

# 金合金のシアン電解研磨に関する添加剤の影響\*

生野 静 男

## Influences of Additives on Electrolytic Polishing of Gold Alloys in Cyanide Bath\*

Shizuo IKUNO

### 1. 緒 言

宝飾産業においては、装身具金具に金合金が多く使用されており、中でもK18合金が主流をなしている。最近デザインの多様化にともない、複雑な形状のものが多いため機械研磨が困難であり、また省力化の上からも電解研磨が要求されている。従来金合金は、シアン浴において電解研磨の可能性が見いだされているが<sup>1)</sup>、宝飾金具については、均一平滑化等の面でさらに改良すべきであると考えられる。したがってシアン浴による電解研磨方法を確立するにあたって、今回種々の添加剤を使用することにより、一層の表面平滑化を図ることを試みたので報告する。

### 2. 実験方法

試験片は、Au : 75.0%、Ag : 12.5%、Cu : 12.5%の組織のものを、高周波溶解炉にてインゴットにした後、圧延ロールで0.5mm厚の板状にして、表面積が1cm<sup>2</sup>のものとした。

電解液は、シアン化カリウム (50g/l) を用い、添加剤として、チオ尿素、尿素、チオ硫酸アンモニウム、塩化カリウム、塩化ナトリウム等を使用した。

電解操作は、試験片を液面下3cmの位置に固定し、浴温度を80℃に保持し、静止浴にて15秒間電解を行った。

試料の表面観察は、光沢計にて比較検討した。光沢計標準板は、試料片と同一組成板を、酸化アルミニウムラッピングフィルム (12μm) で下摺りを行ない、さらに酸化鉄 (0.1~0.2μm) で綿布研磨したものを光沢度100(%)と定めた。

\* 本研究は、1986年4月電気化学協会第53回大会において一部発表した。

試料の溶解量は、電解液を十数ppmまで希釈後原子吸光フレイム光度計により分析を行った。

### 3. 結果と考察

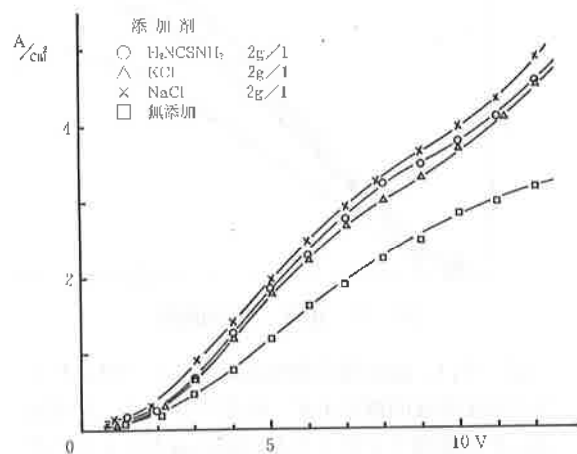


図 1 電圧-電流曲線

図 1 は各添加剤における電圧-電流曲線を示すが、各添加剤を使用することにより、電圧の上昇にともなう電流の増加が見られる。特にチオ尿素の曲線は、電解電圧8~10Vの間において、電流の増加がやや鈍くなっている<sup>2)</sup>。このことは、この電圧範囲で試験片の表面に不働態膜が生じているものであり、凹部の溶解を抑制するものと考えられる<sup>3)</sup>。またいずれの電解操作においても、電解電圧の低い範囲では、試験片表面に褐色の被膜が観察される。これは合金成分が溶出されるに当たり、表面にシアン化物が生成されるものであり、電圧の上昇につれて、イオンの拡散が大きくなるとともに、溶解性のシアン錯体、K<sub>3</sub>Au(CN)<sub>4</sub>、KAg(CN)<sub>2</sub>、K<sub>3</sub>Cu(CN)<sub>2</sub>として溶出するものと考えられる<sup>1)</sup>。

光沢度は、無添加の場合、電解電圧5Vにおい

て75 (%)であり、添加剤として塩化ナトリウム(2g/l)、塩化カリウム(2g/l)を使用したときの光沢度は、電解電圧7Vにおいて85 (%)であった。チオ尿素(2g/l)を添加したときは、電解電圧9Vにおいて98 (%)であり良い結果をあたえた。またチオ尿素と類似の尿素(2g/l)を添加して電解研磨を行ったが、平滑効果は得られなかった。このことより、チオ尿素の平滑効果は、チオ尿素の硫黄が何らかの影響をあたえているものと考えられる。

