上33質量%以下とされる。

30

【0055】

Mo（モリブデン）は、主に装飾品の耐食性を高めるよう作用する。すなわち、Moの添加によってCrの添加による耐食性をより強化することができる。これは、Moを添加することにより、Crの酸化物を主材料とする不動態被膜がより緻密化されるためであると考えられる。したがって、Moが添加された合金は、さらに金属イオンが溶出し難くなり、生体への適合性が特に高い装飾品の実現に寄与する。

【0056】

この合金におけるMoの含有率は、3質量%以上12質量%以下とされる。Moの含有率が前記下限値を下回ると、装飾品の耐食性が不十分になるおそれがある。一方、Moの含有率が前記上限値を上回ると、CrやSiに対するMoの量が相対的に多くなり過ぎて、含有元素のバランスが崩れることになるため、機械的特性が低下する。

40

【0057】

なお、Moの含有率は、好ましくは5質量%以上12質量%以下とされ、より好ましくは5.5質量%以上11質量%以下とされ、さらに好ましくは6質量%以上9質量%以下とされる。

【0058】

また、Si（ケイ素）は、主に装飾品の機械的特性を高めるように作用する。Siの添

50

加によって合金中には、Siの一部が酸化した酸化ケイ素が生成される。酸化ケイ素としては、SiO、SiO₂等が挙げられる。このような酸化ケイ素は、装飾品の製造時において金属結晶が成長する際に、金属結晶が著しく肥大化するのを抑制する。このため、Siが添加された合金では、金属結晶の粒径が小さく抑えられることとなり、装飾品の機械的特性をより高めることができる。特に、Si原子が置換型元素としてCo原子を置換することにより、結晶構造がやや歪み、ヤング率が高くなる。したがって、Siを添加することにより、優れた機械的特性、特に優れたヤング率を得ることができる。その結果、より高い耐変形性を有する装飾品が得られる。

【0059】

また、上述したような効果が得られるためには、Siの含有率を0.3質量%以上2.0質量%以下に設定する必要がある。Siの含有率が前記下限値を下回ると、酸化ケイ素の量も少なくなるため、装飾品の製造時において金属結晶が肥大し易くなり、装飾品の機械的特性が低下する可能性が高くなる。一方、Siの含有率が前記上限値を上回ると、装飾品中に存在する酸化ケイ素の量が多くなり過ぎて、酸化ケイ素が空間的に連続して分布する領域が生じ易くなる。この領域では、機械的特性が低下する可能性が高くなる。

10

【0060】

なお、Siの含有率は、好ましくは0.5質量%以上1.0質量%以下とされ、より好ましくは0.6質量%以上0.9質量%以下とされる。

【0061】

また、Siのうちの一部は、前述したように酸化ケイ素の状態で存在していることが好ましいが、その存在量は、Siの全量に対して酸化ケイ素として含まれるSiの比率が20質量%以上80質量%以下であるのが好ましく、30質量%以上70質量%以下であるのがより好ましく、35質量%以上65質量%以下であるのがさらに好ましい。全Siのうち酸化ケイ素として含まれるSiの比率を前記範囲内に設定することで、装飾品には、上述したような機械的特性の向上といった効果をもたらされる一方、酸化ケイ素が一定量存在していることにより、この装飾品の内部に含まれるCo、Cr、Moといった遷移金属元素の酸化物を十分に抑えることができる。これらはすなわち、Siが、Co、CrおよびMoよりも酸化し易く、これらの遷移金属元素に結合している酸素をSiが奪うことによって還元反応を生じさせることから、Siの全量が酸化ケイ素でないということは、遷移金属元素に対して十分な還元反応を生じさせたことに等しいと考えられるからである。したがって、Siのうち酸化ケイ素として含まれるSiの比率が前記範囲内であることにより、装飾品では、上述したような高い機械的特性といった効果が、Co、CrまたはMoの酸化物によって阻害されることが抑制される。その結果、より信頼性の高い装飾品の実現が図られる。

20

30

【0062】

加えて、Coの酸化物が十分に少なくなることで、金属光沢を阻害する酸化物が減少する。このため、装飾品の表面において光が正反射し易くなり、鏡面性が高くなる。また、酸化ケイ素は、光透過性を有するため、金属光沢にそれほど悪影響を及ぼさないと考えられる。したがって、Siの全量に対して酸化ケイ素として含まれるSiの比率を前記範囲内に設定することで、装飾品において金属特有の質感がより高くなり、美的外観をさらに高めることができる。

40

【0063】

その一方、一定量の酸化ケイ素は、装飾品の表面においては、外気からの酸素補給によって、酸化クロムや酸化モリブデンとともに化学的に安定な被膜を形成することに寄与すると考えられる。このため、装飾品の表面には化学的安定性が付与され、装飾品の耐食性をより高めることにつながる。

【0064】

よって、一定量の酸化ケイ素が生成することによって、装飾品の表面の鏡面性を高めつつ、表面の耐食性についてもより高めることができる。

【0065】

50

また、Siのうちの酸化ケイ素として含まれるSiの比率を前記範囲内に設定することで、装飾品に対して適度な硬度が与えられることとなる。すなわち、酸化ケイ素でないSiが一定量存在することにより、Co、CrおよびMoのうちの少なくとも1種とSiとが硬質の金属間化合物を生成し、これが装飾品の硬度を高めると考えられる。装飾品の硬度が高くなることで、耐摩耗性や傷の付き難さを高めることができる。

【0066】

なお、Siを添加することにより、金属結晶の著しい成長は阻害されるので、その観点から言えば装飾品の硬度は低下する傾向にあるものの、一部のSiが金属間化合物を生成することにより、この硬度が著しく低下することが抑えられ、後述するような適度な硬度と、その適度な硬度からもたらされる十分な靱性とが得られると考えられる。

10

【0067】

この金属間化合物としては、特に限定されないが、一例を挙げると、 $CoSi_2$ 、 Cr_3Si 、 $MoSi_2$ 、 Mo_5Si_3 等が挙げられる。

【0068】

なお、金属間化合物の析出量を考慮すると、Moの含有率に対するSiの含有率の割合(Si/Mo)は、質量比で0.05以上0.2以下であるのが好ましく、0.08以上0.15以下であるのがより好ましい。これにより、装飾品に対してより高い機械的特性を付与することができる。

【0069】

また、酸化ケイ素は、いかなる位置に分布していてもよいが、粒界(金属結晶同士の界面)に偏析するように分布しているのが好ましい。酸化ケイ素がこのような位置に偏析していることで、金属結晶の肥大化がより確実に抑制されることとなり、より機械的特性に優れた装飾品が得られる。また、粒界に偏析した酸化ケイ素の析出物同士は、自ずと適度な距離を保つことになるため、装飾品中において酸化ケイ素の析出物をより均一に分散させることができる。その結果、酸化ケイ素が空間的に連続して分布する確率が低下することとなり、このような酸化ケイ素に基づく機械的特性の低下を避けることができる。

20

【0070】

また、偏析した酸化ケイ素の析出物については、定性分析の面分析により、その大きさや分布等を特定することができる。具体的には、電子線マイクロアナライザー(EPMA)によるSiの組成像において、Siが偏析している領域の平均径は0.1 μ m以上10 μ m以下であるのが好ましく、0.3 μ m以上8 μ m以下であるのがより好ましい。Siが偏析している領域の平均径が前記範囲内であれば、酸化ケイ素の析出物の大きさが前述したような各効果を奏するにあたって最適なものとなる。すなわち、Siが偏析している領域の平均径が前記下限値を下回ると、酸化ケイ素の析出物が十分な大きさに偏析しておらず、前記各効果が十分に得られないおそれがあり、一方、Siが偏析している領域の平均径が前記上限値を上回ると、装飾品の機械的特性が低下するおそれがある。

30

【0071】

なお、Siが偏析している領域の平均径は、Siの組成像において、Siが偏析している領域の面積と同じ面積を持つ円の直径(投影面積円相当径)の平均値として求めることができる。

40

【0072】

また、装飾品は、主にCoで構成された第1相と、主に Co_3Mo で構成された第2相と、を含んでいる。このうち、第2相が含まれていることにより、前述したSiを含む金属間化合物と同様、装飾品に高い硬度が付与されるため、信頼性向上の観点から有用な装飾品が得られる。一方、第2相が過剰に含まれている場合、それが著しく偏析し易くなり、機械的特性の低下を招くおそれがある。

【0073】

したがって、第1相と第2相は、上記の観点から適度な比率で含まれていることが好ましい。具体的には、装飾品について、CuK α 線を用いたX線回折法による結晶構造解析を行い、Coに起因するピークのうち最も高いピークの高さを1としたとき、 Co_3Mo

