

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

有泉 直子・森本 恵一郎

Colored Coatings Prepared on Precious Metals by the Sol-Gel Technique for Decorative Applications

Naoko ARIHIZUMI and Keiichiro MORIMOTO

要 約

ゾルゲル法を用いて銀合金製ピアス上に着色膜をコーティングした。2層コーティングを行うことで耐硫化性が向上した。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 pierced earrings made of sterling silver by the sol-gel technique. The double-layer coating films greatly improved corrosion resistance against sulfides. 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。昨年度¹⁾は、銀合金圧延板へのコーティングについて検討した。今年度は、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。

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・引き上げ後、乾燥、加熱処理を行い、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当初、昨年度使用した色差計（KURABO製COLOR-7e²⁾）を用いる予定であったが、今回被コーティング素材として用いたピアスのように曲面形状を持つ小さな試料の場合、装置の測定部に試料が安定して固定されず、再現性良く測定できないことが分かった。そこで今回は、新たに分光光度計（日本分光製V-570, IJN-607）により評価することとし、昨年度作製した試料についても再度この分光光度計で測定し比較した。

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10秒間浸漬し、変色の有無を目視観察することで耐硫化性を評価した。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。

3. 結果及び考察

3-1 色彩測定

昨年度¹⁾得られた条件によりコーティングを行った銀合金圧延板(以下、コーティング試料1と略す)の分光反射率及びL*a*b*表色系²⁾による色差 ΔE^*ab を図1に示す。なお、この色差 ΔE^*ab は、コーティング前の素材の色彩を基準として、明るさの差(ΔL^*)と色合いの差(Δa^* 及び Δb^*)から次式により算出した。

*1 試験研究重点化事業で実施した。

$$\Delta E^*ab = ((\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2)^{1/2}$$

参考までに、表1に塗装・塗料業界における色差(ΔE*ab)の使用事例³⁾の一部を示す。

図1より、コーティング試料1の分光反射率は、コーティング前の素材のそれと比べてわずかに変化し、特に550nm付近で弱い吸収が起こることが分かった。このとき色差ΔE*abは3.32であり、この数値は表1より、色違いのクレームとなる範囲に相当した。

しかしながら、目視観察では非常に淡い色彩しか認められず、例えば小売店等で装身具を陳列するようなショーケースの中にコーティング試料1を置いて、ショーケースの上からこれを見ると、コーティング試料1の色彩の判別はほとんど不可能であることが分かった。

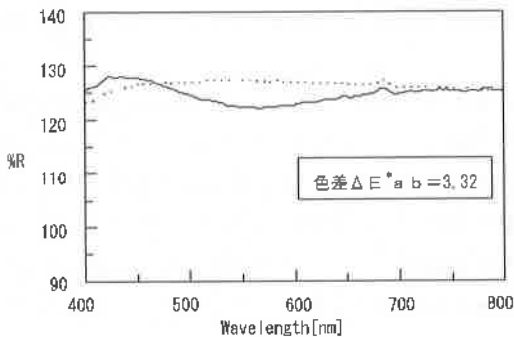


図1 コーティング試料1の分光反射率
(点線：コーティング前、実線：コーティング後)

表1 塗装・塗料業界における色差ΔE*abの使用事例³⁾の一部

色差 ΔE*ab	人の目の感じ方
0.8~1.5	製品の色管理でよく使用される範囲
1.5~3.0	離して並べればほとんど気付かず、一般的に同じ色の範囲
3.0~	色違いのクレームとなる範囲

これに対して、今年度新たな条件にてコーティングを行った銀合金製ピアス(以下、コーティング試料2と略す)の分光反射率及び色差ΔE*abを図2に示す。コーティング試料1と比べて分光反射率の変化が大きく、特に低波長域の吸収が強くなることが分かった。このとき、色差ΔE*abは7.10と大きく、前述したようにショーケースの上からこれを見ても、明確な着色(黄色)が認められることが分かった。この着色はコーティング液中に含まれる銅化合物に由来するものと推測されるが、着色原理についてはさらに検討が必要である。

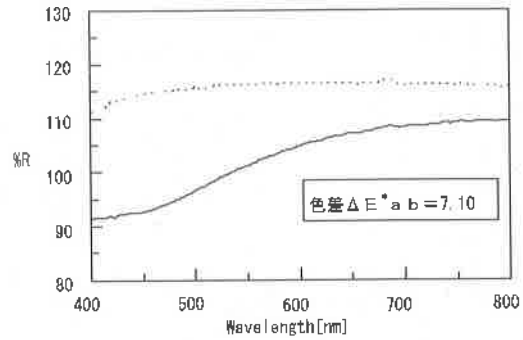


図2 コーティング試料2の分光反射率
(点線：コーティング前、実線：コーティング後)

3-2 耐硫化性

始めに、コーティングを行わなかった銀合金製ピアス(以下、未コーティング試料と略す)について耐硫化性試験を行った。耐硫化性試験前後の分光反射率及び色差ΔE*abを図3に示す。なお、この色差ΔE*abは、耐硫化性試験前の色彩を基準とした以外は、3-1と同様に算出した。

図3の結果から、未コーティング試料は耐硫化性試験前後で、分光反射率が大きく変化することが分かった。このとき色差ΔE*abは7.93となり、表1より色違いのクレームとなる範囲に相当した。目視観察においても明確な変色(褐色)が認められた。