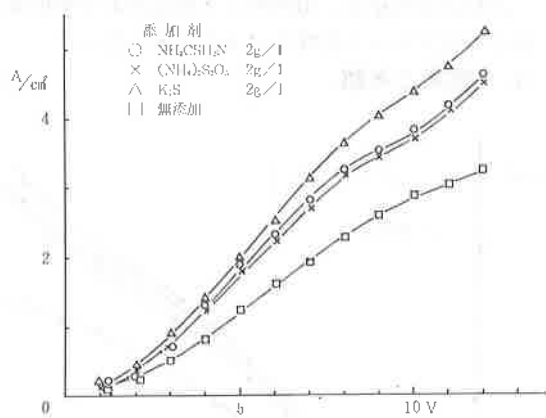


図-2 電圧 電流曲線

図-2は、硫黄化合物を添加剤として用いたときの電圧電流曲線を示す。硫化カリウム、チオ尿素、チオ硫酸アンモニウムの順に電圧の上昇にともなう電流の増加率が小さくなっている。チオ尿素とチオ硫酸アンモニウムの曲線は、ほぼ類型を示し、8~10Vの電解電圧の範囲において電流の増加が鈍くなる。試料研磨面は、同一条件下ではほぼ同一結果が得られ、両添加剤の平滑効果は等しいことが分った。

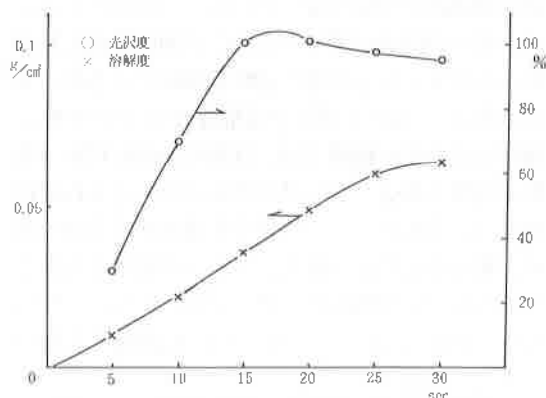


図-3 電解時間 光沢度・溶解量曲線

図-3は、チオ硫酸アンモニウム(2g/l)添加時の電解時間、溶解量、および光沢度曲線を示す。溶解量は、20秒経過までは電解時間に比例するが、その後は、溶解速度が減少する傾向を示す。光沢度は、電解時間とともに増すが、15~20秒をピークにやや減少する結果となった。すなわち溶解速度の比較的大きい範囲において、平滑化が促進することとなり、試料表面の凹凸部が研磨されると溶解量の減少が現われ、逆に光沢度が悪くなる結果となった。

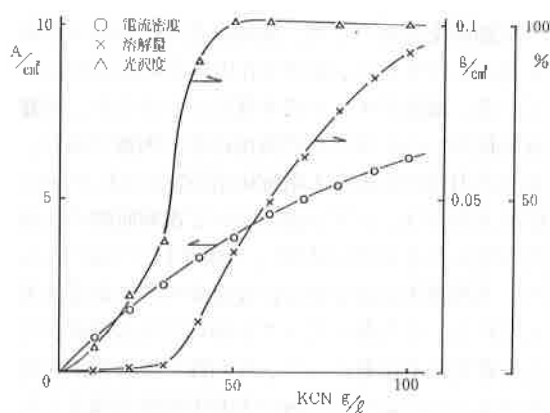


図-4 シアン濃度-電流・光沢度・溶解量曲線

図-4は、チオ硫酸アンモニウム(2g/l)添加時のシアン化カリウムの濃度と電流密度、および光沢度曲線を示す。電流密度は、シアン化カリウム濃度の増加にともなって大きくなるが、70g/l以上の領域では、ややその傾向が鈍くなる。溶解量は、シアン化カリウムの濃度30g/l以下においては、微量であり、40g/lから極度に増加することが分かる。特に40~70g/lの濃度範囲では著しく、それ以上ではシアン化カリウムの濃度増加に比べてやや小さくなる傾向を示した。光沢度は、シアン化カリウム40g/lから向上し、50g/l付近では最大を示し、それ以上の範囲では、やや減少する結果となった。