50

に起因するピークのうち最も高いピークの高さは0.01以上0.5以下であるのが好ましく、0.02以上0.4以下であるのがより好ましい。

【0074】

また、Coの前記ピークの高さを1としたときのCo₃Moの前記ピークの高さの比率が前記下限値を下回ると、合金の組成によっては、装飾品中においてCoに対するCo₃Moの比率が低下するので、硬度が低下するおそれがある。一方、Co₃Moの前記ピークの高さの比率が前記上限値を上回ると、合金の組成によっては、Co₃Moの存在量が過剰になり、Co₃Moが著しく偏析し易くなって装飾品の機械的特性が低下するおそれがある。

なお、CuK線は、通常、エネルギーが8.048keVの特性X線である。

10

【0075】

また、Coに起因するピークを同定するにあたっては、ICDD(The International Centre for Diffraction Data)カードのCoのデータベースに基づいて同定される。同様に、Co₃Moに起因するピークを同定するにあたっては、ICDDカードのCo₃Moのデータベースに基づいて同定される。

【0076】

また、装飾品においては、Co₃Moの存在比率が0.01質量%以上10質量%以下であるのが好ましく、0.05質量%以上5質量%以下であるのがより好ましい。これにより、高い硬度と高い機械的特性(靱性等)とを両立させた装飾品が得られる。

【0077】

20

なお、これらの存在比率は、結晶構造解析の結果からCo₃Moの存在比率を定量化することにより求められる。

【0078】

また、装飾品の少なくとも一部を構成する合金は、上述したような各元素以外に、N(窒素)を含んでいる。Nは、主に装飾品の機械的特性を高めるよう作用する。Nはオーステナイト化元素であるので、装飾品の結晶構造のオーステナイト化を促進し、靱性を高めるように作用する。

【0079】

また、Nを含むことにより、金属粉末の焼結体で構成された装飾品は、デンドライト相の生成が抑えられ、デンドライト相の含有率が非常に小さいものとなる。このような観点からも、靱性を高めることができる。

30

【0080】

したがって、Nを含む装飾品は、適度な硬度を有するとともに、靱性が高く、かつ、デンドライト相の含有率が小さいものとなる。このため、かかる装飾品は、耐衝撃性等にも富んだものとなる。

【0081】

ここで、デンドライト相は、樹枝状に成長した結晶組織のことであるが、このようなデンドライト相が多量に含まれると装飾品の機械的特性が低下する。したがって、デンドライト相の含有率を小さくすることは、装飾品の機械的特性を高めるにあたって有効である。具体的には、装飾品を走査型電子顕微鏡で観察し、得られた観察像においてデンドライト相が占める面積率が20%以下であるのが好ましく、10%以下であるのがより好ましい。このような条件を満足する装飾品は、機械的特性において特に優れたものとなる。

40

【0082】

また、装飾品は、前述したように金属粉末の焼結体で構成されている。金属粉末は、各粒子の体積が非常に小さいため、冷却速度が高く、冷却の均一性も高い。このため、このような金属粉末の焼結体で構成された装飾品では、デンドライト相の生成が抑えられている。一方、鑄造や鍛造、圧延等の従来法では、熔融金属を冷却する際、冷却すべき体積が従来よりも大きくなるため、冷却速度が小さくなり、冷却の均一性も低くなる。その結果、このような方法で製造された装飾品には、比較的多くのデンドライト相が生成すると考えられる。

50

【 0 0 8 3 】

なお、上述した面積率は、観察像の面積に対するデンドライト相が占める面積の割合として算出され、観察像の一辺は50 μm以上1000 μm以下程度に設定される。

【 0 0 8 4 】

上述したような効果が得られるためには、Nの含有率を0.09質量%以上0.5質量%以下に設定する必要がある。Nの含有率が前記下限値を下回ると、合金の組成によっては、装飾品の結晶構造のオーステナイト化が不十分になり、このため、装飾品の硬度が過度に高くなり、靱性も低下し易くなるおそれがある。これは、装飾品中にオーステナイト相(相)の他に、hcp構造(相)が多く析出するためであると考えられる。その結果、装飾品の機械的特性が低下するおそれがある。一方、Nの含有率が前記上限値を上回ると、合金の組成によっては、各種の窒化物が多量に生成されるとともに、焼結し難い組成になるおそれがある。このため、装飾品の焼結密度が低下し、機械的特性が低下するおそれがある。生成される窒化物としては、例えばCr₂N等が挙げられる。このような窒化物が析出すると、硬度も高くなるため、やはり靱性が低下することとなる。

10

【 0 0 8 5 】

なお、Nの含有率は、好ましくは0.12質量%以上0.4質量%以下とされ、より好ましくは0.14質量%以上0.25質量%以下とされ、さらに好ましくは0.15質量%以上0.22質量%以下とされる。

【 0 0 8 6 】

とりわけ0.15質量%以上0.22質量%の範囲内では、オーステナイト相が特に支配的となり、硬度の低下に伴って靱性の顕著な向上が認められる。このときの装飾品をCrK線を用いたX線回折法による結晶構造解析に供すると、オーステナイト相に起因する主ピークが非常に強く認められる一方、hcp構造に起因するピークおよびその他のピークは、いずれも主ピークの高さの5%以下になっている。このことからオーステナイト相が支配的であることが分かる。

20

【 0 0 8 7 】

一方、Siの含有率に対するNの含有率の割合(N/Si)は、質量比で0.1以上0.8以下であるのが好ましく、0.2以上0.6以下であるのがより好ましい。これにより、装飾品における高い機械的特性と装飾品の表面における高い鏡面性とを両立させることができる。すなわち、Siが一定量添加されることにより、一定量の酸化ケイ素が生成され、Co、CrおよびMoの酸化物量が減少するため、前述したように表面の鏡面性が高くなる一方、Siの添加量が多過ぎると、装飾品の機械的特性が低下するおそれがある。そこで、前記範囲内の割合でNが添加されると、Siを添加したことによる高い鏡面性と、Nを添加したことによる上述した効果を、それぞれ互いに相殺することなく発揮させることができるので、高い鏡面性と高い機械的特性とを両立させることができる。これは、SiとCo等の金属元素とが置換型固溶体を生成するのに対し、NとCo等の金属元素とは侵入型固溶体を生成するため、互いに共存し得るからであると考えられる。しかも、Siが固溶したことによる結晶構造の歪みが、Nが固溶することによって抑えられることも起因していると考えられ、これによって機械的特性の低下が防止されることが考えられる。

30

【 0 0 8 8 】

また、Siが添加されると、上述したように結晶構造に歪みが生じるが、この状態では熱膨張および熱収縮の挙動にヒステリシスが生じ易くなる。熱膨張および熱収縮の挙動に大きなヒステリシスがあると、経時的に装飾品の熱的特性が変化してしまうおそれがある。

40

【 0 0 8 9 】

これに対し、前述した割合でNが添加されていることにより、Nが結晶構造中に侵入して固溶するため、結晶構造の歪みが抑制される。その結果、熱膨張および熱収縮の挙動におけるヒステリシスが抑えられ、装飾品の熱的特性の安定化を図ることができる。

【 0 0 9 0 】

以上のことから、SiとNとが適度に添加されることによって、装飾品の機械的特性の

50

安定化および熱的特性の安定化をそれぞれ図ることができる。

【0091】

なお、Siの含有率に対するNの含有率の割合が前記下限値を下回ると、合金の組成によっては、結晶構造の歪みを十分に抑制することができず、靱性等が低下するおそれがある。一方、前記上限値を上回ると、合金の組成によっては、焼結し難い組成になり、装飾品の焼結密度が低下し、機械的特性も低下するおそれがある。

【0092】

また、装飾品の少なくとも一部を構成する合金は、上述したような各元素以外に、C（炭素）を含んでいてもよい。Cの添加によって装飾品の硬度や引張強さがより高められる。

10

【0093】

装飾品を構成する合金におけるCの含有率は、特に限定されないが、1.5質量%以下であるのが好ましく、0.7質量%以下であるのがより好ましい。Cの含有率が前記上限値を上回ると、合金の組成によっては、装飾品の脆性が大きくなり、機械的特性が低下するおそれがある。

【0094】

また、添加量の下限値は特に設定されないが、上述した効果が十分に発揮されるためには、下限値が0.05質量%程度に設定されるのが好ましい。

【0095】

また、Cの含有率はSiの含有率の0.02倍以上0.5倍以下程度であるのが好ましく、0.05倍以上0.3倍以下程度であるのがより好ましい。Siに対するCの比率を前記範囲内に設定することにより、酸化ケイ素や炭化物が装飾品の硬度や機械的特性に及ぼす悪影響を最小限に抑えることができる。

20

【0096】

さらに、Nの含有率はCの含有率の0.3倍以上10倍以下程度であるのが好ましく、2倍以上8倍以下程度であるのがより好ましい。Cに対するNの比率を前記範囲内に設定することにより、装飾品の硬度と機械的特性とのバランスを最適化することができる。このような装飾品は、耐摩耗性や傷が付き難いという特性を有しており、かつ、適度な靱性も有しているため耐衝撃性等にも富んだものとなる。

