

貴金属装身具のデザイン性向上を目的とした ゾルゲル法による着色コーティングに関する研究*¹ (第3報)

有泉 直子・森本恵一郎

Colored Coatings Prepared on Precious Metals by the Sol-Gel Technique for Decorative Applications (3rd Report)

Naoko ARIIZUMI and Keiichiro MORIMOTO

要 約

ゾルゲル法を用いて銀合金上に着色膜をコーティングした。銀合金を500℃にて5分間加熱処理することで耐食性が著しく改善した。このコーティング膜はテープ試験による密着性も良好であった

Abstract

Colored coatings have been prepared on silver alloy substrates by the sol-gel technique. Heat treatment of the silver alloy substrate at 500°C for 5min greatly improved corrosion resistance. The coating films showed good adhesion in the tape test.

1. 緒 言

近年の消費動向は、「安ければ買う」から「自分にとっての価値を見いだすことができれば買う」へと変化している。このため、貴金属装身具業界においても他者との差別化が可能な、新鮮でオリジナリティの高い商品への要望が高まっている。しかしながら、貴金属の色は限られており、従来の宝石との組み合わせではデザインに限界がある。そこで、低コストなセラミックス製造手法として注目されるゾルゲル法を用い、貴金属特有の質感と調和した、新しい着色コーティング技術を開発することを目的とした。

これまでの報告^{1) 2)}では、銀合金圧延板や、市販の銀合金製ピアスへのコーティングについて検討した。コーティング条件等を改良することで明確な色調が得られると共に、着色膜と保護膜の2層コーティングを行うことで、耐硫化性も向上することが分かった。今年度は実用化に向けて、より複雑な凹凸形状を持つ市販装身具へのコーティングを試みた。

2. 実験方法

2-1 試料の作製

ゾルゲル法とは、出発原料の化学反応により粘性のある溶液(ゾル)をゼリー状(ゲル)化した後、加熱を行い、セラミックスを作製する手法である。被コーティング

素材には、市販の銀合金製ピアス(銀含有量92.5%)を使用し、脱脂後直ちにゾルゲル法によるコーティングを行った。コーティング溶液は銅化合物を含有するが、鉛やカドミウムなどの有害な重金属類は一切含有しない。この溶液中に被コーティング素材を浸漬・引き上げ(1mm/s、室温)後、乾燥(室温、5分)、加熱処理(500℃、5秒)を行い、評価した。

2-2 試料の評価

コーティング処理した試料の色彩測定は、分光光度計(日本分光(株)製V-570, IJN-607)により評価した。但し、試料の形状によっては、再現性の良い測定ができなかったため、この場合は目視にて観察した。また、コーティング膜の付着量はコーティング前後の質量差により求めた。

銀は大気中の微量の硫黄化合物と反応して変色することが一般に知られている。このため、コーティング膜には、膜単独での変色が起こらないことに加えて、被コーティング素材となる銀合金の変色を抑制できる耐硫化性が要求される。そこで、試料を0.2%硫化アンモニウム水溶液に20℃で5分間浸漬し、変色の有無をH視観察することで耐硫化性を評価した。また、コーティング膜の密着性はJIS H 8504に準じたテープ試験方法により評価した。

*1 試験研究重点化事業で実施した。

3. 結果及び考察

3-1 コーティング膜の外観

昨年度までは基礎的な評価が容易な平板や、これに近い形状の市販品を試料としてコーティング条件を検討してきたが、今年度は実用化に向けて、コーティングが比較的難しいと予想される凹凸形状を持つ市販品を用いてコーティングを試みることにした。図1に実験に用いた銀合金製ピアスの一例を示す。このような凹凸形状を持つ試料について、昨年と同様にコーティングを行ったところ、コーティング表面にこれまでみられなかった白濁が生じることが分かった。種々の形状の試料についても検討した結果、この白濁は、主に試料の凹部に生じることが判明した。このことから、この白濁の発生は、試料をコーティング溶液から引き上げる際、試料の凹部にコーティング溶液が過剰に残留し、その状態で乾燥、加熱の工程を経ることで、試料表面のコーティング膜厚が不均一になったことが原因ではないかと推測された。

そこで、試料表面にコーティング溶液が残留しにくくなるように、コーティング治具を試料形状に合わせて選択したところ、前述した白濁が減少することが分かった。しかしながら、白濁の発生を完全に抑えることはできなかった。



図1 実験に用いたピアス

3-2 コーティング後の水洗条件の検討

3-1で述べたコーティング膜の白濁を完全に抑えるために、コーティング後に新たに水洗工程を追加することとし、この条件について検討した。この結果を表1に示す。

従来の工程により作製した試料No1（白濁部分を拡大した外観を図2に示す。○部分に白濁が生じている。）に対して、水洗工程を追加して作製した試料No2～No4ではいずれもコーティング膜の外観に改善が見られた。例えば、試料2では水洗水中に1秒間浸せきしただけであるが、試料1と比べて白濁部分が減少した。しかしながら、浸せき時間を5秒間に延ばして作製した試料No3では、試料No2と同程度の白濁部分が生じ、浸せき時間の増加による白濁部分のさらなる減少は認められなかつ

