

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

望月 陽介・有泉 直子・宮川 和博・望月 一彦*¹・柴田 正実*²

Study on Practical Use of Non-Cyanide Electropolishing Solution for Low-Grade Gold Alloys

Yosuke MOCHIZUKI, Naoko ARIIZUMI, Kazuhiro MIYAGAWA, Kazuhiko MOCHIZUKI and Masami SHIBATA

要 約

非シアン系電解研磨液の実用化に向け、K10YG（イエローゴールド）の色相に影響を与える因子の検討、研磨液の攪拌効果の検討および複雑形状試料の研磨を行った。K10YG は電解研磨の際に低電位側から粗く白味を帯びた研磨面、鏡面光沢を有する研磨面、硫化による赤味を帯びた研磨面と変化した。研磨液の pH を変化させたとき、pH が低くなると赤味に対する黄色味の割合が大きくなることが判明した。研磨液を攪拌した場合には、攪拌しない場合に比べて硫化の生じる電位が高電位シフトし、広い電位領域で光沢面を得られた。より高電位での電解研磨が可能となり、研磨時間も短縮された。複雑形状試料の研磨では、研磨液を攪拌した場合には内周部分の光沢を得られず、攪拌しない場合には研磨時間がかかるものの全面に光沢を得られた。複雑形状試料を良好に研磨できる条件において同試料を複数個同時に電解研磨した結果、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、平成 22 年度には組成の異なる 3 種類の K10（イエローゴールド（Au, Ag, Cu 三元合金, Au, Ag, Cu, Zn 四元合金）、ホワイトゴールド（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、各合金において鏡面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て、色の種類が多いイエローゴールドの色相に影響を及ぼす因子の検討および実際に使用されている複雑形状の製品パーツの研磨方法の検討を行った。

2. 実験方法

2-1 電位変化による研磨面変化

本研究では 2 種類の組成の K10YG を用いた。Au, Ag, Cu の三元合金を YG-A, Au, Ag, Cu, Zn の四元合金を YG-B とする。

0.5mol/L 硫酸ナトリウム（和光純薬工業㈱）、0.5mol/L チオ尿素（和光純薬工業㈱）に硫酸（和光純薬工業㈱）を添加して pH3.0 に調整した電解研磨液を用いて YG-A 圧延板の電気化学測定（LSV（Linear Sweep

*1 山梨県貴金属工芸協同組合

*2 国立大学法人山梨大学

Voltammetry) 法) および電解研磨を行った。YG-A は #1000 エメリー紙で研磨し、試験サンプルとした。LSV 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。対極には純 Ti 板 (株ニラコ), 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) を用い、対極-作用極間距離は 10mm とした (図 1)。本報告では Ag/AgCl 参照電極に対する電位を用いる。LSV では自然電位から 1.5V まで 50mV/sec で掃引した。

研磨面の成分分析には 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。

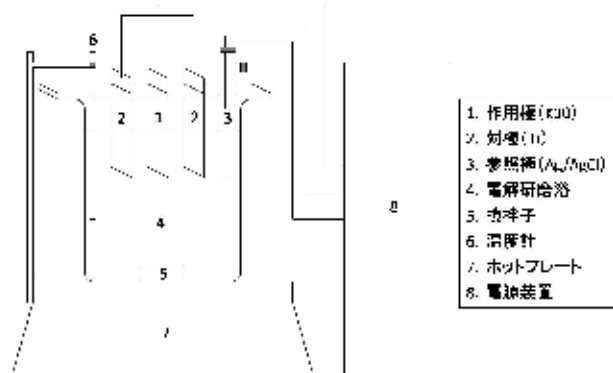


図 1 電解研磨装置

2-2 pH 変化による色相変化

0.5mol/l 硫酸ナトリウム, 0.5mol/l チオ尿素に硫酸もしくは水酸化ナトリウム (和光純薬工業株) を添加して pH1.0, 3.0, 6.2, 10.0 に調整した。各電解研磨液を用いて YG-A および YG-B 圧延板の LSV および電解研磨を行った。