【0097】

この他、装飾品の少なくとも一部を構成する合金には、上述したような各元素以外に、製造時において不可避免的に生じる不純物の混入も許容される。その場合、不純物の合計の含有率は好ましくは1質量%以下とされ、より好ましくは0.5質量%以下とされ、さらに好ましくは0.2質量%以下とされる。このような不純物元素としては、例えば、B、O、Na、Mg、Al、P、S、Mn等が挙げられる。

30

【0098】

一方、装飾品の少なくとも一部を構成する合金は、実質的にNi（ニッケル）を含んでいないのが好ましい。Niは、金属アレルギーの原因物質（アレルゲン）のうち、感作率が特に高い元素として生体への影響が懸念されている元素でもある。装飾品は、人が触れたり、持ったり、あるいは身に付けたりするような使われ方もするので、実質的にNiを含んでいないことは、金属アレルギーの発生を抑える観点から有効である。本発明に係る装飾品の少なくとも一部を構成する合金には、製造時に不可避免的に混入してしまうNiを除いて、Niが添加されていない。このため、本発明に係る装飾品は、金属アレルギーを発生させ難く、生体への適合性が特に高いものとなる。なお、不可避免的に混入する場合も考慮すると、Niの含有率は0.05質量%以下であるのが好ましく、0.03質量%以下であるのがより好ましい。

40

【0099】

そして、装飾品の少なくとも一部を構成する合金のうち、上述したような各元素の残部がCoである。前述したように、Coの含有率は、合金に含まれる元素の中で最も高くなるよう設定される。

50

【0100】

なお、合金における各構成元素および組成比は、例えば、JIS G 1257に規定された原子吸光法、JIS G 1258に規定されたICP発光分析法、JIS G 1253に規定されたスパーク発光分析法、JIS G 1256に規定された蛍光X線分析法、JIS G 1211～G 1237に規定された重量・滴定・吸光光度法等により特定することができる。具体的には、SPECTRO社製固体発光分光分析装置（スパーク発光分析装置）、モデル：SPECTROLAB、タイプ：LAVMB08Aが挙げられる。

【0101】

また、C（炭素）およびS（硫黄）の特定に際しては、特に、JIS G 1211に規定された酸素気流燃焼（高周波誘導加熱炉燃焼）-赤外線吸収法も用いられる。具体的には、LECO社製炭素・硫黄分析装置、CS-200が挙げられる。

10

【0102】

さらに、N（窒素）およびO（酸素）の特定に際しては、特に、JIS G 1228に規定された鉄および鋼の窒素定量方法、JIS Z 2613に規定された金属材料の酸素定量方法も用いられる。具体的には、LECO社製酸素・窒素分析装置、TC-300/EF-300が挙げられる。

【0103】

また、図1に示す装飾品は、前述したように、金属粉末の焼結体で構成されたもの、すなわち粉末冶金法で製造されたものである。このような装飾品は、例えば鑄造法で製造されたものに比べて、耐食性および機械的特性（例えば、靱性、耐力等）に優れたものとなる。これは、粉末冶金法で製造された装飾品は、急冷して得られた金属粉末を用いて製造されたものである（体積が小さいため、急冷され易い）ため、鑄造法等に比べて金属結晶の著しい粒成長が生じ難く、そのため、肥大化した金属結晶が生成され難いからであると考えられる。また、粉末冶金法によれば、組成が均質になり易いため、Siや酸化ケイ素の分布も均一になり易い。したがって、均一な耐食性を有し、均一な機械的特性を有する装飾品が得られるとともに、個体ごとの差についても小さく抑えることができる。

20

【0104】

なお、Nを含む合金は、金属粉末製造時から材料中にNを固溶させ、その粉末を用いて得られた焼結体で構成されている。このため、装飾品には、ほぼ一様にNが分布しており、物性についてもほぼ一様にすることができる。したがって、かかる装飾品は、均質性が高くなるとともに、個体差がより抑えられたものとなる。

30

【0105】

装飾品の均質性は、前述したように、粉末製造時から金属材料中にNを固溶させ、その粉末を用いて粉末冶金法により製造された焼結体で構成されていることに由来していると考えられる。粉末製造時に金属材料中にNを固溶させるには、例えば、原料に含まれるCo、Cr、MoおよびSiのうちの少なくとも1種をあらかじめ窒化させておく方法、原料を熔融する際または熔融した後に熔融金属（溶湯）を窒素ガス雰囲気中に保持する方法、熔融金属中に窒素ガスを注入する（窒素ガスでバブリングする）方法等が用いられる。

40

【0106】

なお、金属粉末を成形してなる成形体や、それを焼結してなる焼結体を、窒素ガス雰囲気中で加熱する、あるいは、窒素ガス雰囲気中でHIP処理を施すことにより、Nを合金中に含浸させる方法もある（窒化処理）。しかしながら、これらの方法では、成形体や焼結体の表層部から内層部まで均等に窒化することは難しく、仮にできたとしても窒化速度を抑えながら極めて長い時間をかけて行う必要があるため、装飾品の製造効率の観点でやや問題がある。

【0107】

なお、粉末中にNを固溶させて得られた成形体を脱脂、焼成する場合には、窒素ガスやアルゴンガス等の不活性ガス中で脱脂、焼成することにより、固溶させたNの濃度の変動を抑えることができる。

50

【0108】

装飾品の製造に用いられる金属粉末（本発明の粉末冶金用金属粉末）としては、前述したような合金で構成された粉末が用いられる。その平均粒径は、 $3\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下であるのが好ましく、 $4\mu\text{m}$ 以上 $80\mu\text{m}$ 以下であるのがより好ましく、 $5\mu\text{m}$ 以上 $60\mu\text{m}$ 以下であるのがさらに好ましい。このような粒径の金属粉末を用いることにより、高密度で耐食性および機械的特性が高く、かつ表面の鏡面性が高い装飾品を製造することができる。

【0109】

なお、平均粒径は、レーザー回折法により得られた粒度分布において、質量基準で小径側からの累積量が50%になるときの粒径として求められる。

10

【0110】

また、金属粉末の平均粒径が前記下限値を下回った場合、粉末冶金における成形性が低下するため、装飾品の密度が低下し、耐食性および機械的特性が低下するおそれがある。一方、金属粉末の平均粒径が前記上限値を上回った場合、粉末冶金において金属粉末の充填性が低下するため、やはり装飾品の密度が低下し、機械的特性や表面の鏡面性が低下するおそれがある。

【0111】

また、金属粉末の粒度分布は、できるだけ狭いのが好ましい。具体的には、金属粉末の平均粒径が前記範囲内であれば、最大粒径が $200\mu\text{m}$ 以下であるのが好ましく、 $150\mu\text{m}$ 以下であるのがより好ましい。金属粉末の最大粒径を前記範囲内に制御することにより、金属粉末の粒度分布をより狭くすることができ、装飾品の耐食性、機械的特性および表面の鏡面性のさらなる向上を図ることができる。

20

【0112】

なお、上記の最大粒径とは、レーザー回折法により得られた粒度分布において、質量基準で小径側からの累積量が99.9%となるときの粒径のことをいう。

【0113】

また、金属粉末の粒子の短径を $PS[\mu\text{m}]$ とし、長径を $PL[\mu\text{m}]$ としたとき、 PS/PL で定義されるアスペクト比の平均値は、0.4以上1以下程度であるのが好ましく、0.7以上1以下程度であるのがより好ましい。このようなアスペクト比の金属粉末は、その形状が比較的球形に近くなるので、圧粉成形された際の充填率が高められる。その結果、耐食性、機械的特性および表面の鏡面性の高い装飾品を得ることができる。

30

【0114】

なお、前記長径とは、粒子の投影像においてとりうる最大長さであり、前記短径とは、その最大長さに直交する方向の最大長さである。また、アスペクト比の平均値は、金属粉末の粒子100個以上についての測定値の平均値として求められる。

【0115】

一方、装飾品の断面において、1つの結晶組織の長径を CL とし、短径を CS としたとき、 CS/CL で定義される結晶組織のアスペクト比の平均値は、0.4以上1以下程度であるのが好ましく、0.5以上1以下程度であるのがより好ましい。このようなアスペクト比の結晶組織は、異方性の小さいものとなるので、加わる力の方向によらず優れた耐力等の機械的特性を示す装飾品の実現に寄与する。すなわち、このような装飾品は、どのような姿勢で使用されても、優れた耐変形性を有するものとなる。

40

【0116】

なお、前記長径とは、装飾品の断面の観察像において1つの結晶組織がとりうる最大長さであり、前記短径とは、その最大長さに直交する方向の最大長さである。また、アスペクト比の平均値は、結晶組織100個以上についての測定値の平均値として求められる。

【0117】

また、装飾品は、その内部に微小な独立した空孔を有しているのが好ましい。このような空孔を有していることにより、装飾品では、仮に内部で亀裂等が発生した場合でも、その亀裂の進展は、亀裂が空孔に達した時点で止まり易くなる。このため、それ以上の亀裂

