

# 非シアン系電解研磨液による金・銀製品の電解研磨法の開発

小林 克次・宮川 和博・佐野 照雄・上條 幹人（資源利用技術部）

## Development of Electrolytic Polishing Method on Gold and Silver Products in Non-cyanide bath

Katsuji KOBAYASHI, Kazuhiro MIYAGAWA, Teruo SANJO and Mikito KAMIJO

### 要 約

非シアン系の電解研磨液を用いた銀製品の電解研磨法の開発について、電解研磨液の組成、電解研磨条件（温度、電圧、攪拌方法）を検討し、仕上がりの良い電解研磨法の開発を行った。その結果、チオ尿素をベースとして有機酸、無機酸や界面活性剤を混合した電解研磨液は、良好な表面性状を得られることが分かった。

### 1. 緒 言

電解研磨は、貴金属製品の表面仕上げとして頻用される手法である。銀の電解研磨は高度な技術を要する作業であり、県内宝飾業界でもあまり行われていない。また、銀合金用の電解研磨液は通常は有害なシアン系化合物を用いるので、これに変わる非シアン系電解研磨液の開発が求められている。

電解研磨は多品種少量生産の現場において、効率的に製品を研磨する方法として有効である。特に昨今の宝飾業界では、シルバーアクセサリーの製造販売が好調であるため、有効な電解研磨方法を開発することは、業界への寄与が大きいと考えられる。

そこで本研究では、非シアン系電解研磨液を用いた銀製品の電解研磨法の開発を目的として、研究を行った。

### 2. 実験方法

#### 2-1 実験試料

電解研磨に用いた試料は、スターリングシルバー（Ag92.5%、Cu7.5%）である。これを50×20×0.3mmの形状に切断し、試料とした。試料の表面状態を均一にするため、磁気バレル（回転数2000rpm）に5分間かけ、表面を研磨した。

#### 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。

#### 2-3 電解研磨液の比較

シアン系電解研磨液と試作した非シアン系電解研磨液との研磨性能を比較した。参考として、市販の電解研磨液との比較も行った。また、研磨性能の向上を目的として、複

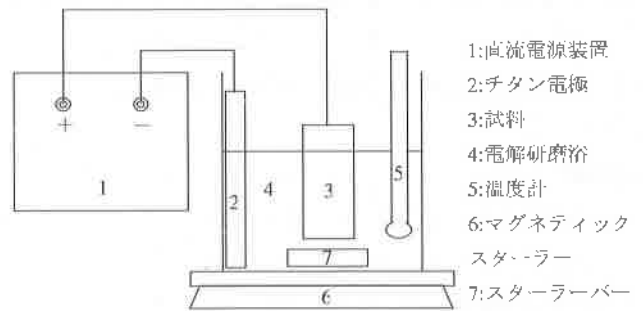


図1 電解研磨装置図

数種類の界面活性剤を添加し、その効果についても比較検討した。

#### 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。研磨性能に影響を与える要素としては、電圧値、研磨時間、研磨温度、攪拌方法などが考えられる。本研究では、研磨時間を180秒一定として、電圧値を1～3Vの範囲で、研磨浴の液温は20～50℃の範囲でそれぞれ実験した。攪拌方法については、板状試料の場合は、流れに対して直行する場合と正対する場合で仕上がりが性能が異なり、また攪拌速度によっても異なるため、これらについて評価を行った。

#### 2-5 複雑形状の試料に対する研磨性能の評価

2-4で見いだした最適条件を用いて、ロストワックスキャストリングにより製作した指輪について、電解研磨を行い、研磨性能の評価を行った。試料は、通常のロストワックスキャストリング法により真空加圧鋳造機で鋳造を行った指輪である。素材は、スターリングシルバーを用いた。

比較として、シアン系電解研磨液で同様の製品を電解研磨した。試料は電解研磨前に、銹肌を除去し、試料面を均一な状態にするために、磁気バレル(2000rpm)で30分間研磨を行った。

### 3. 結果および考察

#### 3-1 電解研磨液の比較

表1に既存の異なる組成の電解研磨液と試作した電解研磨液の組成および仕上がり結果について示した。仕上がりは目視により評価を行った。また、表2に添加した界面活性剤の内訳を示した。