研磨面の色相は、紫外可視分光光度計 (日本分光株, V-570) を用いて測定し、L*a*b*表色系において比較を行った。a*値の正方向が赤色, b*値の正方向が黄色を示し、a*b*平面におけるベクトル方向が色相を示す。L*値は明度を示す。研磨面の表面粗さ測定にはコンフォーカル顕微鏡を使用し、光沢度測定には光沢計 (日本電色工業株, VGS-1D) を使用した。

2-3 研磨液の攪拌による影響

電解研磨液に 0.5mol/L 硫酸, 0.5mol/L チオ尿素を用い、研磨液の攪拌を行いながら YG-A 圧延板の LSV および電解研磨を行った。

研磨面の表面粗さ測定にはコンフォーカル顕微鏡, 光沢度測定には光沢計を使用した。

2-4 複雑形状試料の研磨

複雑形状試料として図 2(a) に示す φ7mm 石杵 (YG-B) を用いた。電解研磨液には 0.5mol/L 硫酸ナトリウム,

0.5mol/L チオ尿素, 硫酸 (pH3.0 に調整) を用い、研磨液の攪拌の有無による研磨状態の違いを比較した。対極は純 Ti 板を 300mL ビーカーの側壁および底に設置し、試料は図 2(b) のように保持してビーカー中央にて電解研磨した。

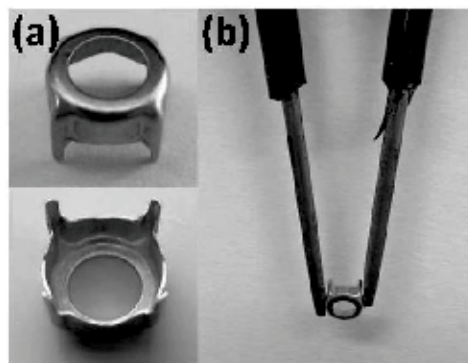


図 2 (a) 複雑形状試料, (b) 試料保持方法

3. 結果および考察

3-1 電位変化による研磨面変化

0.5mol/L 硫酸ナトリウム, 0.5mol/L チオ尿素, 硫酸 (pH3.0 に調整) の電解研磨液中における YG-A の LSV の結果を図 3 に示す。電位上昇に伴い電流密度は印加電位 0V から増加したが、印加電位 0.3V~0.6V および 0.7V~0.95V では減少した。この領域において、不動態膜形成など、電気抵抗が増加する反応が生じていると思われる。一般に電解研磨では、このような電位領域において良好な研磨が行われるとされている。本研究では印加電位 0.2V, 0.6V, 0.95V で 2 分間電解研磨を行い、研磨面の比較を行った。

各電位での研磨面の表面粗さおよび成分分析の結果を表 1 に示す。印加電位 0.2V では研磨面は白味を帯びたピンク色へと変化した。表面粗さ Ra, Rz ともに電解研磨前よりも大きくなっており、低電位では溶解しやすい

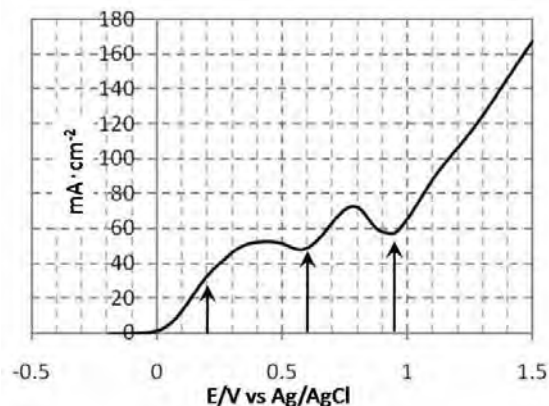


図 3 0.5mol/L 硫酸ナトリウム, 0.5mol/L チオ尿素, 硫酸 (pH3) における YG-A 圧延板の電流電位曲線

表1 各電位での研磨面の表面粗さ測定および成分分析

	表面粗さ		成分分析 検出元素
	Ra (μm)	Rz (μm)	
研磨前	0.131	1.381	Au, Ag, Cu
0.2V	0.212	1.619	Au, Ag, Cu
0.6V	0.052	0.470	Au, Ag, Cu
0.95V	0.180	1.649	Au, Ag, Cu, S

