

# K10 金合金の電解研磨に関する研究

望月 陽介・有泉 直子・宮川 和博・柴田 正実\*1

## Research on Electropolishing of K10 Gold Alloy

Yosuke MOCHIZUKI, Naoko ARIIZUMI, Kazuhiro MIYAGAWA and Masami SHIBATA\*1

### 要 約

K18 金合金の表面仕上げには、非シアン系電解研磨液が使用されているが、K10 金合金の表面仕上げには、現在でも毒性の強いシアン系化合物が使用されている。そこで、本研究では、K18 金用電解研磨液を用いた場合の研磨不良の原因調査および K10 金合金に対して、良好な研磨面が得られるような電解研磨液の調製を目的とした。K18 金用非シアン系電解研磨液を K10WG に用いると、研磨面が黒色化した。成分分析等の結果、この黒色化は電解研磨液に含まれるスルファミン酸を原因とした硫化であることが判明した。組成の異なる 3 種類の K10 金合金について非シアン系電解研磨液の調製を行った。K10YG (Au, Ag, Cu), K10YG (Au, Ag, Cu, Zn), K10WG (Au, Ag, Cu, Zn, Pd) について、それぞれ 0.5M チオ尿素+0.5M 硫酸ナトリウム+硫酸 (pH3), 0.5M チオ尿素+0.5M 硫酸ナトリウム, 0.5M チオ尿素+0.5M 硫酸ナトリウム+0.1MEDTA-4Na の配合の電解研磨液を用いることで鏡面光沢を有した電解研磨面を得ることができた。

### 1. 緒 言

本県の代表的地場産業のひとつである貴金属宝飾製品は、小さく複雑な形状であること、多品種少量生産であることから、大部分がロストワックス精密鋳造法により製造されている。鋳造された直後の製品は、表面が酸化されているため、酸化膜層を除去する必要がある。しかし、形状が複雑であるため、手磨きが困難なものが多い。そのため、小さく複雑な形状の貴金属製品の表面仕上げには、細部まで一度に研磨できる電解研磨法や化学研磨法が用いられている。これまでは全ての品位の金合金に対して毒性の強いシアン系化合物を含んだ研磨液が使用されていた。しかし、シアン系化合物は試薬管理や廃液処理に手間がかかることや使用時の安全性を確保する必要があることから、シアン系化合物を含まない研磨液が望まれている。

現在、K18 金のような高品位金合金については、非シアン系電解研磨液が開発され、使用されている。しかし、K10 金のような低品位金合金では光沢が出ないなどの研磨不良が生じるため、現在でもほとんどの県内企業でシアン系化合物を含んだ研磨液を使用している。

当センターにおいても、H15, 16 年度に金合金に非シアン系電解研磨液の開発が行われた<sup>1)・2)</sup>。しかし、当時はまだ K10 金がほとんど流通していなかったため、K18 金に対する電解研磨のみの研究であった。

現在、貴金属価格の高騰や景気の低迷などの影響により低品位金合金の需要が増え、低品位合金に対する非シアン系電解研磨液の必要性も増加している。

そこで、本研究では、H15, 16 年度に開発された非シアン系電解研磨液（以後、K18 金用非シアン系電解研磨液）を低品位金合金である K10 金合金へ使用した際に研磨不良となる原因の調査をし、様々な組成の K10 金合金に適用できる非シアン系電解研磨液への改良を試みた。

### 2. 実験方法

#### 2-1 研磨不良の原因調査

表 1 の K18 金用非シアン系電解研磨液を用いて、K10WG (ホワイトゴールド) 鋳造品を電解研磨した。電解研磨後の研磨表面について、EPMA (日本電子㈱, JXA-8900RL) を用いて、表面観察及び成分分析を行った。

次に K18 金用非シアン系電解研磨液の配合からチオ尿素を取り除いた配合の電解研磨液 A およびスルファミン酸を取り除いた配合の電解研磨液 B を用いて、K10WG 鋳造品を電解研磨した。電解研磨後の研磨表面について、EPMA による成分分析を行った。

表 1 K18 金合金用非シアン系電解研磨液の配合

スルファミン酸	:	10g (約 1.0M)
チオ尿素	:	4g (約 0.5M)
リン酸	:	4g (約 0.4M)
乳酸	:	2g (約 0.2M)