表1 各種電解研磨液の比較

No.		仕上がり	
1	チオ尿素100g/l、硫酸10ml/l、チオグリコール酸10ml/l、蓚酸5g/l、水1l	○	試作液
2	No.1+界面活性剤1	○	試作液
3	No.1+界面活性剤2	○	試作液
4	No.1+界面活性剤3	◎	試作液
5	No.1+界面活性剤4	△	試作液
6	シアン化ナトリウム50g/l、フェロシアン化カリウム 50g/l、水1l	◎	文献(1)
7	エタノール380ml、リン酸400ml、水200ml	×	文献(1)
8	市販品(非シアン系電解研磨液)	△	
9	チオ尿素100g/l、グルコース100g/l、尿素50g/l、メタンスルホン酸5ml、水1l	○	文献(2)

◎：ほぼ全面に鏡面光沢○：光沢あり、一部に曇りあり  
△：一部のみ光沢×：研磨性能なし

表2 使用界面活性剤

番号	界面活性剤名	添加量
界1	30%ナリルトリメチルアンモニウムクロリド溶液	3ml
界2	80%トリメチルアミンオキムクロリド	1g
界3	ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル	0.5g
界4	ドデシルベンゼンスルホン酸(ソノタイプ)	1g/l水溶液5ml

表面の均一な仕上がりという点では、シアン系電解研磨液が最も良い研磨面を得ることができた。それ以外の液では、一部が黒変したり黒色物質が付着するなど、試料全面が均一に研磨できなかった。

今回、チオ尿素をベースに用いて作製した試作液で良好な結果を得ることができた。表面性状の向上を目的として複数の界面活性剤を添加して、効果を確認したところ、ノニオン型界面活性剤であるポリオキシエチレンニルフェニルエーテルを添加したものが、一部に曇りが発生するものの、比較的均一な仕上がり面を得ることができた。そこで、以下では試作液にポリオキシエチレンニルフェニルエーテルを添加したものについて、電解研磨条件の検討を行った。

#### 3-2 電解研磨条件の検討

##### (1) 電圧値の検討

電解研磨時における電圧値を変化させた結果を表3に示した。

表3 電圧値の影響

電圧/V	研磨面の状態
1.0	表面白色化
1.5	末端のみ光沢
1.9	ほぼ全面光沢、一部に曇り・黒変あり
2.0	試料面の半分ほどが黒変
2.5	全面黒変
3.0	全面黒変

研磨性能は電圧のわずかな変化に大きく影響され、光沢面が得られるのは電圧値1.5~2Vの範囲であった。通常の電解研磨に用いる電源装置では、厳密な電源管理が難しく、電圧に関しては、有効範囲の広がる方法を検討する必要があると考えられる。

##### (2) 研磨浴の液温

電解研磨時における研磨液の温度を変化させた結果を表4に示した。

表4 液温の影響

温度/℃	研磨面の状態
20	ほぼ全面に鏡面光沢
30	ほぼ全面に鏡面光沢
40	一部に白色面
50	白色面形成

液温は、高くなるほど研磨性能が悪くなるのが分かった。液を作製する際に、チオ尿素などを溶解すると、吸熱反応により液温が低下する。このため、加熱しながら溶解を行うが、良好な結果得るためには、使用する際に液温を20℃程度まで低下させることが必要であった。

金用の電解研磨液などは、90℃近くまで加熱する必要があり、温度管理が難しい。また、市販品の銀合金用非シアン系電解研磨液についても、ある程度の加熱は必要であり、同様に温度管理が難しい。それに対して、試作液では、ほぼ室温状態で放置するだけで、特に難しい管理が必要なく、使用する際の利便性があると考えられる。

高い電圧をかける必要のある電解研磨液であれば、研磨時に熱が発生し、液温の管理が難しくなる。しかし、試作液では、比較的低い電圧で研磨可能であり、研磨中に液温が上昇することはほとんどない。その点でも管理が容易で

ある。

### (3) 攪拌方法

研磨液を攪拌せずに電解研磨を行うと、表面がすぐに黒変してしまう。そのため、スターラーなどで液を常に攪拌しながら研磨を行う必要がある。出口らによれば、板状サンプルの場合、液の流れが板に対して垂直に当たるよう設置した状態と水平に流れるように設置した状態では、仕上がりが異なるという結果が得られている<sup>31)4)</sup>。また、液の攪拌速度も仕上がり性能に影響を与えることが明らかにされている。そこで本研究でも、試料の設置方法および攪拌速度についての影響を評価した。

