

低品位金合金向け非シアン系電解研磨液の実用化に関する研究（第2報）

望月 陽介・宮川 和博・有泉 直子・近藤 誠*¹・柴田 正実*²

Study on Practical Use of Non-Cyanide Electropolishing Solution for Low-Grade Gold Alloys. (2nd Report)

Yosuke MOCHIZUKI, Kazuhiro MIYAGAWA, Naoko ARIIZUMI, Makoto KONDO*¹ and Masami SHIBATA*²

要 約

H22 年度に調製した K10 用非シアン系電解研磨液の実用化に向け、鑄造材への研磨液の応用、複雑形状試料、複数試料の研磨方法の検討を行った。非シアン系電解研磨液の鑄造材への応用については、K10YG（イエローゴールド）では圧延材と同様に光沢面を得られたが、K10WG（ホワイトゴールド）では光沢面を得られなかった。複雑形状試料の研磨については、攪拌条件下で K10YG のプレス品、キャスト品ともに研磨可能であった。複雑形状試料を複数個同時に電解研磨する方法を検討した結果、安定した導通が得られ、電極との接点が小さくなる保持方法をとることで全試料に対して良好な研磨を行うことができた。

1. 緒 言

現在、貴金属装身具は地金価格の高騰や景気の低迷に伴い、従来よりも低品位な合金を用いた製品が増加傾向にある。金合金では、以前は 18 カラット金合金（K18, Au : 75%）以上がほとんどであったが、14 カラット金合金（K14, Au : 58.4%）、10 カラット金合金（K10, Au : 41.7%）といった金の割合の少ない金合金を使用した製品が増加している。これらの貴金属装身具は小さく複雑形状のものが多いため、その研磨工程には化学研磨法や電解研磨法が用いられている^{1), 2)}。イオン化傾向が小さく反応性の低い金属である金の溶解には、しばしば錯体を形成するシアン化合物が用いられており、貴金属装身具の研磨工程においても頻繁にそれらが使用されている³⁾。しかし、シアン化合物は毒性が強いため、試薬管理の手間や工程の安全性の点からシアン化合物を含まない研磨方法が望まれている。古くから流通している K18 などの高品位金合金に対する非シアン系電解研磨液については多くの研究開発が行われ^{4)~9)}、それらを使用することが多くなった。一方、K10 などの低品位金合金は近年までほとんど流通していなかったため、それらに適した非シアン系電解研磨液の研究はほとんど行われていない。そのため、現在でも多くの企業でシアン化合物を用いている。低品位金合金の需要の増加に伴い、それ

らに適した非シアン系研磨液を望む声も多くなっている。

そこで、H22 年度には割金組成の異なる 3 種類の K10（YG（Au-Ag-Cu 三元合金, Au-Ag-Cu-Zn 四元合金）、WG（Au-Ag-Cu-Zn-Pd 五元合金））の圧延板に対する非シアン系電解研磨液の調製を行い、各合金において光沢を得られる条件を見いだした^{10), 11)}。

本研究では、それらの研磨液の実用化に向け、色相に影響を及ぼす因子の検討、研磨液の鑄造材への応用、実際に使用されている複雑形状の製品パーツへの応用、複数試料の研磨方法の検討を行った。前報告では YG の色相に影響を及ぼす因子を検討し、研磨電位の変化、電解液の pH 変化による色相の変化について報告した¹²⁾。

2. 実験方法

2-1 試料

本研究では 3 種類の割金の異なる K10 を試料として用いた。Au-Ag-Cu の三元合金の YG を YG-A, Au-Ag-Cu-Zn の四元合金の YG を YG-B, Au-Ag-Cu-Zn-Pd の五元合金の WG を WG とする。