50

の進展が防止され、装飾品が破壊に至ることを防止することができる。したがって、このような装飾品は、引張強さ等の機械的特性においてより優れたものとなる。

【0118】

空孔の平均径は、 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下であるのが好ましく、 $0.3\mu\text{m}$ 以上 $8\mu\text{m}$ 以下であるのがより好ましい。空孔の平均径が前記範囲内であれば、空孔自体が亀裂の起点になり難く、かつ、空孔が一定の体積を持つために亀裂の進展を留める確率を高めることができる。すなわち、空孔径の最適化が図られることにより、亀裂の発生確率の上昇を抑えつつ、亀裂の進展確率を低下させることにより、装飾品全体の機械的特性をより高めることができる。

【0119】

なお、空孔の平均径は、装飾品の断面についての走査型電子顕微鏡像において、空孔の面積と同じ面積を持つ円の直径（投影面積円相当径）の平均値として求めることができる。

【0120】

また、装飾品の観察像において、空孔が占める面積率は、 0.001% 以上 1% 以下であるのが好ましく、 0.005% 以上 0.5% 以下であるのがより好ましい。空孔が占める面積率が前記範囲内であれば、装飾品の機械的特性をより高めることができる。

【0121】

なお、この面積率は、観察像の面積に対する空孔が占める面積の割合として算出され、観察像の一辺は $50\mu\text{m}$ 以上 $1000\mu\text{m}$ 以下程度に設定される。

【0122】

また、装飾品は、そのビッカース硬度が 200 以上 480 以下であるのが好ましく、 240 以上 380 以下であるのがより好ましい。このような硬度の装飾品は、耐摩耗性や傷の付き難い性質を有するものとなる。また、装飾品に十分な靱性を付与することにもなる。

【0123】

なお、装飾品のビッカース硬度は、JIS Z 2244に規定された試験方法に準拠して測定される。

【0124】

また、装飾品の引張強さは、 520MPa 以上であるのが好ましく、 600MPa 以上 1500MPa 以下であるのがより好ましい。このような引張強さの装飾品は、やはり長期にわたる耐変形性に優れたものとなる。

【0125】

同様に、装飾品の 0.2% 耐力は、 450MPa 以上であるのが好ましく、 500MPa 以上 1200MPa 以下であるのがより好ましい。このような 0.2% 耐力の装飾品は、やはり長期にわたる耐変形性に優れたものとなる。

【0126】

これらの引張強さおよび 0.2% 耐力は、JIS Z 2241に規定された試験方法に準拠して測定される。

【0127】

さらに、装飾品の伸びは、 2% 以上 50% 以下であるのが好ましく、 10% 以上 45% 以下であるのがより好ましい。このような伸びを有する装飾品は、欠損や割れ等が生じ難いことから、耐衝撃性に優れたものとなる。

【0128】

装飾品の伸び（破断伸び）は、JIS Z 2241に規定された試験方法に準拠して測定される。

【0129】

また、装飾品のヤング率は、 150GPa 以上であるのが好ましく、 170GPa 以上 300GPa 以下であるのがより好ましい。このようなヤング率を有する装飾品は、とりわけ変形し難いものとなる。

10

20

30

40

50

【0130】

また、装飾品の磁化率は、 3×10^6 [cm³/g]以下であるのが好ましく、0以上 2×10^6 [cm³/g]以下であるのがより好ましい。このような比較的低い磁化率を有する装飾品は、例えば時計用外装部品等に適用された場合、外部磁界によって外装部品が磁化し難くなる。このため、磁化した外装部品がムーブメントの挙動に悪影響を及ぼすことが抑制され、時計の安定的な動作を実現することができる。

【0131】

なお、装飾品の製造に用いられる金属粉末としては、例えば、アトマイズ法（例えば、水アトマイズ法、ガスアトマイズ法、高速回転水流アトマイズ法等）、還元法、カルボニル法、粉砕法等の各種粉末化法により製造されたものが挙げられる。

10

【0132】

このうち、アトマイズ法により製造されたものが好ましく用いられ、水アトマイズ法または高速回転水流アトマイズ法により製造されたものであるのがより好ましく用いられる。アトマイズ法は、熔融金属（溶湯）を、高速で噴射された流体（液体または気体）に衝突させることにより、溶湯を微粉化するとともに冷却して、金属粉末を製造する方法である。金属粉末をこのようなアトマイズ法によって製造することにより、極めて微小な粉末を効率よく製造することができる。また、得られる粉末の粒子形状が表面張力の作用により球形状に近くなる。このため、粉末冶金法において金属粉末を成形したとき充填率の高い成形体を得られる。その結果、機械的特性に優れた装飾品を得られる。

20

【0133】

[装飾品の製造方法]

次に、本発明の装飾品の製造方法の実施形態について説明する。

【0134】

本実施形態に係る装飾品の製造方法は、前述した粉末冶金用金属粉末（本発明の粉末冶金用金属粉末）を成形し、成形体を得る工程と、この成形体を焼成し、焼結体を得る工程と、を有する。以下、各工程について順次詳述する。

【0135】

[1]

[1-1] 混練工程

まず、粉末冶金用金属粉末を有機バインダーとともに混練し、混練物を得る。

30

【0136】

混練物中の有機バインダーの含有率は、成形条件や成形する形状等に応じて適宜設定されるが、混練物全体の2質量%以上20質量%以下程度であるのが好ましく、5質量%以上10質量%以下程度であるのがより好ましい。有機バインダーの含有率を前記範囲内に設定することにより、混練物は良好な流動性を有するものとなる。これにより、成形の際の混練物の充填性が向上し、最終的に目的とする形状により近い形状（ニアネットシェイプ）の焼結体を得られる。

【0137】

有機バインダーとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体等のポリオレフィン、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート等のアクリル系樹脂、ポリスチレン等のスチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル、ポリエーテル、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンまたはこれらの共重合体等の各種樹脂や、各種ワックス、パラフィン、高級脂肪酸（例：ステアリン酸）、高級アルコール、高級脂肪酸エステル、高級脂肪酸アミド等の各種有機バインダーが挙げられ、これらのうち1種または2種以上を混合して用いることができる。

40

【0138】

また、混練物中には、必要に応じて、可塑剤が添加されていてもよい。この可塑剤としては、例えば、フタル酸エステル（例：DOP、DEP、DBP）、アジピン酸エステル、トリメリット酸エステル、セバシン酸エステル等が挙げられ、これらのうちの1種また

50

は2種以上を混合して用いることができる。

【0139】

さらに、混練物中には、粉末冶金用金属粉末、有機バインダー、可塑剤の他に、例えば、滑剤、酸化防止剤、脱脂促進剤、界面活性剤等の各種添加物を必要に応じて添加することができる。

【0140】

なお、混練条件は、用いる粉末冶金用金属粉末の金属組成や粒径、有機バインダーの組成、およびこれらの配合量等の諸条件により異なるが、その一例を挙げれば、混練温度50以上200以下程度、混練時間15分以上210分以下程度とすることができる。

【0141】

また、混練物は、必要に応じ、ペレット（小塊）化される。ペレットの粒径は、例えば、1mm以上15mm以下程度とされる。

【0142】

なお、混練物に代えて、造粒粉末を製造するようにしてもよい。これらの混練物および造粒粉末等が、後述する成形工程に供される組成物の一例である。

【0143】

[1-2] 成形工程

次に、混練物を成形して、装飾品と同形状の成形体を製造する。

【0144】

成形方法としては、特に限定されず、例えば、圧粉成形（圧縮成形）法、金属粉末射出成形（MIM: Metal Injection Molding）法、押出成形法等の各種成形法を用いることができる。このうち、ニアネットシェイプの焼結体を製造し得るという観点から、金属粉末射出成形法が好ましく用いられる。

【0145】

また、圧粉成形法の場合の成形条件は、用いる粉末冶金用金属粉末の組成や粒径、有機バインダーの組成、およびこれらの配合量等の諸条件によって異なるが、成形圧力が200MPa以上1000MPa以下（ 2 t/cm^2 以上 10 t/cm^2 以下）程度であるのが好ましい。

【0146】

また、金属粉末射出成形法の場合の成形条件は、やはり諸条件によって異なるものの、材料温度が80以上210以下程度、射出圧力が50MPa以上500MPa以下（ 0.5 t/cm^2 以上 5 t/cm^2 以下）程度であるのが好ましい。

【0147】

また、押出成形法の場合の成形条件は、やはり諸条件によって異なるものの、材料温度が80以上210以下程度、押出圧力が50MPa以上500MPa以下（ 0.5 t/cm^2 以上 5 t/cm^2 以下）程度であるのが好ましい。