攪拌方法を変化させた結果について表5に示した。板状試料の場合、攪拌速度をゆるやかにし、かつ板を流れに平行に設置した場合、両面ともに良好な研磨面を得ることができた。

表5 攪拌方法の影響

	流れ 垂直	流れ 平行
微攪拌	両面とも全面が曇り発生	ほぼ全面に光沢
強攪拌	試料両面中央部に研磨不良箇所発生	試料片面中央部に研磨不良箇所(曇り)発生

以上の結果から、試作した液にポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルを添加し、電解電圧1.9V、液温20℃、攪拌方法は、ゆるやかにかつ液の流れに対して平行に試料をセットする方法が最も良好な結果を得る方法であった。

この方法により研磨したものと既存の電解研磨液で電解研磨したものについて、研磨後の表面粗さを測定した。その結果を図2に示した。

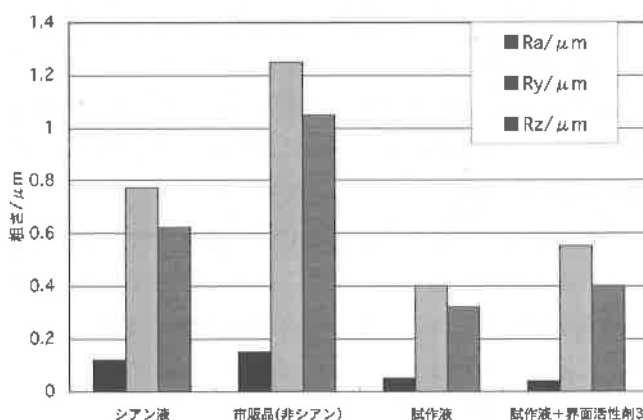


図2 表面粗さの測定結果

表面粗さのデータだけでみると、既存の電解研磨液よりも試作液が優れていることが明らかである。しかし、シアン系は、表面の研磨ムラがなく、均一な仕上がり面を得ら

れる点が優れており、界面活性剤を添加したものでも、試料の一部が黒変するなど、仕上がりの均一さという点では、シアン系のものに劣っていた。市販品と比較すると、仕上がりの均一さや表面粗さの数値についても、試作液では良好な結果が得られており、前記の温度管理の利便性も考えると、より良い性能のものが開発できたと考えられる。

### 3-3 複雑形状の試料に対する研磨性能

通常の製造現場で製造される宝飾品は、板状のような簡単な形状ではなく、より複雑である。今回開発した液は、液の流れに対してどのように設置するかということに大きく影響されていた。そのため、形状の複雑な試料については、良好な研磨面が得られない可能性が考えられる。そこで、ある程度の複雑な形状な試料についても、研磨性能を評価した。

図3に試作液で研磨した試料の写真を示した。また、参考として図4にシアン系電解研磨液で研磨した試料の写真を示した。複雑形状のものでは、シアン系電解研磨液で非常に良好な結果が得られたが、試作液では、表面の一部が黒変するなど、あまり良い結果が得られなかった。また、攪拌方法の検討から、板状試料では、穏やかな攪拌速度で良好な結果が得られていたが、指輪のような複雑形状の場合は、攪拌速度を上げないと、試料表面が、全面的に黒変してしまった。試料の形状や個数などにより、研磨条件が異なる可能性が考えられる。今後、実際の製造現場において適用する際に、大きな課題の一つであると考えられる。



図3 試作液により研磨した鋳造品(指輪)



図4 シアン系電解研磨液により研磨した鑄造品（指輪）

#### 4. 結 言

市販品と比べ、良好な研磨結果が得られる電解研磨液を開発することができた。シアン系電解研磨液に比べると、仕上がりの均一性や複雑形状試料への応用などに問題があり、その点については、今後の課題である。

#### 参考文献

- 1) ギュンター・ベッツォ著,内田裕久・内田晴久訳:組織学とエッチングマニュアル, 日刊工業新聞社, P.70 (1997)
- 2) US Patent 4663005 (1987)
- 3) 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, 第3集 P.1-5 (2001)
- 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, 第4集 P.19-22 (2002)