

非シアン系電解研磨液による金・銀製品の電解研磨方法の開発

小林克次・宮川和博・佐野照雄・上條幹人

Development of Electrololytic Polishing of Gold and Silver Products in Non-cyanide bath

Katsuji KOBAYASHI, Kazuhiro MIYAGAWA, Teruo SANO and Mikito KAMIJO

要 旨

非シアン系の電解研磨液を用いた金・銀製品の電解研磨法の開発について、電解研磨液の組成および電解研磨条件(温度、電圧、時間)を検討し、表面性状に優れた電解研磨法を開発した。その結果、リン酸と有機酸と界面活性剤を混合した電解研磨液は、既存の非シアン系電解研磨液と比べても、良好な表面性状が得られることが分かった。また、最適な研磨条件を見出すことが出来た。

1. はじめに

電解研磨は、金製品の仕上げ研磨方法として、また、色出しとして多用されている手法である。以前は、シアン系電解研磨液が用いられていたが、毒性や環境面での問題から、非シアン系電解研磨液が開発され、使用されるようになってきている。

しかし、非シアン系電解研磨液は、シアン系電解研磨液に比べて、仕上がりに問題があり、また、小物部品の加工処理時間がかかることなどが原因で導入していない企業もある。そのため、シアン系電解研磨液と遜色ない仕上がりが得られる。非シアン系電解研磨液を開発することができれば、県内宝飾品製造業に対する寄与は極めて大きいと考えられる。

そこで、本研究では、非シアン系の電解研磨液を用いた金・銀製品向けの電解研磨法を開発した。

2. 実験方法

2-1. 実験試料

電解研磨に用いた試料はK18合金(Au75.0wt%, Ag12.5wt%, Cu12.5wt%)である。これを冷間圧延し、0.3mm厚の板状に加工した。これを50×25×0.3mmに切断し、試料とした。電解研磨する際は、マスキングして、片面20×25mmの範囲を研磨した。

2-2 電解研磨装置

図1に本研究で用いた電解研磨装置を示す。

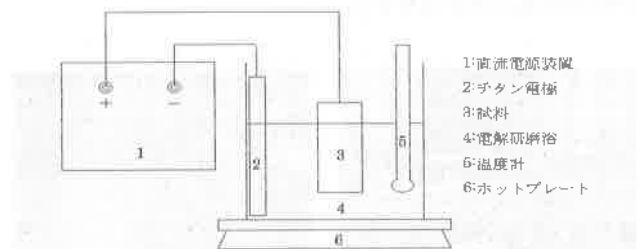


図1. 電解研磨装置

2-3 電解研磨液の比較

異なる成分を配合した電解研磨液の研磨性能の比較を行った。参考として、二種類の市販品の非シアン系電解研磨液および生野(1)~(2)による非シアン系電解研磨液との比較も行った。研磨性能は肉眼で評価を行った。

2-4 電解研磨条件の検討

2-3で良好な結果の得られた電解研磨液について、電解研磨条件の検討を行った。仕上がりに影響を与える因子としては、電解研磨浴の液温、電解時の電圧値・電流値、電解時間などが考えられる。本研究では、温度と電圧値について検討を行った。電解時間は120秒で一定とした。温度は50~80℃で10℃毎に仕上がりの変化を確認した。電圧値は、5~15Vの範囲で影響を評価した。仕上がりの評価は肉眼観察によった。

2-5 界面活性剤の効果の検討

研磨性能を向上させることを目的として、界面活性剤を添加した。アニオン型(anion)と非イオン型(nonion)の二種類の界面活性剤の効果調べた。それぞれ水に溶かし

たものを、1mlおよび5mlずつ研磨浴に添加し、その影響を評価した。

研磨性能の評価は、肉眼観察および光沢度と表面粗さを測定することにより行った。光沢度は、日本電色工業(株)光沢計VGS-1Dを用い、鏡面光沢度測定方法(JIS-Z8741-1983)に基づき測定した。表面粗さは、(株)小坂研究所デジタルサーフコーダDSF1000を用いて測定した。