\*1 国立大学法人山梨大学

## 2-2 K10 金圧延板の電解研磨

異なる3種類のK10 金圧延板, K10YG (Au, Ag, Cu) (株徳力本店), K10YG (Au, Ag, Cu, Zn) (株森銀), K10WG (Au, Ag, Cu, Zn, Pd) (株徳力本店) を#600で機械研磨し, 電解研磨サンプルとした。それぞれの組成は蛍光エックス線分析装置 (SII株, SEA1200VX) を用いて, 分析した。C.V. (Cyclic Voltammetry) 測定および電解研磨は図1の装置を用いて行った。電源装置は, 電気化学測定システム (北斗電工株, HZ-3000) を使用し, 作用極-対極間距離は, 10mm とした。C.V.測定は, 0~3V の電圧範囲を 50mV/sec で掃引した。

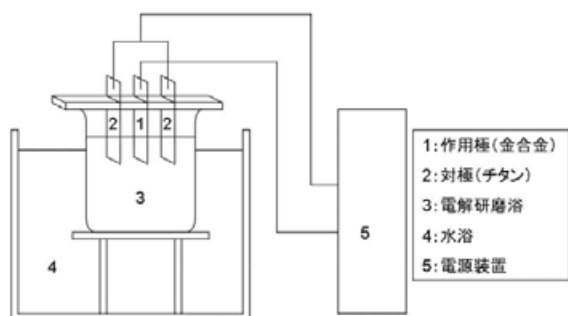


図1 電解研磨装置

### 2-2-1 K10 YG (Au, Ag, Cu)

K18 金用非シアン系電解研磨液を用いて, C.V.を測定した。その後, 同液を用いて, 1.8V で 5 分間電解研磨を行った。

電解研磨液 C (0.5M チオ尿素+0.5M 硫酸ナトリウム) を用いて, C.V.測定および電解研磨を行った。

電解研磨液 C に硫酸を加え, pH 3 に調製した電解研磨液 D を用いて, C.V.測定と電解研磨を行った。

それぞれの電解研磨液を用いて電解研磨した後の研磨表面について, EPMA による表面観察・成分分析および表面粗さ輪郭形状測定機 (株小坂研究所, Surfcoorder DSF1000 型) による粗さ測定を行った。

### 2-2-2 K10YG (Au, Ag, Cu, Zn)

K18 金用非シアン系電解研磨液を用いて, C.V.測定を行った。その後, 同液を用いて, 1.8V で 5 分間電解研磨を行った。

電解研磨液 C を用いて, C.V.測定および電解研磨を行った。

それぞれの電解研磨液を用いて電解研磨した後の研磨表面について, EPMA による表面観察・成分分析および表面粗さ輪郭形状測定機による粗さ測定を行った。

### 2-2-3 K10WG (Au, Ag, Cu, Zn, Pd)

K18 金用非シアン系電解研磨液を用いて, C.V.測定を行った。その後, 同液を用いて, 2.4V で 5 分間電解研磨を行った。

電解研磨液 C を用いて, C.V.測定および電解研磨を行った。

電解研磨液 C に 0.1M EDTA-4Na を加えた電解研磨液 E を用いて, C.V.測定および電解研磨を行った。

それぞれの電解研磨液を用いて電解研磨した後の研磨表面について, EPMA による表面観察・成分分析および表面粗さ輪郭形状測定機による粗さ測定を行った。

各電解研磨液の配合を表2に示す。

表2 各電解研磨液

電解研磨液 A	1.0M スルファミン酸+0.4M リン酸+0.2M 乳酸
電解研磨液 B	0.5M チオ尿素+0.4M リン酸+0.2M 乳酸
電解研磨液 C	0.5M チオ尿素+0.5M 硫酸ナトリウム
電解研磨液 D	0.5M チオ尿素+0.5M 硫酸ナトリウム+硫酸(pH3)
電解研磨液 E	0.5M チオ尿素+0.5M 硫酸ナトリウム+0.1M EDTA-4Na

## 3. 結果及び考察

### 3-1 研磨不良の原因調査

K10WG の鋳造製品について, K18 金合金用非シアン系電解研磨液を用いて, 電解研磨を行った。その結果, 研磨表面が黒色化し, 研磨不良となった (図2a)。

