

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・佐野 照雄・小林 克次・森本恵一郎

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

Naoko ARIIZUMI, Teruo SANO, Katsuji KOBAYASHI 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。加熱温度を上昇させると耐食性と密着性が向上した。コーティング膜は干渉色を示し、その色調は膜厚により変化した。

Abstract

Colored coatings have been prepared on silver alloy substrates by the sol-gel technique. Heat treatment at higher temperature greatly improved corrosion resistance and adhesion. The coating films showed interference colors which varied with the film thickness.

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。今年度は、シルバー素材へのSi化合物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

被コーティング素材には、銀合金 (Ag92.5%, Cu7.5%) の圧延板と、比較のためスライドガラスを使用し、いずれも脱脂後直ちにコーティング処理を行った。コーティング溶液はオルトけい酸テトラエチルを含有するが、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、加熱処理を行ったものを試料とした。必要に応じて、浸漬・引き上げから加熱の一連

の操作を繰り返した。これらの試料について各種の評価を行った。

2-2 試料の評価

銀は大気中の微量の硫化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分間浸漬し、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テープ剥離試験により評価した。コーティング処理した試料の色調は色差計 (KURABO 製 COLOR-7e) により評価した。

3. 結果及び考察

3-1 耐硫化性

加熱温度を変えて作製した試料の耐硫化性を表1に示す。耐硫化性の判定は、硫化アンモニウム水溶液への浸漬前後の試料を目視観察し、変色が認められない場合を耐硫化性あり (表中○)、変色が認められる場合を耐硫化性なし (表中×) とした。

表1より、被コーティング素材がスライドガラスの場合には、コーティングの有無や加熱温度に関係なく、全ての試

*1 緊急課題対応型特別研究開発事業で実施した

料で耐硫化性が認められた。従って、本実験で得られたコーティング膜は、膜単独での変色は起こらないことがわかった。

次に、被コーティング素材が銀合金の場合、コーティングを行わない試料では、硫化アンモニウム水溶液への浸漬直後から変色が認められた。これに対して、コーティングを行った試料はいずれの試料も、前述したような浸漬直後の変色は認められなかった。従って、本実験で得られたコーティング膜は、加熱温度に関わらず、銀合金に対する変色抑制効果を持つことがわかった。しかしながら、浸漬時間が長くなると、コーティングを行った試料間でも差が見られ、室温で作製し、乾燥のみで加熱を行っていない試料は、浸漬10分後では変色が認められるのに対して、200℃以上で加熱を行った試料では変色が認められなかった。

作花¹⁾は、乾燥ゲル体は十分乾燥しても、まだ微量の水や有機物が残留しており、これらの微量成分の燃焼は比較的高い温度(250~450℃)で起こることを報告している。従って、本実験で非加熱で作製した試料は、200℃以上で加熱した試料と比較し、前述の微量成分がより多く残留していると推察される。このため、硫化アンモニウム水溶液への浸漬時間が長くなると、前述の結果からコーティング膜自体に外観上の変化は見られないものの、コーティング膜中に残留した微量成分を通して硫化アンモニウム水溶液が銀合金まで達し、変色の原因となる硫化反応が起こりやすくなると考えられる。

表1 各試料における耐硫化性

素材	コーティング後 加熱温度(℃)	耐硫化性	
		浸漬直後	10分後
ガラス	(コーティングなし)	○	○
	室温	○	○
	200	○	○
	400	○	○
銀合金	(コーティングなし)	×	×
	室温	○	×
	200	○	○
	400	○	○

3-2 密着性

加熱温度を変えて作製したコーティング試料について、密着性を調べた結果を表2に示す。密着性の判定は、テープ剥離試験前後の試料を肉眼観察し、膜の剥離が認められない場合を密着性あり(表中○)、膜の剥離が認められる場合を密着性なし(表中×)とした。なお、銀合金素材にコーティングした試料のうち、判定が困難なものについては、テープ剥離試験後の試料を、耐硫化性の評価で使用した硫化アンモニウム水溶液中に2、3秒間浸漬し、変色が

認められない場合を密着性あり(表中○)、変色が認められる場合を密着性なし(表中×)とした。

表2より、被コーティング素材がスライドガラスの場合には、加熱温度に関わらず全ての試料で密着性が得られた。一方、被コーティング素材が銀合金の場合には、400℃まで加熱しないと密着性が得られないことがわかった。