【0148】

このようにして得られた成形体は、金属粉末の粒子同士の間隙に、有機バインダーが一樣に分布した状態となる。

【0149】

なお、作製される成形体の形状寸法は、以降の脱脂工程および焼成工程における成形体の収縮分を見込んで決定される。

【0150】

また、必要に応じて、成形体に対して切削、研磨、切断等の機械加工を施すようにしてもよい。成形体は、硬度が比較的 low、かつ比較的塑性に富んでいるため、成形体の形状が崩れるのを防止しつつ、容易に機械加工を施すことができる。このような機械加工によれば、最終的に寸法精度の高い装飾品をより容易に得ることができる。

【0151】

[2]

[2-1] 脱脂工程

10

20

30

40

50

次に、得られた成形体に脱脂処理（脱バインダー処理）を施し、脱脂体を得る。

【0152】

具体的には、成形体を加熱して、有機バインダーを分解することにより、成形体中から有機バインダーの少なくとも一部を除去して、脱脂処理がなされる。

【0153】

この脱脂処理は、例えば、成形体を加熱する方法、バインダーを分解するガスに成形体を曝す方法等が挙げられる。

【0154】

成形体を加熱する方法を用いる場合、成形体の加熱条件は、有機バインダーの組成や配合量によって若干異なるものの、温度100 以上750 以下×0.1時間以上20時間以下程度であるのが好ましく、150 以上600 以下×0.5時間以上15時間以下程度であるのがより好ましい。これにより、成形体を焼結させることなく、成形体の脱脂を必要かつ十分に行うことができる。その結果、脱脂体の内部に有機バインダー成分が多量に残留してしまうのを確実に防止することができる。

10

【0155】

また、成形体を加熱する際の雰囲気は、特に限定されず、水素のような還元性ガス雰囲気、窒素、アルゴンのような不活性ガス雰囲気、大気のような酸化性ガス雰囲気、またはこれらの雰囲気を減圧した減圧雰囲気等が挙げられる。

【0156】

一方、バインダーを分解するガスとしては、例えば、オゾンガス等が挙げられる。

20

【0157】

なお、このような脱脂工程は、脱脂条件の異なる複数の過程（ステップ）に分けて行うことにより、成形体中の有機バインダーをより速やかに、そして、成形体に残存させないように分解・除去することができる。

【0158】

また、必要に応じて、脱脂体に対して切削、研磨、切断等の機械加工を施すようにしてもよい。脱脂体は、硬度が比較的低く、かつ比較的可塑性に富んでいるため、脱脂体の形状が崩れるのを防止しつつ、容易に機械加工を施すことができる。このような機械加工によれば、最終的に寸法精度の高い装飾品をより容易に得ることができる。

30

【0159】

[2-2] 焼成工程

次に、得られた脱脂体を、焼成炉で焼成して焼結体を得る。すなわち、粉末冶金用金属粉末の粒子同士の界面で拡散が生じ、焼結に至る。その結果、焼結体を得られる。

【0160】

焼成温度は、粉末冶金用金属粉末の組成や粒径等によって異なるが、一例として900 以上1400 以下程度とされる。また、好ましくは1050 以上1300 以下程度とされる。

【0161】

また、焼成時間は、0.2時間以上7時間以下とされるが、好ましくは1時間以上6時間以下程度とされる。

40

【0162】

なお、焼成工程においては、途中で焼結温度や後述する焼成雰囲気を变化させるようにしてもよい。

【0163】

また、焼成の際の雰囲気は、特に限定されないが、金属粉末の著しい酸化を防止することを考慮した場合、水素のような還元性ガス雰囲気、アルゴンのような不活性ガス雰囲気、またはこれらの雰囲気を減圧した減圧雰囲気等が好ましく用いられる。

【0164】

また、このようにして得られた焼結体に対し、さらにHIP処理（熱間等方加圧処理）等を施すようにしてもよい。これにより、焼結体のさらなる高密度化を図り、より機械的

50

特性に優れた装飾品を得ることができる。

【0165】

HIP処理の条件としては、例えば、温度が850 以上1200 以下、時間が1時間以上10時間以下程度とされる。

【0166】

また、加圧力は、50MPa以上であるのが好ましく、100MPa以上であるのがより好ましい。

【0167】

このようにして焼結体を得られ、この焼結体を少なくとも一部とする装飾品が得られる。

10

【0168】

なお、必要に応じて、得られた焼結体に研磨処理を施すようにしてもよい。研磨処理としては、例えば、パレル研磨、サンドブラスト等が挙げられる。

【0169】

一方、このようにして得られた焼結体は、人体に触れる可能性がある物品を製造するための皮膚接触材料として有用である。したがって、前述した成形工程において目的とする形状を得るのではなく、上記のようにして得られた焼結体に対し、例えば切削、研削のような機械加工、レーザー加工、電子線加工、ウォータージェット加工、放電加工、プレス加工、押出加工、圧延加工、鍛造加工、曲げ加工、絞り加工、引き抜き加工、転造加工、せん断加工等の加工を施すことにより、目的とする形状に成形し、各種の装飾品を製造するようにしてもよい。

20

【0170】

そして、この皮膚接触材料は、人体の皮膚に接触する状態で使用される物であれば、前述した装飾品に限らず、その物の皮膚に接触する面のうち少なくとも一部を構成する材料としていかなるものにも用いることができる。かかる物品としては、例えば、脊柱固定器具、骨折固定材、人工関節、人工骨頭のような各種人工骨、埋め込み型人工心臓、心臓ペースメーカー、人工弁、ステント、ガイドワイヤー、血管栓塞用ワイヤー、血管栓塞用クリップ、人工内耳、人工外耳、注射針、メス、鉗子、カテーテル、内視鏡のような手術用機器等が挙げられる。

【0171】

また、上述した本発明の粉末冶金用金属粉末は、成形体の形状を適宜選択することにより、各種の装飾品の製造に用いられる。かかる粉末冶金用金属粉末を用いることで、ほとんど後加工を施すことなく、目的とする形状の装飾品を容易に製造することができる。そして、得られた装飾品は、上述したように、耐力等の機械的特性に優れ、かつ、耐食性に優れたものとなる。

30

【0172】

また、前述した皮膚接触材料は、オステナイト化元素であるNを所定量含むため、焼結体中にはオステナイト相(相)が比較的多く含まれている。そこで、例えば図4に示すようなナイフ31の刃部314に対して、ショットピーニング等の加工誘起マルテンサイト化処理を施すようにしてもよい。これにより、把持部312には比較的多くのオステナイト相が含まれている状態が維持される一方、刃部314ではマルテンサイト変態が生じ、オステナイト相の一部または全部がマルテンサイト相に変化する。その結果、刃部314の硬度が相対的に高くなり、刃部314の切れ味が高くなるとともに刃こぼれや傷付きの抑制を図ることができる。また、刃部314の鏡面性が高くなり、美的外観をより高めることができる。さらに、把持部312の韌性等は維持されるため、手になじみやすい把持部312を実現することができる。

40

【0173】

なお、このように装飾品の一部をマルテンサイト化する処理は、必要に応じてナイフ以外の装飾品に適用してもよい。

【0174】

50

以上、本発明の装飾品、皮膚接触材料、粉末冶金用金属粉末および装飾品の製造方法について、好適な実施形態に基づいて説明したが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0175】

例えば、上記において列挙した装飾品は、一例であり、本発明はそれ以外の装飾品にも適用可能である。

また、本発明の装飾品の製造方法には、任意の工程が追加されてもよい。

【実施例】

【0176】

次に、本発明の具体的実施例について説明する。

1. テストピースの製造
(サンプルNo. 1)

[1] まず、表1に示す合金組成の原材料を高周波誘導炉で溶融するとともに、水アトマイズ法により粉末化して金属粉末を得た。次いで、目開き150 μ mの標準ふるいを用いて分級した。なお、Nは、Crに結合させた状態(窒化クロムの状態)で原材料に含ませた。また、合金組成の特定には、SPECTRO社製固体発光分光分析装置(スパーク発光分析装置)、モデル:SPECTROLAB、タイプ:LAVMB08Aを用いた。また、C(炭素)の定量分析には、LECO社製炭素・硫黄分析装置、CS-200を用いた。さらに、N(窒素)の定量分析には、LECO社製酸素・窒素分析装置、TC-300/EF-300を用いた。

【0177】

[2] 次に、金属粉末と、ポリプロピレンおよびワックスの混合物(有機バインダー)とを、質量比で9:1となるように秤量して混合し、混合原料を得た。

[3] 次に、この混合原料を混練機で混練し、混練物を得た。

【0178】

[4] 次に、この混練物を、以下に示す成形条件で、射出成形機で成形し、成形体を作製した。

【0179】

<成形条件>

- ・材料温度: 150
- ・射出圧力: 11MPa (110kgf/cm²)

【0180】

[5] 次に、この成形体を以下の脱脂条件で脱脂し、脱脂体を得た。

<脱脂条件>

- ・加熱温度: 470
- ・加熱時間: 1時間
- ・加熱雰囲気: 窒素雰囲気

【0181】

[6] 次に、得られた脱脂体を、以下の焼成条件で焼成し、焼結体を得た。これによりテストピースを得た。

【0182】

<焼成条件>

- ・加熱温度: 1300
- ・加熱時間: 3時間
- ・加熱雰囲気: アルゴン雰囲気

【0183】

(サンプルNo. 2~17)