3. 結果と考察

3-1 電解研磨液の比較

表1に異なる成分比の電解研磨液を用いた研磨面の仕上がりを示した。このうち、市販品1が最も仕上がりがよく、研磨液Bと研磨液Dの研磨液もそれと同等な研磨面が得られた。

表1. 電解研磨液の研磨性能の比較

◎：鏡面光沢 ○：光沢有り 一部に曇りあり
△：周辺部のみ光沢 ×：研磨性能なし

このうち、研磨液Dについて、以下で研磨条件を変化させ、研磨性能の評価を行った。

No.	組成	条件(電圧、電流、温度、時間)	研磨結果	備考
1	市販品1	13V,18A,80°C, 120sec	◎	
2	市販品2	13V,18A,80°C, 120sec	○	
3	硝酸100g,チオ尿素5g,水500g	13V,50A,50°C, 30sec	△	生野1978
4	研磨液A	10V,17A,70°C, 30sec	×	
5	研磨液B	10V,13A,70°C, 120sec	◎	
6	研磨液C	10V,16A,70°C, 90sec	△	
7	研磨液D	13V,17A,80°C, 120sec	◎	

3-2 電解研磨条件の検討

(1) 電解研磨浴の液温の与える影響

表2に温度変化による研磨面の変化を示す。50°C,60°Cでは、良好な研磨面が得られず、70°Cでは光沢面が得られたが、一部に曇りが認められた。80°Cまで加熱すると全面に鏡面光沢が得られるようになった。90°Cまで加熱すると浴が沸騰し始め不安定になるため、研磨を行えなかった。

表2. 電解研磨浴の液温の与える影響

温度/°C	研磨面の状態
50	周辺部のみ光沢
60	周辺部のみ光沢
70	一部に曇り有り
80	鏡面光沢

電解研磨液:研磨液D
研磨条件:電圧13V、電流16A、時間120秒

(2) 電解時の電圧による影響

表3に電解研磨時の電圧値を変化させた場合の、研磨面の変化を示す。5~10Vでは良好な研磨面が得られなかった。15Vで電解研磨を行うと、鏡面光沢が得られるが、試料の一部が変色する現象が確認された。また、陰極のチタン電極が一部黒色に変色した。そこで少し電圧をさげ、13Vで研磨したところ、試料や電極の変色もなく、鏡面光沢を得ることができた。

表3. 電解時の電圧の与える影響

電圧	研磨面の状態
5V	周辺部のみ光沢
10V	一部に曇り有り
13V	鏡面光沢
15V	鏡面光沢、一部変色

電解研磨液:研磨液No.D
研磨条件:電流16A、時間120秒、温度80°C

3-3 界面活性剤の添加効果

表4に界面活性剤を添加した研磨液による研磨面の状態を示した。研磨液Dにanionを1ml加えたものは良好な研磨面を示したが、それ以外は、表面に一部曇りが認められた。

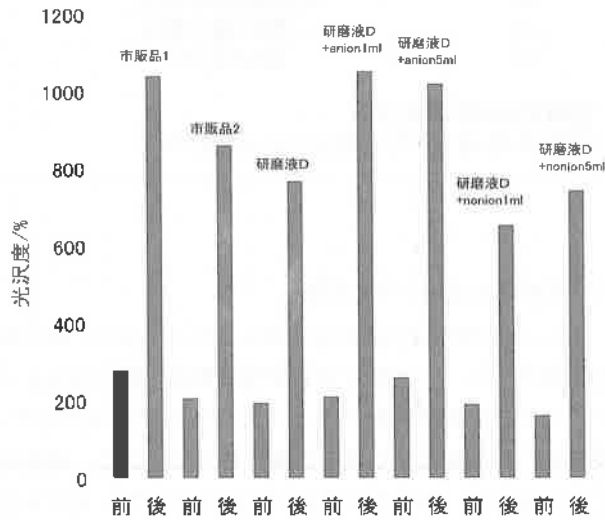
表4. 界面活性剤の添加効果

研磨液	研磨面
研磨液D	鏡面光沢
研磨液D+anion 1ml	鏡面光沢
研磨液D+anion 5ml	光沢有り、一部曇る
研磨液D+nonion 1ml	光沢有り、一部曇る
研磨液D+nonion 5ml	光沢有り、一部曇る