鑄造板を用いた試験では、板材を #1000 エメリー紙で研磨し、5×5mm を残し、他の表面をポリエステル製のマスキングテープで被覆し、試験片とした。

複雑形状試料を用いた試験では、図 1 に示す形状の石枠パーツを用い、キャスト上がり、プレス上りの製品パーツをそのまま試験片とした。

* 1 山梨県水晶宝飾協同組合

* 2 国立大学法人山梨大学

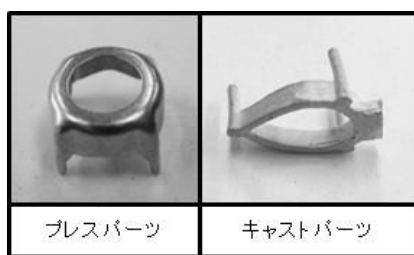


図1 製品パーツ

2-2 電解研磨液

圧延板において光沢面を得られた電解研磨液として、YG-A, YG-B の電解研磨には硫酸溶液にチオ尿素を添加した研磨液を用い、WG の電解研磨には硫酸ナトリウム溶液にチオ尿素、エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム (EDTA-4Na) を添加した研磨液を用いた。また WG の電解研磨では上記の研磨液に添加剤として、硝酸、過酸化水素、硫酸鉄 (III)、チオ硫酸ナトリウム、リン酸、硫酸銅 (II)、エチレンジアミン (EDA) を添加した研磨液を用いた電解研磨についても検討を行った。

2-3 電解研磨装置

板状試料を用いた試験では、100mL ビーカーを用い、参照電極には飽和 KCl 銀塩化銀 (Ag/AgCl) 参照電極 (インターケミ(株))、対極には Ti 板 ((株)ニラコ) を用い、対極-作用極間距離は 10mm とした。

複雑形状試料を用いた試験では、図2に示す保持治具等を用いて電解研磨を行った。対極となる Ti 板は容器 (ビーカー等) の側壁に設置した。

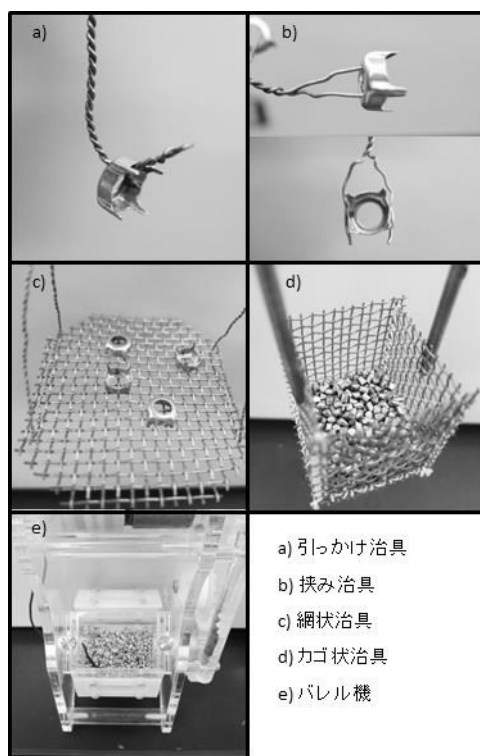


図2 保持治具等

2-4 測定・分析

電気化学測定 (LSV (Linear Sweep Voltammetry) 法) および電解研磨には、電気化学測定システム (北斗電工(株), HAL3001A, HB-305, HAL3001B10) を使用した。LSV では 0V から 1.0V または 1.5V まで 50mV/sec で掃引した。

研磨面の表面観察には EPMA (日本電子(株), JXA-8900RL) を使用し、表面粗さ測定にはコンフォーカル顕微鏡 (レーザーテック(株), H1200) を使用した。

3. 結果および考察

3-1 YG 鋳造板の電解研磨

YG 圧延板の電解研磨において光沢面が得られた電解研磨液 (0.5mol/l 硫酸, 0.5mol/l チオ尿素) における YG-A, YG-B の圧延板と鋳造板の LSV の結果を図3に示す。

電流密度に違いがあるものの YG-A, YG-B ともに電流電位曲線の形状に大差は現れなかった。一般に電解研磨では、正方向の電位掃引において電流密度の増加が止まる電位領域で良好な研磨が行われることが多く、YG 圧延板においては 0.6V において光沢を有する研磨面が得られている。そこで、YG-A, YG-B の鋳造板においても 0.6V で電解研磨を行った、研磨面の様子および表面粗さの結果を表1に示す。鋳造板では鋳造組織である樹枝状組織が僅かに見られ、表面粗さも圧延板に比べ僅かに大きくなったが、表1のような光沢を有する研磨面を得ることができた。