EPMA により研磨表面の成分分析を行った結果, S (硫黄) 成分が検出された。

電解研磨液 A で電解研磨を行った結果, 研磨表面は赤茶色に変色した。EPMA を用いて成分分析を行った結果, S 成分が検出された。一方, 電解研磨液 B で電解研磨を行った結果, 研磨表面は変色せず, EPMA による成分分析でも S 成分は検出されなかった (図2b)。



図2 電解研磨後のK10WG鋳造品

- a) K18金合金用非シアン系電解研磨液  
b) 電解研磨液B

これらの結果から、K18 金用非シアン系電解研磨液を用いて K10YG を電解研磨したとき生じる黒色化は、研磨表面の硫化であり、電解研磨液中に含まれるスルファミン酸に起因していることが判明した。

3-2 K10 金圧延板

3 種類の K10 金について、蛍光エックス線分析を行った結果を表 3 に示す。

表 3 K10金の蛍光エックス線分析結果 (%)

	Au	Ag	Cu	Zn	Pd
K10YG (3 元素)	41.0	38.2	20.8		
K10YG (4 元素)	42.8	9.1	39.4	8.7	
K10WG (5 元素)	42.2	45.5	5.8	2.3	4.4

#600 にて機械研磨したときの研磨表面について、表面観察および粗さ測定の結果を図 3 に示す。

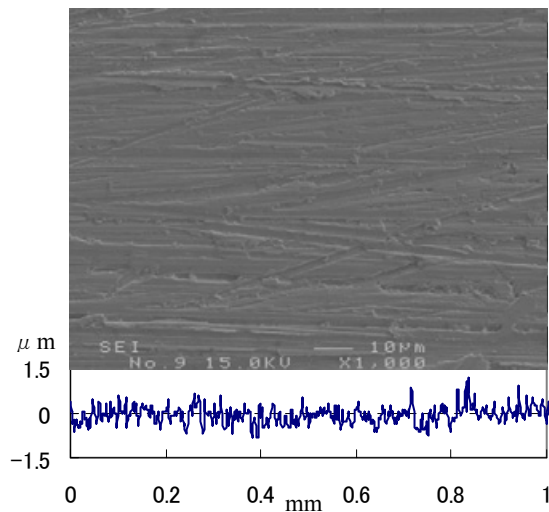


図 3 #600機械研磨表面の表面観察及び粗さ測定

3-2-1 K10YG (Au, Ag, Cu)

K10YG (Au, Ag, Cu) に対して、K18 金合金用非シアン系電解研磨液、電解研磨液 C、電解研磨液 D を用いて C.V.測定をした結果を図 4 に示す。それぞれ 1.8V で 5 分間電解研磨を行った結果、K18 金用非シアン系電解研磨液を用いた場合、図 5 のように研磨表面は粗く、研磨不良となった。

電解研磨液 C を用いた場合、銅の色味であるピンクに変色し、光沢も得られなかった。

電解研磨液 D を用いた場合、研磨面の変色は起こらず、図 6 のように鏡面光沢を有した研磨面を得ることが

できた。

電解研磨液 C および D を用いた電解研磨について、電解研磨後の研磨液中に溶解した地金成分 (Au, Ag, Cu) を蛍光 X 線分析装置で比較した結果、表 4 のように硫酸を用いて pH を低くすると、金の溶解が抑制されることが判明した。