部分のみで溶解が進行したため、表面粗さが大きくなったと思われる。印加電位 0.6V では鏡面光沢を有する良好な研磨面となった。表面粗さ Ra, Rz とともに研磨前より小さくなった。印加電位 1.0V では研磨面が赤く変色した。表面粗さ Ra, Rz とともに研磨前よりも大きく、成分分析では硫黄 (S) が検出されており、表面に硫化膜が形成されたと考えられる。

3-2 pH 変化による色調変化

pH1.0, 3.0, 6.2, 10.0 に調整した電解研磨液中で YG-A および YG-B の LSV を行った。各 pH での電流電位曲線において電流密度の減少する電位領域に変化はなか

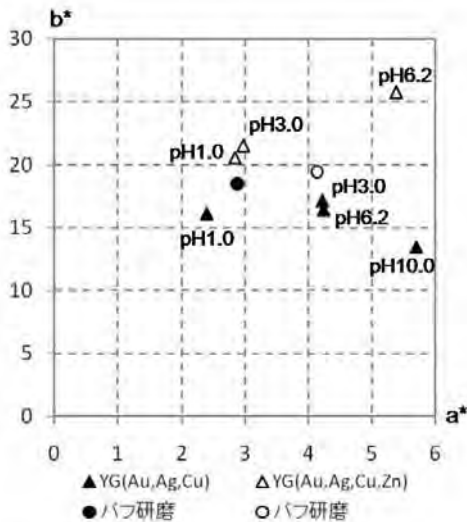


図4 各 pH での研磨面の色相 (L*a*b*表色系)

表2 バフ研磨面と同等の色相を示す電解研磨面との表面粗さおよび光沢度の比較

	粗さ測定		光沢度 Gs (60°)
	Ra (μm)	Rz (μm)	
バフ研磨	0.030	0.244	714
YG (Au, Ag, Cu) pH1.0	0.033	0.222	737
YG (Au, Ag, Cu, Zn) pH6.2	0.037	0.304	669

ったため、光沢面を得られる印加電位 0.6V における各 pH での研磨面を比較した。各研磨面の色相を図 4 に示す。

これらの電解研磨面の光沢度および表面粗さ Ra, Rz をバフ研磨面と比較した (表 2)。この結果から、YG-A および YG-B において非シアン系電解研磨液での電解研磨法を用いてもバフ研磨と同等の色相、光沢を有する研磨面を得られることが確認された。

3-3 研磨液の攪拌による影響

0.5mol/L 硫酸, 0.5mol/L チオ尿素の電解研磨液を攪拌しながら YG-A の LSV を行った結果を図 5 に示す。研磨液を攪拌した場合、変曲点が 0.8V から 1.1V へと高電位シフトすることが判明した。研磨液を攪拌しない場合、溶解した金イオン等は拡散せずに表面近傍を覆っている。

一方、研磨液を攪拌した場合、溶解した金イオン等は拡散し、常に同濃度の研磨液が電極表面と接触することができる。そのため、攪拌した場合には研磨面での溶解

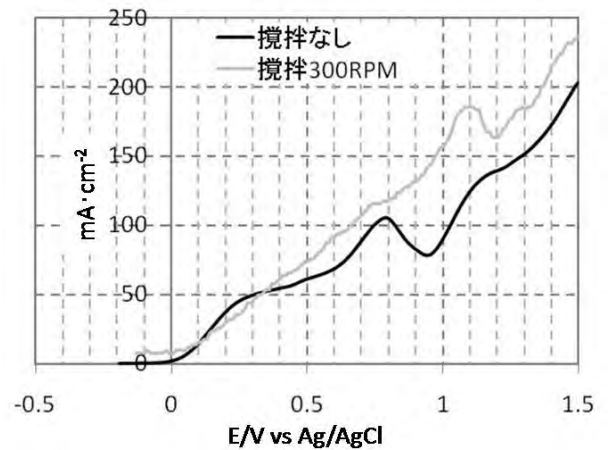


図5 攪拌による電流電位曲線の変化 (0.5mol/L 硫酸, 0.5mol/L チオ尿素中の YG-A)