た。そこで、試料4については、試料3と同じ浸せき時間（5秒間）であるが、水洗水を攪拌しながら試料を投入したところ、コーティング膜の白濁を完全に抑えられることが分かった。



図2 試料No1の外観

表1 水洗条件がコーティング外観に及ぼす影響

試料番号	水洗条件		コーティング外観 (白濁なし：○， 少し白濁あり：△， 白濁あり：×)
	浸せき時間 (s)	浸せき時の 攪拌の有無	
No1	0	なし	×
No2	1	なし	△
No3	5	なし	△
No4	5	あり	○

次に、これらの試料について耐硫化性とコーティング膜の付着量を評価した。この結果を表2に示す。

この結果から、いずれの試料も硫化による変色を受けることが分かった。特に試料No3、No4は、試料No1、No2と比べて変色しやすいことが分かった。このときコーティング膜の付着量を比較すると、試料No1及び試料No2の付着量は0.85～0.84mgであるのに対し、より変色しやすい試料No3及び試料No4のそれは0.68～0.5mgであり、試料No1及び試料No2と比べて付着量が少ないことが分かった。すなわち、本コーティングは、コーティング膜の付着量が0.68mg以下に減少すると、被コーティング素材である銀合金の硫化を抑制できないことが分かった。

しかしながら、前述したように、コーティング膜の外観の点では試料No4が一番優れており、これは、表2の結果から、適度な水洗工程を追加することで試料の特定部位に過剰に残留したコーティング溶液を十分に除去できたためと考えられる。

以上の結果から、適度な水洗工程を追加することで、不良外観の原因となった白濁部分の発生は抑えられるものの、コーティング膜の付着量が減少することから耐硫

化性はかえって低下することが分かった。

表2 コーティング後の耐硫化性とコーティング膜の付着量

試料番号	耐硫化性 (変色なし：○， 変色少しあり：△， 変色あり：×)	コーティング膜の付着量* (mg)
No1	△	0.85
No2	△	0.84
No3	×	0.68
No4	×	0.5

*：試料1g当たりのコーティング膜の付着量

3-3 コーティング前の加熱条件の検討

3-2の結果から、水洗工程の追加だけでは十分でないことが分かったため、さらにコーティング前に試料を加熱処理することを試みた。この結果を表3に示す。

表3より、試料を加熱してからコーティングを行うと、白濁の生じない良好な外観が得られるとともに、耐硫化性にも優れることが明らかとなった。このとき試料No5は、試料No4と同様の水洗を行っているにもかかわらず、コーティング膜の付着量は試料No4のそれほど低下せず、水洗を行わなかった試料No1と同程度の値を示すことが分かった。また、試料No5のコーティング付着量は試料No1のそれと同程度の値であるにもかかわらず、耐硫化性は試料No5の方が優れることも分かった。

ところで、ゾルゲル法におけるコーティング膜と、被コーティング素材との接合については、物理的な結合よりも、コーティング膜中の水酸基と、被コーティング素材表面の水酸基の間の縮重合反応により、強固な結合が達成されると考えられている³⁾。本研究¹⁾においても、被コーティング素材が酸化物であるスライドガラスの場合は、銀合金の場合と比べてより低い温度で密着性が得られることを報告している。従って、今回、コーティング前に加熱処理を行った試料No5は、他の試料と比べてコーティング膜の密着性が改善されたことで、耐食性も改善され、また、水洗処理との併用により試料表面に均

表3 加熱処理がコーティング試料に及ぼす影響

試料番号 (水洗の有無)	加熱処理 の有無*	コーティ ング外観	耐硫化性	コーティ ング膜の 付着量 (mg)
No1 (水洗なし)	なし	×	△	0.85
No4 (水洗あり)	なし	○	×	0.50
No5 (水洗あり)	あり	○	○	0.81

*：500℃，5分間

一なコーティング膜が形成されたことにより良好な外観が得られたものと推測される。

しかしながら、この加熱処理を行うと、未処理の場合と比べて銀合金素材の光沢が減少するため、加熱処理条件についてはさらなる検討が必要である。

3-4 コーティング膜の密着性

3-3で検討した試料No1及びNo5についてテープ試験を行った。試料No1では白濁部分においてコーティング膜の剥離が認められたが、これに対して白濁部分を生じなかった試料No5ではコーティング膜の剥離は認められず、良好な密着性が得られることが分かった。

4. 結 言

実用化に向けて、より複雑な凹凸形状を持つ市販装身具へのコーティングを試みた。コーティング前処理及び後処理条件等を検討した結果、コーティング膜の外観不良を抑えるとともに、良好な耐食性の得られる処理条件を明らかにした。また、このコーティング膜は、テープ試験による密着性も良好であった。今後はさらに外観特性の向上を目指すと同時に、実使用環境下での評価を行う予定である。

参考文献

- 1) 有泉直子，佐野照雄，小林克次，森本恵一郎：山梨県工業技術センター研究報告，19，32（2005）
- 2) 有泉直子，森本恵一郎：山梨県工業技術センター研究報告，20（2006）
- 3) 神谷寛，横尾俊信：表面，24，131（1986）