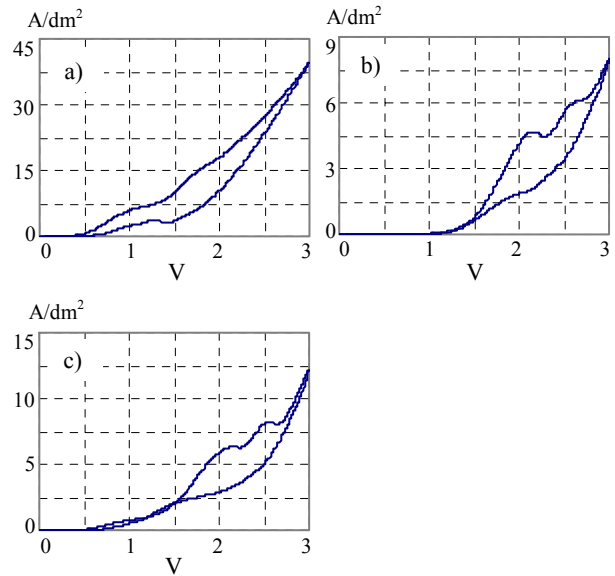


図 4 a) K18金用非シアン系電解研磨液, b) 電解研磨液C, c) 電解研磨液DによるK10YG (Au, Ag, Cu)のC.V

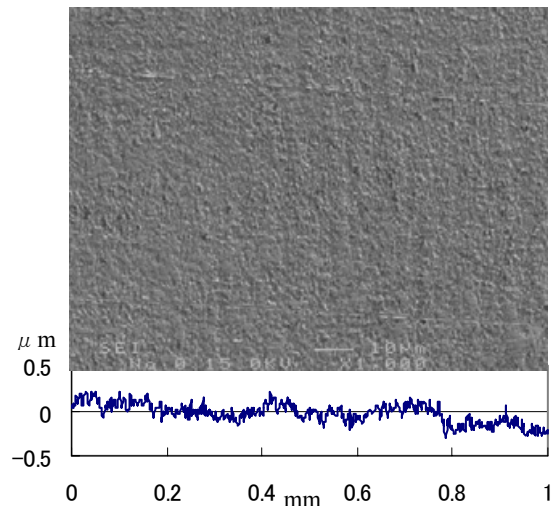


図 5 K18金用非シアン系電解研磨液によるK10YG (Au, Ag, Cu)の電解研磨面の電子像および粗さ測定

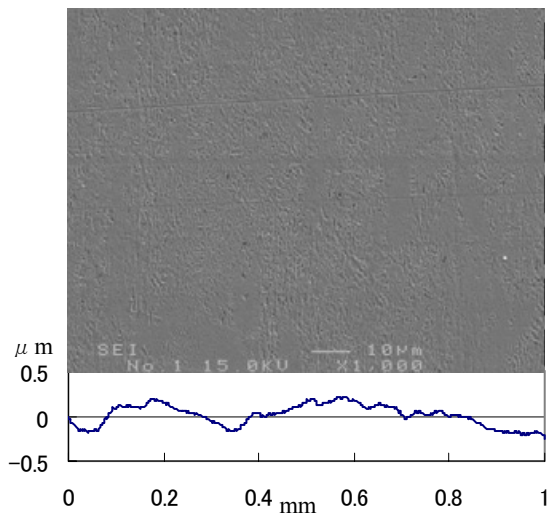


図6 電解研磨液Dによる K10YG(Au, Ag, Cu)の電解研磨面の電子像および粗さ測定

表4 電解研磨後の電解研磨液中のAu, Ag, Cu (%)

	Au	Ag	Cu
電解研磨液 C	52.2	36.5	11.3
電解研磨液 D	44.5	41.5	14.0

### 3-2-2 K10YG (Au, Ag, Cu, Zn)

K10YG (Au, Ag, Cu, Zn) に対して、K18 金合金用非シアン系電解研磨液および電解研磨液 C を用いて C.V. 測定をした結果を図7に示す。それぞれ 1.8V で5分電解研磨を行った。K18 金合金用非シアン系電解研磨液を用いた場合、図8のように研磨表面は粗く、研磨不良となった。

電解研磨液 C を用いた場合、図9のように鏡面光沢を有した良好な研磨面を得ることができた。

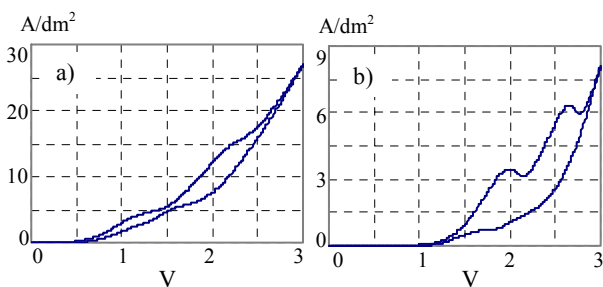


図7 a) K18金用非シアン系電解研磨液, b) 電解研磨液CによるK10YG (Au, Ag, Cu, Zn)のC.V

### 3-2-3 K10WG (Au, Ag, Cu, Zn, Pd)

K10WG (Au, Ag, Cu, Zn, Pd) に対して、K18 金合金用非シアン系電解研磨液、電解研磨液 C、電解研磨液 E を用いて C.V.測定をした結果を図10に示す。それぞれ 2.4V で5分間電解研磨を行った。K18 金合金用非シアン系電解研磨液を用いた場合、図11のように表面は粗く、研磨不良となった。電解研磨液 C を用いた場合、研磨表面は大きな凹凸が多数みられ、ざらざらした研磨面となった。研磨表面を EPMA で観察・分析した結果、図12aのような突起が多数観察され、突起部分には Pd が多く分布していることが判明した。