製造条件を表1に示す条件にした以外は、それぞれサンプルNo. 1と同様にしてテストピースを得た。

【0184】

10

20

30

40

50

(サンプル N o . 1 8 ~ 2 1)

原材料を高周波誘導炉で溶融する際、溶融金属中に窒素ガスを注入した。この際、注入時間を適宜変更することにより、Nの含有率を変えるようにした。

【 0 1 8 5 】

そして、それ以外の製造条件を表1に示すようにした以外は、それぞれサンプルN o . 1と同様にしてテストピースを得た。

【 0 1 8 6 】

【 表 1 】

表1

		テストピース												N含浸法	製造法			
		合金組成										Si/Mo	C/Si			N/Si	N/C	
		Cr	Mo	Si	C	N	Ni	Co	質量%									
サンプルNo.1	実施例	29.8	6.80	0.78	0.02	0.13	0.01	残部	0.115	0.026	0.167	6.50	窒化金属原料	粉末冶金				
サンプルNo.2	実施例	27.3	8.43	0.96	0.04	0.18	0.01	残部	0.114	0.042	0.188	4.50	窒化金属原料	粉末冶金				
サンプルNo.3	実施例	28.5	7.21	0.83	0.03	0.12	0.01	残部	0.115	0.036	0.145	4.00	窒化金属原料	粉末冶金				
サンプルNo.4	実施例	26.1	5.32	0.34	0.02	0.09	0.01	残部	0.064	0.059	0.265	4.50	窒化金属原料	粉末冶金				
サンプルNo.5	実施例	31.9	6.50	0.71	0.07	0.23	0.01	残部	0.109	0.099	0.324	3.29	窒化金属原料	粉末冶金				
サンプルNo.6	実施例	33.5	9.27	0.65	0.13	0.28	0.01	残部	0.070	0.200	0.431	2.15	窒化金属原料	粉末冶金				
サンプルNo.7	実施例	34.9	11.80	0.95	0.35	0.27	0.01	残部	0.081	0.368	0.284	0.77	窒化金属原料	粉末冶金				
サンプルNo.8	実施例	27.1	5.49	0.96	0.07	0.11	0.01	残部	0.175	0.073	0.115	1.57	窒化金属原料	粉末冶金				
サンプルNo.9	実施例	26.1	5.11	0.83	0.04	0.12	0.02	残部	0.162	0.048	0.145	3.00	窒化金属原料	粉末冶金				
サンプルNo.10	実施例	29.9	10.75	0.65	1.19	0.21	0.02	残部	0.060	1.831	0.323	0.18	窒化金属原料	粉末冶金				
サンプルNo.11	実施例	29.8	6.80	0.78	0.05	0.26	0.01	残部	0.115	0.064	0.333	5.20	窒化金属原料	粉末冶金				
サンプルNo.12	実施例	27.3	8.43	0.96	0.04	0.36	0.01	残部	0.114	0.042	0.375	9.00	窒化金属原料	粉末冶金				
サンプルNo.13	実施例	28.5	7.21	0.83	0.03	0.24	0.01	残部	0.115	0.036	0.289	8.00	窒化金属原料	粉末冶金				
サンプルNo.14	実施例	26.1	5.32	0.54	0.00	0.18	0.01	残部	0.102	0.000	0.333	-	窒化金属原料	粉末冶金				
サンプルNo.15	実施例	22.5	6.50	0.71	0.03	0.17	0.01	残部	0.109	0.042	0.239	5.67	窒化金属原料	粉末冶金				
サンプルNo.16	実施例	16.7	10.80	0.78	0.02	0.16	0.01	残部	0.072	0.026	0.205	8.00	窒化金属原料	粉末冶金				
サンプルNo.17	実施例	29.5	3.62	0.64	0.04	0.18	0.01	残部	0.177	0.063	0.281	4.50	窒化金属原料	粉末冶金				
サンプルNo.18	実施例	31.9	6.50	0.71	0.03	0.46	0.01	残部	0.109	0.042	0.648	15.33	溶湯注入	粉末冶金				
サンプルNo.19	実施例	27.1	5.49	0.96	0.07	0.35	0.01	残部	0.175	0.073	0.365	5.00	溶湯注入	粉末冶金				
サンプルNo.20	実施例	26.1	5.11	0.83	0.04	0.31	0.02	残部	0.162	0.048	0.373	7.75	溶湯注入	粉末冶金				
サンプルNo.21	実施例	29.9	6.52	0.65	1.19	0.42	0.02	残部	0.100	1.831	0.646	0.35	溶湯注入	粉末冶金				

【 0 1 8 7 】

(サンプル N o . 2 2 ~ 2 5)

まず、Nを含まない原材料を用いて、それぞれサンプルN o . 1と同様にして金属粉末を得た。

【 0 1 8 8 】

次に、この金属粉末を用いるとともに、焼成条件の加熱雰囲気アルゴン50体積%と窒素50体積%の混合ガス雰囲気に替えるようにした以外は、それぞれサンプルN o . 1と同様に焼結体を得た。この際、窒素ガスの分圧を適宜変更することにより、焼結体中に含まれるNの含有率を変えるようにした。

10

20

30

40

50

【0189】

そして、それ以外の製造条件を表2に示すようにした以外は、それぞれサンプルNo. 1と同様にしてテストピースを得た。

【0190】

(サンプルNo. 26、27)

まず、Nを含まない原材料を用いて、それぞれサンプルNo. 1と同様にして金属粉末を得た。

【0191】

次に、この金属粉末を用いるようにした以外は、それぞれサンプルNo. 1と同様にしてテストピースを得た。

10

【0192】

(サンプルNo. 28、29)

表2に示す合金組成の原材料を高周波誘導炉で溶融した後、鑄型に溶融金属を流し込み、それぞれ鑄造体を得た。これにより、テストピースを得た。

【0193】

(サンプルNo. 30～32)

製造条件を表2に示す条件にした以外は、それぞれサンプルNo. 1と同様にしてテストピースを得た。

【0194】

(サンプルNo. 33～35)

表2に示す合金組成の原材料を高周波誘導炉で溶融した後、鑄型に溶融金属を流し込み、それぞれ鑄造体を得た。これにより、テストピースを得た。

20

【0195】

(サンプルNo. 36～38)

原材料を高周波誘導炉で溶融する際、溶融金属中に窒素ガスを注入した。この際、注入時間を適宜変更することにより、Nの含有率を変えるようにした。

【0196】

そして、それ以外の製造条件を表2に示すようにした以外は、それぞれサンプルNo. 1と同様にしてテストピースを得た。

【0197】

30

【表 2】

表2

		テストピース													N含浸法	製造法		
		合金組成											Si/Mo	C/Si			N/Si	N/C
		Cr	Mo	Si	C	N	Ni	Co	質量%									
サンプルNo.22	比較例	29.1	5.88	0.71	0.02	0.01	0.01	残部	0.121	0.028	0.014	0.50	焼結時窒化	粉末冶金				
サンプルNo.23	比較例	32.4	6.76	1.45	0.06	0.03	0.02	残部	0.214	0.041	0.021	0.50	焼結時窒化	粉末冶金				
サンプルNo.24	比較例	33.5	9.27	0.65	0.13	0.56	0.01	残部	0.070	0.200	0.862	4.31	焼結時窒化	粉末冶金				
サンプルNo.25	比較例	34.9	11.80	0.95	0.35	0.54	0.01	残部	0.081	0.368	0.568	1.54	焼結時窒化	粉末冶金				
サンプルNo.26	比較例	29.4	5.89	0.26	0.06	0.00	0.85	残部	0.044	0.231	0.000	0.00	—	粉末冶金				
サンプルNo.27	比較例	31.6	6.74	2.06	0.06	0.00	0.77	残部	0.306	0.029	0.000	0.00	—	粉末冶金				
サンプルNo.28	比較例	30.5	6.23	0.75	0.04	0.00	0.02	残部	0.120	0.053	0.000	0.00	—	鑄造				
サンプルNo.29	比較例	28.4	11.60	0.87	0.11	0.00	0.89	残部	0.075	0.126	0.000	0.00	—	鑄造				
サンプルNo.30	比較例	Ti							—	—	—	—	—	粉末冶金				
サンプルNo.31	比較例	Ti-6Al-4V							—	—	—	—	—	粉末冶金				
サンプルNo.32	比較例	17-4PHステンレス鋼							—	—	—	—	—	粉末冶金				
サンプルNo.33	比較例	Ti							—	—	—	—	—	鑄造				
サンプルNo.34	比較例	Ti-6Al-4V							—	—	—	—	—	鑄造				
サンプルNo.35	比較例	17-4PHステンレス鋼							—	—	—	—	—	鑄造				
サンプルNo.36	比較例	29.2	6.11	0.65	0.04	0.32	0.02	残部	0.106	0.062	0.492	8.00	溶湯注入	鑄造				
サンプルNo.37	比較例	27.9	5.82	0.69	0.02	0.45	0.03	残部	0.119	0.029	0.652	22.50	溶湯注入	鑄造				
サンプルNo.38	比較例	30.1	6.99	0.61	0.05	0.39	0.10	残部	0.087	0.082	0.639	7.80	溶湯注入	鑄造				