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、ゾルゲル法の場合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²⁾。本実験でも、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の方が、銀合金の場合と比べて、より低い温度で密着性が得られていることから、被コーティング素材表面の水酸基が密着性に大きく関与しているものと推察される。

密着性に影響する他の因子としては熱処理条件がある。宮沢ら³⁾は、熱処理温度を上昇させることで、ゾルゲル法によるステンレス鋼へのアルミナコーティング膜の接合強度を向上させた例を報告している。本実験においても被コーティング素材が銀合金の場合、加熱温度を400℃まで上げると密着性が向上することから、さらに加熱温度を上げることで、より強固な結合が期待できる。しかしながらこれ以上高温にすると、銀合金の光沢が低下し、外観に影響を及ぼすため、さらに密着性を向上させるためには他の因子についても検討が必要と考えられる。

表2 各試料における密着性

素材	コーティング後 加熱温度(℃)	密着性
ガラス	室温	○
	200	○
	400	○
銀合金	室温	×
	200	×
	400	○

3-3 色調

3-1, 3-2の結果から、耐硫化性、密着性ともに良好であった加熱温度400℃の条件にて、銀合金素材に1~4回コーティングを行った試料の分光反射率を図1に示す。また、Lab表色系によるa値及びb値の変化量(以下それぞれΔa及びΔbと略す)を比較した結果を表3に示す。なお、このΔa及びΔbは次式(1)及び(2)により算出した。

$$\Delta a = (\text{コーティング試料のa値}) - (\text{コーティング前の銀合金素材のa値}) \cdots (1)$$

$\Delta b = (\text{コーティング試料の } b \text{ 値}) - (\text{コーティング前の銀合金素材の } b \text{ 値}) \dots (2)$

これらの結果は目視での観察結果と一致し、コーティング回数が1回の試料では色の判定は困難であったが、コーティング回数が2回、3回、4回の試料では、淡い色調ながらそれぞれ黄色、緑色、紫色の色調が確認できた。

文 献

- 1) 作花清夫：ゾルゲル法の科学，アグネ承風社，p.164 (1988)
- 2) 神谷寛一，横尾俊信：表面，24，131 (1986)
- 3) 宮沢薫一，糸井一博，佐久間健人：日本金属学会誌，55，1345 (1991)

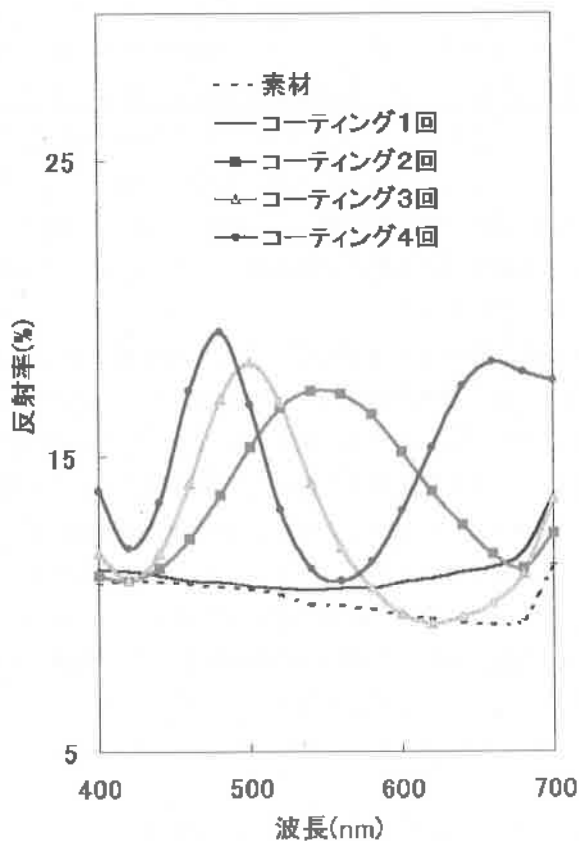


図1 コーティング回数を変化させたときの分光反射率

表3 コーティング回数を変化させたときの色調変化

コーティング回数	Δa	Δb
1	1.78	1.31
2	-5.90	11.49
3	-12.77	1.37
4	2.68	-3.40

4. 結 言

ゾルゲル法によるシルバー素材へのコーティングを試みた結果、コーティング回数を変えることで、一つのコーティング溶液から複数の着色が可能となることが明らかとなった。さらに、コーティング後の加熱温度を上げることで、耐硫化性及び密着性を向上させることが可能となった。実用的には、着色の濃淡のコントロール、耐硫化性及び密着性の実使用環境下での評価が必要と考えられる。