

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4報)

有泉 直子・森本恵一郎

Colored Coatings Prepared on Precious Metals by the Sol-Gel Technique for Decorative Applications (4th Report)

Naoko ARIIZUMI and Keiichiro MORIMOTO

要 約

新しく開発したコーティング手法によって市販の装身具を着色した。その結果、銀合金製のリングなどの耐食性を著しく向上させることができた。このコーティングを施したリングを実際に使用したところ、耐食性は良好であった。

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⁾⁻³⁾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。しかしながらこの条件では光沢が低下するなど、貴金属装身具としての望ましい外観と耐硫化性を同時に満たすことは困難であることも分かった。

そこで今年度は、樹脂コーティングを応用した新たな着色コーティング手法を開発し、本法による着色コーティングを施した市販の装身具について、実使用環境を想定した各種の評価を行った。

2. 実験方法

2-1 試料の作製

被コーティング素材には、市販の銀合金製（銀含有量92.5%）のリング（内径16mm、外形18mm、幅3mm）およびペンダントトップ（20mm×20mm、厚さ0.8mm）を使用し、脱脂後直ちに所定の方法⁴⁾により着色コーティングを行った。この方法は①コーティング液に浸せき・引き上げ後、乾燥させる工程、②加熱工程（大気中、160℃、20分）、③有機顔料（青色系）を用いての着色工程、④溶剤を用いての濃淡調整工程からなり、これらの工程を適宜繰り返すことで、試料表面に着色コーティングを施すことが可能となった。

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。

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℃で一定時間浸漬し、変色の有無を目視観察することで耐硫化性を評価した。

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。コーティング膜の耐磨耗性はJIS H 8503に準じた往復運動磨耗試験方法により評価した。磨耗試験機（スガ試験機（株）製 NUS-ISO 3）を使用し、加重1N、研磨紙#1500および所定の往復運

*1 試験研究重点化事業で実施した。

動回数にて試料を磨耗させた後、素地の露出状況を目視観察した。さらに、磨耗後の試料を 0.2%硫化アンモニウム水溶液に一定時間浸漬せきすることで、磨耗後の耐硫化性についても評価した。

本着色コーティングを施した装身具が接触性皮膚障害などの刺激作用を与える可能性を評価するため、試料を二の腕の内側に 48 時間貼付した後、試料を取り除き、この部位を 30 分後、1 日後、2 日後、3 日後、4 日後および 7 日後に観察した。

さらに、実使用環境下での評価も実施した。具体的には 1 ヶ月間、平日の日中のみリングを装着した。その後、室内に 7 ヶ月間放置して、外観を観察した。

3. 結果及び考察

3-1 耐硫化性

着色コーティングを行ったリングについて、浸せき時間を 10 秒間および 2 時間と変化させて耐硫化性試験を行った結果をそれぞれ図 1 および図 2 に示す。比較のため、未処理のリングについても同様に試験を行った。



図 1 耐硫化性試験結果(浸せき時間：10 秒間)



図 2 耐硫化性試験結果(浸せき時間：2 時間)

この結果、未処理のリングは浸せき直後から変色が起こり、10 秒後には茶褐色に変化し、2 時間後には黒色に変化した。これに対して、着色コーティングを行ったリングは、2 時間浸せきを続けても外観上の変化は認められなかった。

文献⁵⁾によると本研究で用いた 0.2%硫化アンモニウム水溶液中 20℃、2 時間浸せきの条件は、室内暴露約 1 ヶ月に相当する。以上の結果から着色コーティングを行うことで、銀合金の耐硫化性を著しく向上できることが分かった。

3-2 密着性および耐磨耗性

着色コーティングを行ったリングについてテープ試験を行ったところ、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。

異なる表面処理を行ったペンダントトップについて往復運動磨耗試験を行った結果を図 3-1～3-3 に示す。

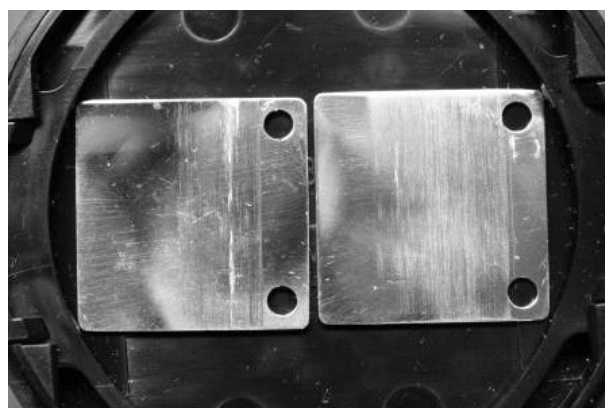


図 3-1 磨耗試験結果 (Ag925, 左側 10 回, 右側 100 回)