電解研磨液 E を用いた場合、電解研磨液 C を用いた時に生じた Pd を多く含んだ突起が減少し、図12b および図13のように鏡面光沢を得ることができた。

Pd と錯体を形成する EDTA-4Na を加えることにより、電解研磨液 C で溶け残った Pd を溶解することができたと思われる。

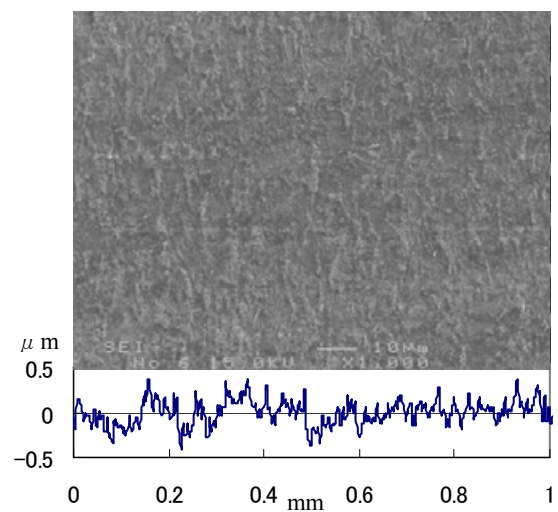


図8 K18金用非シアン系電解研磨によるK10YG(Au, Ag, Cu)の電解研磨面の電子像および粗さ測定

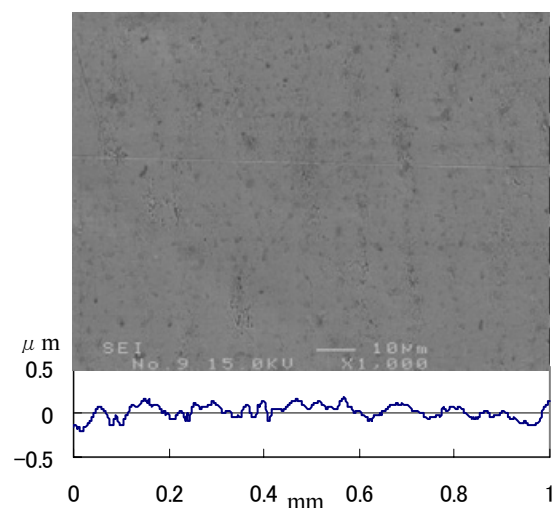


図9 電解研磨液CによるK10YG(Au, Ag, Cu)の電解研磨面の電子像および粗さ測定

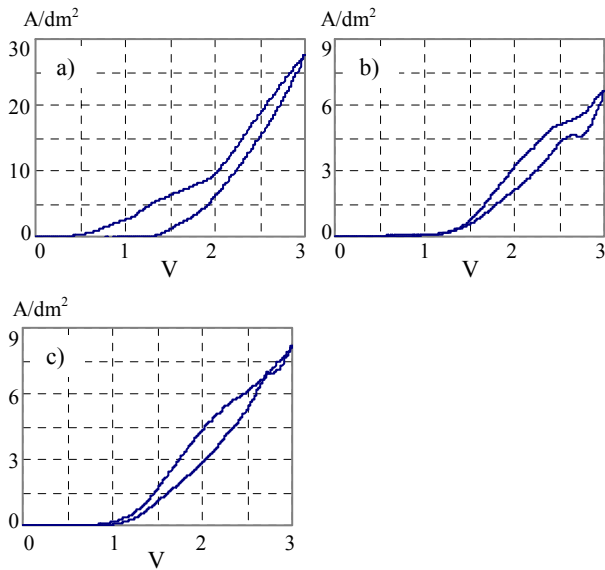


図10 a) K18金用非シアン系電解研磨液, b) 電解研磨液C, c) 電解研磨液EによるK10WG (Au, Ag, Cu, Zn, Pd)のC.V

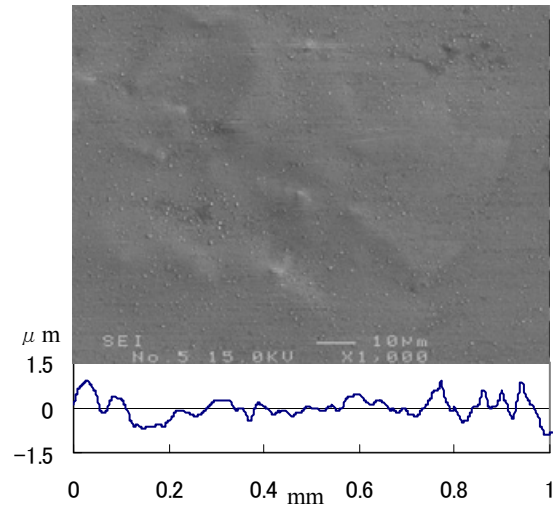


図13 電解研磨液EによるK10WG(Au, Ag, Cu, Zn, Pd)の電解研磨面の電子像および粗さ測定

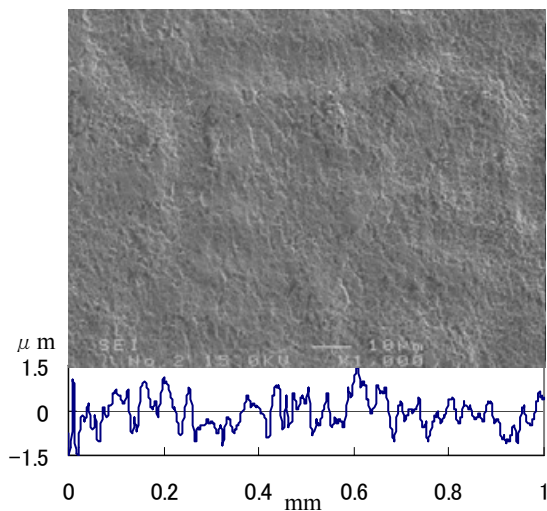


図11 K18金用非シアン系電解研磨によるK10WG(Au, Ag, Cu, Zn, Pd)の電解研磨面の電子像および粗さ測定

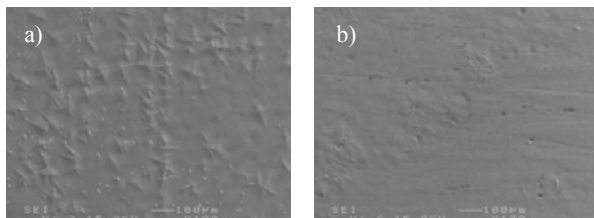


図12 電解研磨面の電子像の比較  