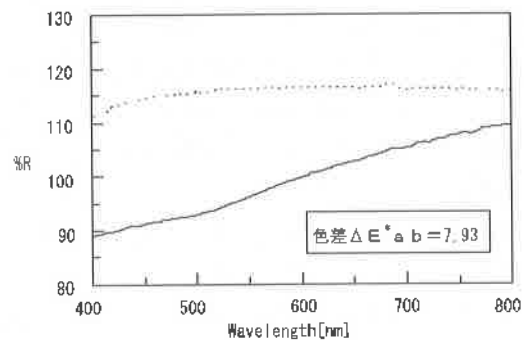


図3 未コーティング試料の分光反射率
(点線：耐硫化性試験前、実線：耐硫化性試験後)

次に、3-1で明確な着色が認められたコーティング試料2について、同様に耐硫化性試験を行った結果を図4に示す。コーティング試料2は、未コーティング試料と同様に耐硫化性試験前後で、分光反射率が大きく変化することが分かった。このとき色差ΔE*abは、未コーティング試料のそれと比べてわずかに小さい値(7.06)を示したものの、表1より未コーティング試料と同様、色違いのクレームとなる範囲に相当した。

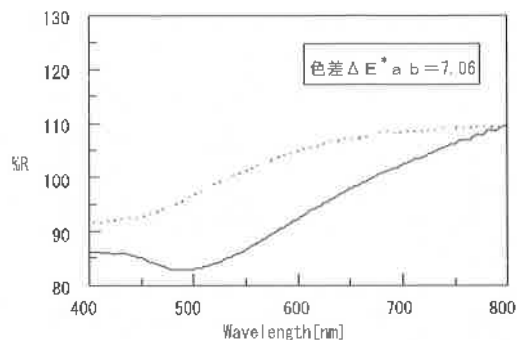


図4 コーティング試料2の分光反射率
(点線：耐硫化性試験前，実線：耐硫化性試験後)

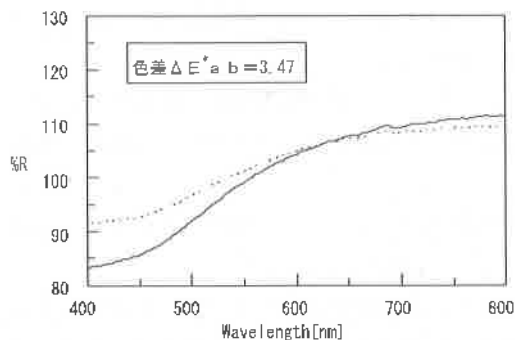


図5 2層コーティング試料の分光反射率
(点線：保護コーティング前，実線：保護コーティング後)

これまでの結果から、今回得られたコーティング条件では明確な着色が得られる反面、被コーティング素材となる銀合金の変色を抑制する効果はないことが分かった。一方、昨年度得られたコーティング条件では着色は不十分であるが、耐硫化性はよいことが分かっている。そこで、下地に今年度得られた着色コーティング(以下、着色コーティングと略す)を行い、その上に、変色を抑制するための保護コーティングとして昨年度得られたコーティング(以下、保護コーティングと略す)を行うことが可能であるか試みた。(以下、着色コーティングと保護コーティングを合わせて行うことを2層コーティングと略す。)

まず、着色コーティングで得られた色彩が、その表面に保護コーティングを行うことで、変化することがないか検討した。図5に、2層コーティングを行った銀合金製ピラス(以下、2層コーティング試料と略す)における保護コーティング前後の分光反射率及び色差 ΔE^*ab を示す。なお、この色差 ΔE^*ab は、保護コーティング前の色彩を基準とした以外は、3-1と同様に算出した。

この結果から、保護コーティングを行うことで、分光反射率がわずかに変化し、また、色差 ΔE^*ab が3.47と表1より色違いのクレームとなる範囲に相当することが分かった。しかし、目視観察では色彩変化が明確には認められなかったことから、着色コーティングにより得られた色彩に対する保護コーティングの影響は無視できるものと考えた。

そこで次に、この2層コーティング試料について、先の試料と同様に耐硫化性試験を行った。この結果を図6に示す。

この結果から、2層コーティング試料の分光反射率は耐硫化性試験前後でほとんど変化せず、色差 ΔE^*ab も0.89と小さい値を示した。この値は表1より、製品の色彩管理でよく使用される範囲に相当することが分かった。このとき目視観察においても変色は認められなかった。以上の結果から2層コーティングの手法は、変色しにくい着色コーティング手法として有用であることが分かった。

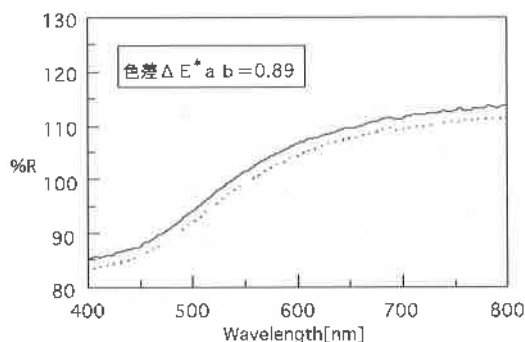


図6 2層コーティング試料の分光反射率
(点線：耐硫化性試験前，実線：耐硫化性試験後)

3-3 密着性

コーティング試料1、コーティング試料2及び2層コーティング試料についてテープ剥離試験を行った。いずれも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

ゾルゲル法を用いて、市販の銀合金製ピラスに着色コーティングを試みた結果、昨年度得られたコーティングと比べてより明確な着色が可能となった。さらに、着色

コーティングと保護コーティングの2層コーティングを行うことで、得られた色彩にほとんど影響を与えずに、耐硫化性を改善できることが分かった。また、このコーティング膜は、テープ剥離試験による密着性も良好であった。今後はさらなる耐硫化性、耐摩耗性の向上と実用環境下での評価が必要と考えられる。

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) JIS Z8729-1980
- 3) コニカミノルタセンシング(株): コニカミノルタ色彩計測セミナー資料