表3 攪拌の有無による研磨状態の違いの比較

	研磨面	表面粗さ	Ra (μm)
		Rz (μm)	光沢度 Gs (60°)
攪拌 (300rpm)		0.047	
		0.369	
		730	
攪拌なし		0.180	
		1.649	
		79	

速度が速くなり、攪拌しない場合に比べ高電位でも研磨面が硫化しないと考えられる。攪拌の有無のそれぞれの条件において、印加電位 1.0V で 30 秒間電解研磨を行った結果を表 3 に示す。攪拌しない場合、研磨面が硫化し赤く変色したが、攪拌した場合、光沢面となった。表面粗さ Ra, Rz は研磨前に比べて小さくなり、光沢度はバフ研磨と同等の値となった。

3-4 複雑形状試料の研磨

複雑形状試料について、研磨液の攪拌の有無による研磨状態の比較を行った。その結果、研磨液を攪拌した場合、印加電位 1.2V でも硫化することなく研磨を行うことができた。外周部分については研磨時間が 10 秒間でも光沢を得られたが、内周部分については研磨時間を延ばしても光沢を得ることができなかつた。

一方、研磨液を攪拌しない場合、印加電位 0.8V 以上では表面が変色した。印加電位 0.6V で研磨した場合、120 秒以上で外周部分、内周部分ともに光沢を得ることができた。研磨液を攪拌した場合、対極に近い外周部分が常に電流が流れやすい状態なり、外周部分のみ研磨が進行し、研磨液を攪拌しない場合、研磨が進行した部分の表面は溶解したイオンに覆われて抵抗が大きくなるため、はじめは電流が流れにくかった内周部分も時間経過に伴い研磨が進行したと考えられる。

この複雑形状試料について、4 つの試料をそれぞれ挟んで保持し、印加電位 0.6V で 120 秒間同時に研磨を行った。その結果、4 試料とも全面に光沢が得られ、良好な研磨を行うことができた (図 6)。



図 6 電解研磨後の写真

4. 結 言

K10YG において研磨面の色相に影響を与える因子について検討した結果、電位変化によって低電位側から、白味を帯びた粗い研磨面、光沢を有する良好な研磨面、硫化による赤味を帯びた研磨面、と変化することが判明した。また、pH を低くすると、K10YG の赤味に対する黄色味の割合が大きくなることが判明した。さらに、バフ研磨をしたときと同等の色相、光沢度を有する研磨面を電

解研磨によって得ることができた。

研磨液の攪拌の効果について検討した結果、研磨液を攪拌することによって研磨面の硫化膜形成の電位が高くなり、広範囲の電位領域で光沢面を得られることが判明した。また、高電位では電流密度が大きいため、短時間で光沢面を得ることができた。

複雑形状試料の研磨を行った結果、研磨液の攪拌の有無によって、外周部分と内周部分の研磨状態に差異が現れた。この試料について印加電位 0.6V で複数個同時に研磨した結果、試料固定および研磨に時間はかかるものの全試料を良好に研磨することができた。固定の手間や研磨時間の短縮については今後改善の必要がある。

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 : 山梨県工業技術センター研究報告, No.18, p. 98 (2004)
- 5) 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 (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 : 山梨県工業技術センター研究報告, No.25, p. 199 (2011)
- 11) 望月 陽介, 有泉 直子, 宮川 和博, 柴田 正実 : 表面技術, Vol. 63, No.8, p. 52 (2012)