同じ試料の光沢度を測定した結果を図2に示す。どの研磨液も、研磨前に比べて飛躍的に光沢度が向上しているのが明らかである。市販品1と研磨液Dにanionを1ml添加したものが最も良好な光沢度を示した。

図2. 研磨前後の光沢度の変化

各種研磨液による電解研磨前後の表面粗さの測定結果を表5に示した。また、最も光沢度の得られた研磨液Dに



anionを1ml加えた電解研磨液で研磨した試料の表面粗さの実測図を図3に示す。

表5. 電解研磨前後の表面粗さ

研磨液	算術平均粗さ Ra/ μm		最大高さ Ry/ μm		十点平均粗さ Rz/ μm	
	研磨前	研磨後	研磨前	研磨後	研磨前	研磨後
市販品1	0.35	0.14	2.14	0.69	1.35	0.51
市販品2	0.25	0.10	2.32	0.56	1.50	0.36
研磨液D	0.21	0.21	1.52	1.28	0.96	0.83
研磨液D+anion1ml	0.28	0.11	1.60	0.62	1.09	0.38
研磨液D+anion5ml	0.25	0.13	2.04	0.77	1.27	0.48
研磨液D+nonion1ml	0.31	0.13	1.85	0.74	1.30	0.45
研磨液D+nonion5ml	0.21	0.13	1.31	0.71	0.94	0.47

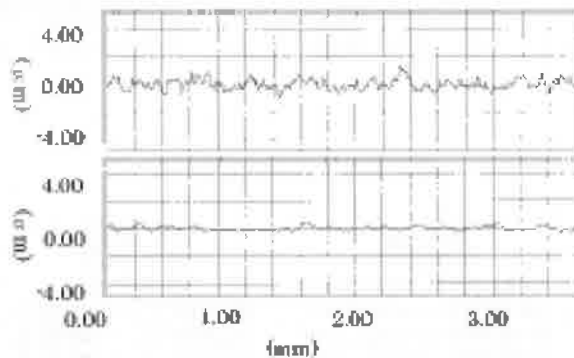


図3. 研磨液D+anion1mlの表面粗さ

(上：研磨前 下：研磨後)

光沢度と同様に、研磨後に表面粗さを改善することができた。界面活性剤を添加していない研磨液Dと比べて、添加した研磨液では、表面粗さの改善の度合いが向上することが明らかとなった。特に、研磨液Dにanionを1ml

添加したものは、市販品と比べても、良好な結果を得ることができた。

界面活性剤を添加することにより、電解研磨時に金属表面に形成される分極抵抗が安定化することが予想されるが(3)、特にアニオン型界面活性剤の添加効果が高かった。

4. まとめ

市販品と比べて、良好な研磨性能を有する研磨液の組成を見いだすことができた。また、電解研磨時の条件についても、研磨浴の液温と電圧値について、最適条件を見いだすことができた。

今回は、圧延した試料で電解研磨を行った。しかし、実際の現場では、铸造後の後工程として行っているところが多く、圧延したものと铸造品では金属組織が異なるため、研磨性能も違ってくる可能性が考えられる。そのため、铸造品に対して効果を確認することが今後の課題である。

5. 参考文献

- (1) 生野静男, 研磨工業指導所研究報告 (1978), p.80-84
- (2) 生野静男, 研磨工業指導所研究報告 (1979), p.73-78
- (3) 間宮富士雄, 山口裕, 渡辺與七; 化学研磨と電解研磨, 槇書店 (1997)
- (4) 出口貴久, 戸枝保, 高橋誠一郎, 許健司, 埼玉県工業技術センター研究報告3, p., (2001)
- (5) 生野静男, 児嶋弘直; 電気化学 Vol.53-No.9 (1985)
- (6) J.Verlinden, J.P.Celis, J.R.Roos; Passivity Metals Semiconductors, p341-346 (1983)