a) 電解研磨液C, b) 電解研磨液E

#### 4. 結 言

K18 金用非シアン系電解研磨液を K10WG に用いると、研磨面が黒色化した。成分分析等の結果、この黒色化は電解研磨液に含まれるスルファミン酸を原因とした硫化であることが判明した。

K18 金合金用非シアン系電解研磨液では研磨不良となった組成の異なる 3 種類の K10 金圧延板について、以下のように電解研磨液の改良を行うことができた。

(1) K10YG (Au, Ag, Cu)

0.5M チオ尿素+0.5M 硫酸ナトリウム+硫酸 (pH3) の電解研磨液を用いて、1.8V, 5 分間電解研磨を行うことで、研磨面の変色がなく、鏡面光沢を有した電解研磨面を得ることができた。

(2) K10YG (Au, Ag, Cu, Zn)

0.5M チオ尿素+0.5M 硫酸ナトリウムの電解研磨液を用いて、1.8V, 5 分間電解研磨を行うことで、鏡面光沢を有した電解研磨面を得ることができた。

(3) K10WG (Au, Ag, Cu, Zn, Pd)

0.5M チオ尿素+0.5M 硫酸ナトリウム+0.1MEDTA-4Na の電解研磨液を用いて、2.4V, 5 分間電解研磨を行うことで、僅かに Pd の突起が残るものの、鏡面光沢を有した電解研磨面を得ることができた。

#### 参考文献

- 1) 小林 克次, 宮川 和博, 佐野 照雄 : 山梨県工業技術センター研究報告, No.18, p.98-100 (2004)
- 2) 小林 克次, 宮川 和博, 佐野 照雄, 上條 幹人 : 山梨県工業技術センター研究報告, No.19, p.62-65 (2005)