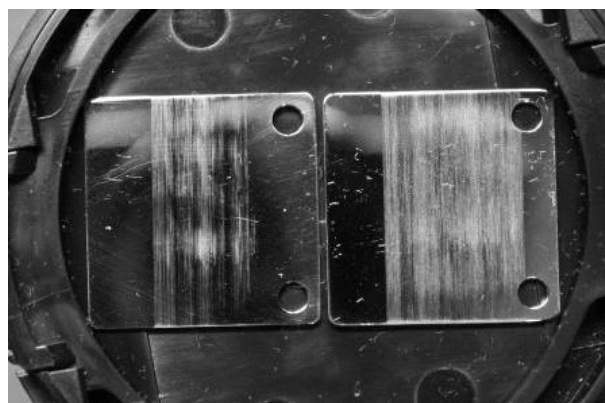


図 3-2 磨耗試験結果 (Ag925+ロジウムめっき, 左側 10 回, 右側 100 回)

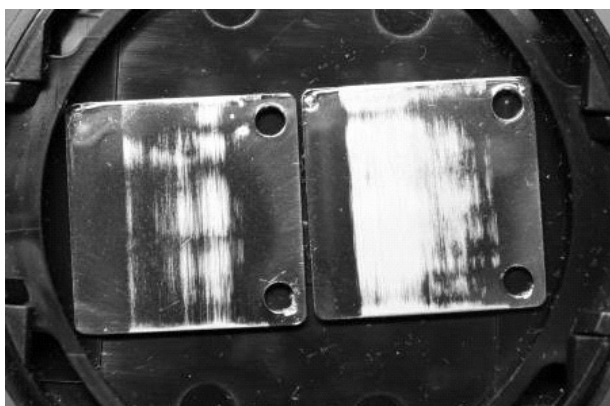


図 3-3 磨耗試験結果 (Ag925+ロジウムめっき+着色コーティング, 左側 10 回, 右側 100 回)

この結果から、ロジウムめっきを行った場合も、ロジウムめっきの上にさらに着色コーティングを行った場合も、外観上は未処理の場合と同様な磨耗痕が認められることが分かった。

次に往復運動磨耗試験後の試料について耐硫化性試験を行った結果を表 1 に示す。この結果から、ロジウムめっきを行った試料は磨耗試験回数 10 回で変色が認められることが分かった。これに対して、着色コーティングを行った試料は磨耗試験回数を 100 回まで増やしても変色が認められないことが分かった。

表 1 磨耗試験後における耐硫化性試験結果
(0.2%硫化アンモニウム, 2 時間浸せき)

試料	磨耗試験回数	
	10 回	100 回
Ag925+Rh めっき	磨耗部分のみ変色	磨耗部分のみ変色
Ag925+着色コート	変化なし	変化なし

ロジウムめっきを行った試料で認められた変色は、磨耗試験により研磨痕が生じた部分において素地の銀合金が表面に露出したため、この部分が試験液と接触し反応した結果と考えられる。一方、着色コーティングを行った試料は、外観上はロジウムめっきを行った試料と同様な磨耗痕が生じたものの、着色コーティングの膜厚が 40 μ m と厚いため素地の露出までには至らず、試験液との反応を防止することができたものと考えられる。

3-3 実使用環境での評価

着色コーティングを行ったペンダントトップと未処理のそれを試料として用い、二の腕の内側に貼付した結果を図 4 に示す。図 4 より、いずれの試料の貼付部位においても外観上の変化は認められなかった。なお、図には

示していないが、試料を取り除いた後、7 日後に至る全ての観察時において、外観上の変化およびかゆみなどの違和感は認められなかった。

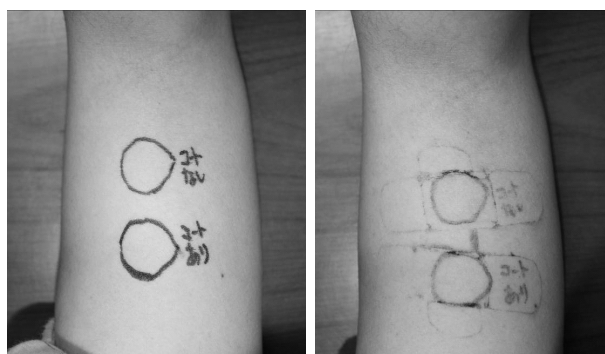


図 4 貼付結果 (左側: テスト前, 右側: テスト後)

次に、着色コーティングを行ったリングと未処理のリングを試料として用い、実使用環境下での評価を行った結果を図 5 に示す。未処理のリングでは外側、内側ともに褐色の変色が認められたのに対して、着色コーティングしたリングでは変色が認められず、良好な耐食性が確認できた。



図 5 装着実験後のリングの外観 (左側: 未処理, 右側: 着色コーティング)

4. 結 言

本研究で開発した着色コーティングを施した市販の装身具について実使用環境を想定した各種の評価を行った結果、特に耐食性について本手法の優位性を確認できた。今後はさらに実使用環境下でのデータの蓄積を行うことで本手法の実用化を目指す予定である。

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, No.19, p.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, No.20, p.36 (2006)
- 3) 有泉直子, 森本恵一郎: 山梨県工業技術センター研究報告, No.21, p.68 (2007)
- 4) 特願 2009-067491
- 5) 古藤田哲哉: 貴金属めっき, 槇書店, p.180 (1992)