10

20

30

40

50

【0198】

なお、各表においては、各サンプルNo.の金属粉末およびテストピースのうち、本発明に相当するものについては「実施例」、本発明に相当しないものについては「比較例」と示した。

【0199】

2. テストピースの評価

2.1 全Si量および酸化ケイ素として含まれるSiの含有率の測定

各サンプルNo.のテストピースについて、重量法およびICP発光分光法により、全Si量および酸化ケイ素として含まれるSiの含有率を測定した。測定結果を表3、4に示す。

【0200】

2.2 X線回折法による結晶構造の評価

各サンプルNo.のテストピースについて、X線回折法による結晶構造解析に供した。そして、得られたX線回折パターンに含まれていた各ピークの高さや位置を、ICDDカードに掲載されたデータベースと照合することにより、テストピースに含まれる結晶構造の同定を行った。その上で、Coに起因するピークのうち最も高いピークの高さを1としたときの、Co₃Moに起因するピークのうち最も高いピークの高さの比率を算出した。算出結果を表3、4に示す。

【0201】

2.3 空孔、デンドライト相および結晶組織のアスペクト比の評価

各サンプルNo.のテストピースの断面を研磨し、得られた研磨面を走査型電子顕微鏡

で観察して観察像上において空孔が占める領域を特定した。そして、空孔が占める領域の平均径（これを空孔の平均径とみなす）を計測するとともに、観察像の全面積に対する空孔が占める領域の面積の割合（面積率）を算出した。

【0202】

また、得られた研磨面を走査型電子顕微鏡で観察し、観察像上において樹枝状組織がどの程度存在しているかどうかを確認することにより、デンドライト相の存在の程度を以下の評価基準にしたがって評価した。

【0203】

<デンドライト相の評価基準>

- ：デンドライト相がほとんど存在しない
- ：デンドライト相がわずかに存在する（面積率10%以下）
- ：デンドライト相がやや多く存在する（面積率10%超20%以下）
- ×：デンドライト相が非常に多く存在する（面積率20%超）

10

【0204】

また、得られた研磨面を走査型電子顕微鏡で観察し、観察像上において結晶組織のアスペクト比の平均値を算出した。

以上の評価結果を表3、4に示す。

【0205】

2.4 ビッカース硬度の測定

各サンプルNo.のテストピースの表面について、ビッカース硬度を測定した。測定した結果を表3、4に示す。

20

【0206】

2.5 耐食性の評価

2.5.1 金属の溶出量の評価

各サンプルNo.のテストピースについて、JIS T 0304に規定された金属系生体材料の溶出試験方法に準拠して金属元素ごとの溶出量（単位面積当たりの溶出量）を測定した。なお、試験溶液には、乳酸1mLに対して超純水99mLの割合で混合した溶液を用いた。この溶液のpHは2.3、温度は37であった。また、溶液の使用量はテストピースの表面積8cm²当たり50mLに相当する量とし、試験時間は7日間とした。そして、測定した結果を、以下の評価基準に基づいて評価した。

30

【0207】

<金属の溶出量の評価基準>

- ：各金属元素の溶出量が非常に少ない（0.5μg/cm²未満）
- ：各金属元素の溶出量が少ない（0.5μg/cm²以上1μg/cm²未満）
- ：各金属元素の溶出量が多い（1μg/cm²以上2μg/cm²未満）
- ×：各金属元素の溶出量が非常に多い（2μg/cm²以上）

以上の評価結果を表3、4に示す。

【0208】

2.5.2 人工汗に対する耐性の評価

各サンプルNo.のテストピースについて、JIS B 7001に規定された時計の試験方法のうち、耐食試験の方法に準拠して評価した。具体的には、テストピースに対して人工汗を噴霧した後、40の温度で24時間保持した。次いで、このテストピースと、この試験に供されなかったテストピースとを比較して、錆、変色等の表面状態の変化の有無を確認した。そして、以下の評価基準にしたがって評価した。

40

【0209】

<表面状態の変化の評価基準>

- ：錆または変色が全く認められない
- ：拡大鏡で観察すると変色が認められる
- ：肉眼でも変色が認められる
- ×：錆が認められる。

50

以上の評価結果を表 3、4 に示す。

【0210】

2.6 0.2% 耐力、伸びおよびヤング率の測定

各サンプル No. のテストピースについて、JIS T 6118 に規定された歯科メタルセラミック修復用貴金属材料の機械的性質の試験方法に準拠して 0.2% 耐力および伸びを測定した。

【0211】

また、JIS T 6004 に規定された歯科用金属材料の試験方法に準拠してヤング率を求めた。

以上の測定した結果を表 3、4 に示す。

10

【0212】

2.7 表面の鏡面性の評価

各サンプル No. のテストピースに対して、まず、バレル研磨処理を施した。

【0213】

次いで、JIS Z 8741 に規定された鏡面光沢度の測定方法に準拠してテストピース表面の鏡面光沢度を測定した。なお、テストピース表面に対する光の入射角は 60° とし、鏡面光沢度を算出するための基準面には、鏡面光沢度 90、屈折率 1.500 のガラスを用いた。そして、測定された鏡面光沢度を、以下の評価基準にしたがって評価した。

【0214】

20

< 鏡面光沢度の評価基準 >

：表面の鏡面性が高い（鏡面光沢度が 200 以上）

：表面の鏡面性がやや高い（鏡面光沢度が 100 以上 200 未満）

：表面の鏡面性がやや低い（鏡面光沢度が 30 以上 100 未満）

×：表面の鏡面性が低い（鏡面光沢度が 30 未満）

以上の評価結果を表 3、4 に示す。

【0215】

2.8 磁化率の評価

各サンプル No. のテストピースに対して磁化率を測定した。そして、測定された磁化率を、以下の評価基準にしたがって評価した。

30

【0216】

< 磁化率の評価基準 >

：磁化率が低い（磁化率が 2×10^6 [cm³/g] 以下）

○：磁化率がやや低い（磁化率が 2×10^6 [cm³/g] 超 2.5×10^6 [cm³/g] 以下）

：磁化率がやや高い（磁化率が 2.5×10^6 [cm³/g] 超 3×10^6 [cm³/g] 以下）

×：磁化率が高い（磁化率が 3×10^6 [cm³/g] 超）

以上の評価結果を表 3、4 に示す。

【0217】

40

【表3】

表3

		テストピース													
		評価結果													
		SiO ₂ /全Si	XRDの ピーク 高さの 比	空孔		デンド ライト 相	耐食性		アスペ クト比	ピッカ ース硬 度	0.2% 耐力	伸び	ヤング 率	鏡面性	磁化率
				平均 径	面積 率		溶出 量	人工 汗							
%	—	μm	%	—	—	—	—	—	MPa	%	GPa	—	—		
サンプルNo.1	実施例	53	0.22	0.53	0.025	○	◎	◎	0.65	265	505	40	>150	○	◎
サンプルNo.2	実施例	36	0.31	0.66	0.038	◎	◎	◎	0.72	301	509	38	>150	○	◎
サンプルNo.3	実施例	45	0.27	0.58	0.032	○	◎	◎	0.81	295	501	33	>150	○	◎
サンプルNo.4	実施例	24	0.25	0.74	0.051	△	○	○	0.53	332	515	22	>150	○	◎
サンプルNo.5	実施例	49	0.38	0.35	0.022	◎	◎	◎	0.64	308	516	32	>150	◎	◎
サンプルNo.6	実施例	32	0.42	0.89	0.087	◎	○	○	0.82	341	528	17	>150	○	◎
サンプルNo.7	実施例	28	0.48	0.97	0.097	◎	○	○	0.75	379	542	9	>150	○	◎
サンプルNo.8	実施例	66	0.16	0.45	0.121	△	○	○	0.74	276	503	36	>150	○	◎
サンプルNo.9	実施例	77	0.36	0.43	0.112	○	◎	◎	0.72	262	507	41	>150	○	◎
サンプルNo.10	実施例	55	0.63	0.75	0.089	◎	○	○	0.68	412	518	8	>150	○	◎
サンプルNo.11	実施例	53	0.22	0.53	0.025	◎	◎	◎	0.81	265	505	40	>150	◎	◎
サンプルNo.12	実施例	36	0.31	0.66	0.038	◎	◎	◎	0.69	301	509	38	>150	◎	◎
サンプルNo.13	実施例	45	0.27	0.58	0.032	◎	◎	◎	0.63	295	501	33	>150	◎	◎
サンプルNo.14	実施例	24	0.25	0.74	0.051	◎	○	○	0.74	332	515	22	>150	○	◎
サンプルNo.15	実施例	48	0.22	0.36	0.022	◎	○	○	0.71	297	516	30	>150	○	◎
サンプルNo.16	実施例	46	0.19	0.32	0.021	◎	○	○	0.78	288	501	35	>150	○	◎
サンプルNo.17	実施例	42	0.23	0.41	0.089	◎	○	○	0.64	305	525	36	>150	○	◎
サンプルNo.18	実施例	49	0.38	0.35	0.022	◎	○	○	0.77	308	516	32	>150	○	◎
サンプルNo.19	実施例	66	0.16	0.45	0.121	◎	○	○	0.63	289	503	36	>150	○	◎
サンプルNo.20	実施例	77	0.36	0.43	0.112	◎	○	○	0.66	296	507	41	>150	○	◎
サンプルNo.21	実施例	55	0.63	0.75	0.089	◎	○	○	0.54	456	518	8	>150	○	◎