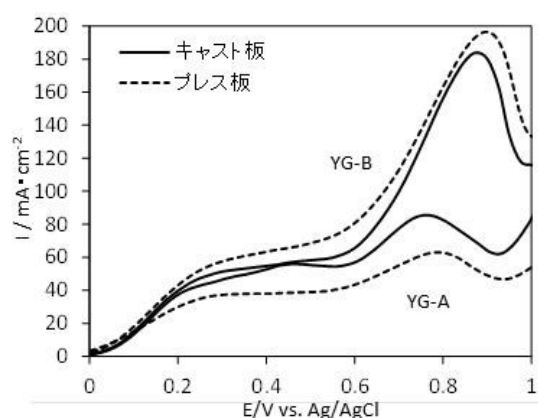



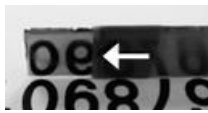


図3 0.5mol/l 硫酸, 0.5mol/l チオ尿素における K10YG の電流電位曲線

表 1 YG-A, YG-B の圧延板と鋳造板における研磨面および表面粗さ (Ra) の比較

	YG-A	YG-B
圧延板	 Ra = 33 nm	 Ra = 39 nm
鋳造板	 Ra = 57 nm	 Ra = 53 nm

3-2 WG 鋳造板の電解研磨

WG 圧延板の電解研磨において光沢面が得られた電解研磨液 (0.5mol/l 硫酸ナトリウム, 0.5mol/l チオ尿素, 0.1mol/l EDTA-4Na) における WG の圧延板と鋳造板の LSV の結果を図 4 に示す。

鋳造板における電流電位曲線は圧延板におけるそれよりも電流密度が大きくなったが、同様の形状を示した。そこで WG 圧延板で光沢を有する研磨面が得られている 0.9V で WG 鋳造板の電解研磨を行った。研磨面の様子および表面粗さの結果を表 2 に示す。電解研磨後の鋳造板の表面は、表面観察や表面粗さの結果が示すとおり、光沢を得られた圧延板のそれとは大きく異なり、粗く白い表面となった。

WG と 2 種類の YG では電流電位曲線の違いからもその電極反応は大きく異なっていると思われる。それらはチオ尿素では溶解しない割金組成の Pd に起因していると考えられる。鋳造材では圧延材に比べて金属成分に偏りが生じていると考えられ、WG ではそれによる溶解速度の違いが顕著に現れたためではないかと思われる。

そこで、電解研磨時の溶解速度を変化させるため、研磨液組成の濃度変化および他の試薬を添加し、研磨面の改善を試みた。濃度変化では、硫酸ナトリウム濃度を 0 ~ 1.0mol/l, チオ尿素濃度を 0.1 ~ 1.0mol/l, EDTA-4Na 濃度を 0 ~ 0.2mol/l と変化させた。試薬の添加では、酸化剤として硝酸、過酸化水素、硫酸鉄 (III)、割金成分の溶解速度に影響を及ぼすと思われる試薬として、チオ硫酸ナトリウム、リン酸、硫酸銅 (II)、EDA を 0.01 ~ 0.2mol/l で添加した。しかしながら、それらの研磨液を用いても、研磨面に光沢は得られなかった。本研究に用いている研磨液においては、濃度変化および上記の試薬の添加は WG 表面の平滑化に効果がないことが判明した。

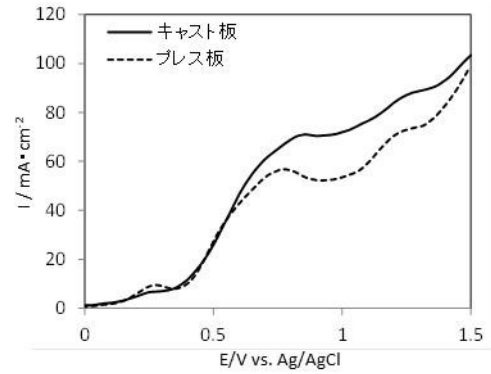

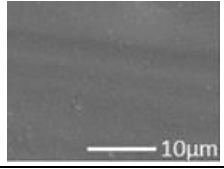

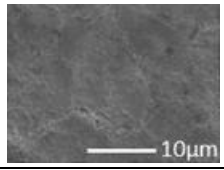


図 4 0.5mol/l 硫酸ナトリウム, 0.5mol/l チオ尿素, 0.1mol/l EDTA-4Na における K10WG の電流電位曲線

表 2 WG の圧延板と鋳造板における研磨面および表面粗さ (Ra), 表面観察結果の比較

	WG	
圧延板	 Ra = 33 nm	
鋳造板	 Ra = 57 nm	

3-3 複雑形状試料の研磨

板材において光沢面が得られた YG-A, YG-B の材料について、YG-A のキャストパーツおよび YG-B のプレスパーツ、キャストパーツの電解研磨を行った。研磨条件は板材試料研磨時と同様に、電解研磨液は 0.5mol/l 硫酸, 0.5mol/l チオ尿素, 研磨電位は 0.6V とした。試料の固定方法は、挟み治具を用いて内側から試料を固定した。攪拌条件下で研磨を行った結果を表 3 に示す。いずれの材料においても、全面に光沢を得ることができた。