これらのことから、平滑効果の現われる条件は、電流密度増加率、および試料溶解量率の比較的大きいところにおいて促進されることが判明した。

シアン高濃度領域において、光沢度がやや減少する現象は、平滑作用に関与する光沢剤と、過剰のシアンイオンとが何らかの反応を起し、平滑作用に影響を与えるものと推察される。

電解研磨作業におけるシアン化カリウムの濃度は、50g/lが経済的濃度と考えられる。

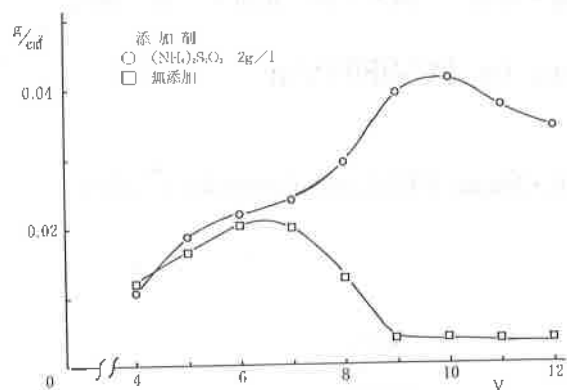


図 5 電圧-溶解量曲線

図-5は、電解電圧、溶解量曲線を示す。無添加の場合の溶解量は、6～7V付近において最大を示し、さらに電圧を上げると溶解量が減少するが、高電圧部分ではその傾向が著しい。チオ硫酸アンモニウムを添加すると、電解電圧の上昇にともない溶解量は増加し、9～10V付近において最大値を示し、その後減少の方向となる。この曲線より、チオ硫酸アンモニウムの添加は、試料表面の溶解を著しく促進させる作用があることが分かる。また無添加の場合、高電圧領域において、溶解量が極めて少ないことは、電気分解による多量の酸素の発生による試料の液面接触面積の減少、または試料表面自体に不動態組織の生成による影響と推察され、今後検討を要する。この時の光沢度は、無添加の場合5Vで75(%)チオ硫酸アンモニウム添加時は、9Vで100(%)の最大値を示し、溶解量最大値の電解電圧と、光沢度最大値の電解電圧とが一致した。このことからしても、溶解量の大きいことは、平滑化を促進させる要素であることが分かる。

表-1 合金成分の溶出比率

電解電圧 電解時間	溶出 金属	添加 剤	無添加	(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2g/l
5 V 15sec	Au		65%	74%
	Ag		26%	16%
	Cu		9%	10%
9 V 15sec	Au		50%	76%
	Ag		42%	13%
	Cu		8%	11%

表-1は、無添加の場合と、チオ硫酸アンモニウム(2g/l)を添加した場合の電解研磨における最大溶解時に溶出される組成金属の比率を示す。無添加の場合は、銀の溶出量が多く、合金組成とは異なる金属の溶出比率となった。チオ硫酸アンモニウムを添加した場合は、5V、9Vの電解電圧においても、銅の溶出がやや抑制されたが、合金組成値に近い比率で金属の溶出が行われた。いずれの条件においても銅の溶出が抑制される結果となった。したがって、チオ硫酸アンモニウムの添加は、合金の組成とやや同一な溶出と平滑作用を促進させる働きがあることが判明した。

#### 4. 結 論

シアン溶電解研磨における添加剤は、チオ尿素チオ硫酸アンモニウムが優れている。添加量は、それぞれ2～3g/lであり、電解時の試料表面に、不動態膜が形成されると考えられる。これは硫黄が何らかの影響を与えるものと推察される。

これらの添加剤は、平滑作用、および溶解速度の増加をもたらすとともに、試料金属組成割合とやや同一な比率で溶出させる効果があることが判明した。

#### 謝 辞

本研究を進めるにあたり、実験にご指導をいただいた、山梨大学工学部、児嶋弘直先生に深く感謝いたします。

#### 文 献

- 1) 田島 栄：“電解研研と化学研研”産業図書，(1955)，P90，150
- 2) 生野静男，児嶋弘直：“電気化学および工業物理化学”53(1985)
- 3) 永井彰一郎他：“無機化学ハンドブック”技報堂(1975)，P1141-1147