10

20

30

【 0 2 1 8 】

【表 4】

表4

		テストピース													
		評価結果													
		SiO ₂ /全Si	XRDの ピーク 高さの 比	空孔		デンド ライト 相	耐食性		アスペ クト比	ピッカ ース硬 度	0.2% 耐力	伸び	ヤング 率	鏡面性	磁化率
				平均 径	面積 率		溶出 量	人工 汗							
%	—	μm	%	—	—	—	—	—	MPa	%	GPa	—	—		
サンプルNo.22	比較例	19	0.37	0.75	0.063	△	△	△	0.45	546	415	7	-	△	○
サンプルNo.23	比較例	6	0.76	0.25	0.087	△	△	△	0.36	523	431	5	-	△	○
サンプルNo.24	比較例	17	0.42	0.89	0.087	◎	△	△	0.48	534	335	3	<150	△	○
サンプルNo.25	比較例	15	0.48	0.97	0.097	◎	△	△	0.68	524	342	3	<150	△	○
サンプルNo.26	比較例	60	0.76	0.25	0.087	○	△	△	0.58	457	432	4	-	△	○
サンプルNo.27	比較例	93	0.52	0.33	0.077	○	△	△	0.36	234	276	35	-	△	○
サンプルNo.28	比較例	1	0.98	0.05	0.001	×	△	△	-	560	520	2	-	×	△
サンプルNo.29	比較例	2	1.05	0.06	0.001	×	△	△	-	620	545	1	-	×	△
サンプルNo.30	比較例	-	-	-	-	-	×	×	0.31	180	380	25	110	×	×
サンプルNo.31	比較例	-	-	-	-	-	×	×	0.39	305	820	12	120	×	×
サンプルNo.32	比較例	-	-	-	-	-	△	△	0.56	402	900	6	190	○	×
サンプルNo.33	比較例	-	-	-	-	-	×	×	-	180	240	30	102	×	×
サンプルNo.34	比較例	-	-	-	-	-	×	×	-	310	910	12	108	×	×
サンプルNo.35	比較例	-	-	-	-	-	×	×	-	412	950	4	170	×	×
サンプルNo.36	比較例	93	0.52	15.2	1.5	×	△	△	0.32	565	326	4	-	×	△
サンプルNo.37	比較例	1	0.98	12.5	1.2	×	△	△	0.27	506	301	18	-	×	△
サンプルNo.38	比較例	2	1.05	10.3	1.1	×	△	△	0.31	495	297	12	-	×	△

10

20

30

40

【0219】

表3、4から明らかのように、各実施例に相当するテストピースは、耐食性に優れたものであることがわかった。また、適度なピッカース硬度を有し、0.2%耐力およびヤング率が比較的大きいことが認められた。このことから、各実施例に相当するテストピースは、表面の鏡面性が高いものであることが認められた。

【0220】

3. N濃度と硬度との関係の評価

まず、表5に示す合金組成を有する各サンプルNo. 39~45のテストピースを製造した。

【0221】

次いで、前述した「2.4 ピッカース硬度の測定」の要領で、各サンプルNo. 39~45のテストピースのピッカース硬度を測定した。測定結果を表5および図5に示す。

【0222】

【表 5】

表5

		テストピース							
		合金組成							評価結果
		Cr	Mo	Si	C	N	Ni	Co	ビッカース硬度
									表層部
質量%								—	
サンプルNo.39	実施例	29.7	6.84	0.77	0.02	0.10	0.01	残部	325
サンプルNo.40	実施例	29.8	6.80	0.78	0.02	0.13	0.01	残部	315
サンプルNo.41	実施例	30.2	6.82	0.79	0.02	0.15	0.01	残部	281
サンプルNo.42	実施例	29.9	6.83	0.78	0.02	0.18	0.01	残部	271
サンプルNo.43	実施例	30.1	6.85	0.77	0.02	0.21	0.01	残部	284
サンプルNo.44	実施例	29.6	6.84	0.76	0.02	0.23	0.01	残部	380
サンプルNo.45	実施例	29.7	6.81	0.78	0.02	0.27	0.01	残部	394

10

【 0 2 2 3 】

表 5 および図 5 から明らかなように、テストピース中の N 濃度とビッカース硬度の間には、特定の N 濃度で硬度が極小となる関係性が認められた。硬度が適度に小さくなると、テストピースの靱性が高くなり、引張強さや耐力等の向上が見られる。硬度が極小値近傍では、硬度と耐力とのバランスが良好であり、耐摩耗性、傷の付き難さ、耐衝撃性等に優れた装飾品が得られる。

20

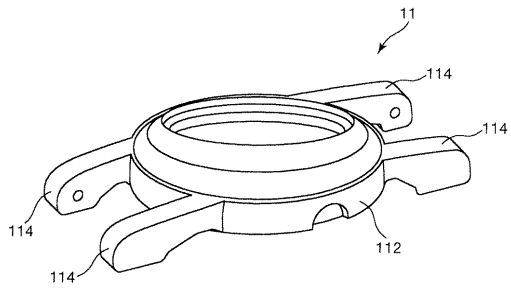
【 符号の説明 】

【 0 2 2 4 】

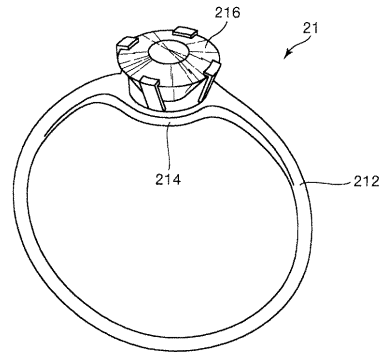
- 1 1 時計ケース
- 1 2 ベゼル
- 2 1 指輪
- 3 1 ナイフ
- 1 1 2 ケース本体
- 1 1 4 バンド取付部
- 2 1 2 リング本体
- 2 1 4 台座
- 2 1 6 宝石
- 2 1 8 かしめ爪
- 3 1 2 把持部
- 3 1 4 刃部

30

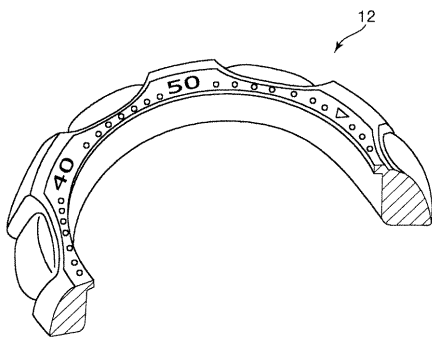
【 図 1 】



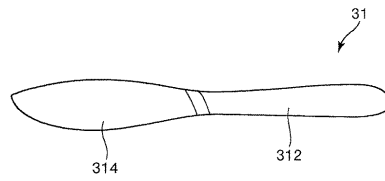
【 図 3 】



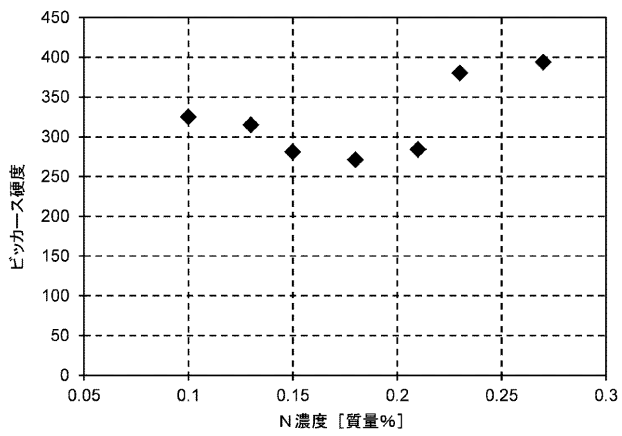
【 図 2 】



【 図 4 】



【 図 5 】



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 (2006.01) A 4 4 C 27/00

Fターム(参考) 4K018 AA10 AB01 AC01 BA04 BB04 BC13 CA02 CA09 CA11 CA29
CA31 DA03 DA33 EA11 FA06 KA25 KA57 KA58 KA62 KA70