3-4 複数試料の研磨方法の検討

YG-B のプレスパーツを用い、複数の試料を同時に研磨する方法について検討した。

図 2 に示した保持治具・研磨方法を用いて、複数試料を研磨した結果を表 4 に示す。引っかけ治具や網状治具を用いた場合、良好に研磨される試料と研磨不良となる試料の両方が得られた。軽量のサンプルでは電極との接点が不安定となり十分な導通が得られない試料があったためと思われる。網状治具の不安定な接点を解消するため、カゴ状治具を作製し、試料の上から Ti 片を乗せ、電極とした。その結果、全試料で安定した導通が得られ、

光沢が得られた。しかし、試料同士や電極との接点が多く、どの試料においても多数の変色箇所が現れた。バレル機を用いた研磨方法では、全試料において光沢が得られなかった。試料への導通が不安定であったと思われる。挟み治具を用いた場合、全試料において良好な研磨が得られた。

試料の保持方法として、安定した導通が得られること、および電極等との接点が小さくなる必要があるとあり、挟み治具を用いた場合のみ、複数試料の同時研磨を良好に行うことができた(図5)。

表3 製品パーツの研磨結果







	研磨前	研磨後
プレス YG-B		
キャスト YG-A		
キャスト YG-B		

表4 複数試料研磨結果

保持方法	研磨面
引っ掛け治具	光沢あり, なしが混合
挟み治具	全試料に光沢あり
網状治具	光沢あり, なしが混合
カゴ状治具	全試料に光沢有り 多数の変色あり
バレル機	光沢なし



図5 複数試料の研磨

5. 結 言

圧延材において光沢を得られた研磨液の鑄造材への応用について検討した結果、K10YG (Au-Ag-Cu) および K10YG (Au-Ag-Cu-Zn) においては圧延材と同様に光沢面を得ることができた。一方、K10WG においては、表面が白く粗い面となり、研磨不良となった。濃度変化や酸化剤等の添加を行ったが、光沢面は得られなかった。

複雑形状試料(製品パーツ)の研磨を行った結果、K10YG のプレス品、キャスト品ともに、光沢面を得ることができた。

複数試料の研磨方法について検討した結果、安定した導通が得られ、電極との接点の小さい挟み治具を用いて研磨したときのみ、複数試料の同時研磨が良好に行われた。

参考文献

- 1) 高沢孝哉(編著): 表面研磨・仕上技術集成, 日経技術図書, P.777 (1984)
- 2) 間宮富士雄, 山口裕, 渡辺興七: 化学研磨と電解研磨, 槇書店, P.67 (1997)
- 3) S. Ikuno, H. Kojima: Electrochemistry, **53**, P.738 (1985)
- 4) 小林克次, 宮川和博, 佐野照雄: 平成 15 年度山梨県工業技術センター研究報告書, P.98 (2004)
- 5) 小林克次, 宮川和博, 佐野照雄, 上條幹人: 平成 16 年度山梨県工業技術センター研究報告書, P.62 (2005)
- 6) 小林克次, 宮川和博, 佐野照雄, 上條幹人: 特開 2006-131970 (2006)
- 7) 佐藤孝彰, 金子厚: 特開 2002-105674 (2002)
- 8) 深沢旭: 特開昭 62-247100 (1987)
- 9) 杉村了三: 特開昭 60-77997 (1985)
- 10) 望月陽介, 有泉直子, 宮川和博: 平成 22 年度山梨県工業技術センター研究報告書, P.199 (2011)
- 11) 望月陽介, 有泉直子, 宮川和博, 柴田正実: 表面技術, **63**, No.8, P.52 (2012)
- 12) 望月陽介, 有泉直子, 宮川和博, 望月一彦, 柴田正実: 平成 24 年度山梨県工業技術センター研究報告書, P.表面技術, P.41 (2013)