金－ニッケル合金メッキの析出構造の研究

川 合 慧*

Studies on Structures of Au-Ni Electrodeposited alloys

Satoshi KAWAI*

The structures of electrodeposited Au-Ni alloys were studied by means of X-ray diffraction, hardness test, and electron microscopic examination.

The lattice constants of the deposits obtained from the baths, in which pH was adjusted to 10.5, were found to decrease proportionally to the increase of Ni content. The maximum Ni content of the deposits reached 5% by weight and a solid solution with Au was produced. Microhardness of the deposited layer was 150 Hv.

On the other hand, the deposits from acidified baths (pH 3.0) had Ni content of more than 12% by the increase of the ratio of Ni/Au. However, it was suggested that the deposits having only 5% of Ni content formed a solid solution. The deposited layer consisted of fine crystals and showed hardness of as high as 180 Hv.

1. 緒 言

金合金メッキについては、浴組成、浴条件、析出層の金属比などを研究することと同時に、析出層の結晶構造を知ることも必要なことである。たとえば、析出層が固溶体を形成するか、機械的な混合物であるかということは重要な課題である。貴なる金属と卑なる金属を同時に電着する様な場合には、直接的には析出層の化学的性質に影響するし、間接的にもカタサなどの特性に関連してくる。

筆者はさきに、Au-Cu系の析出構造¹⁾について研究したが、今回は Au-Ni 系のメッキについて調査し、この系の析出層の性質を、主として、X線回折によって研究した。この結果を報告する。

従来、金合金メッキにおいて、金と同時電着の可能な金属は多いが、ニッケルは実用的な立場から、アルカリ性、酸性を問わず最も良く利用される。Raub²⁾ は、アルカリ側において、析出層のX線回折の結果から少量のニッケルは、金と固溶体化し、また、単独に析出したニッケルの存在することも報告した。Fedotév および共同研究者³⁾は、金メッキ浴中に、2g/l のニッケルを添加することによって、析出層のカタサは、金に比較して 1.8 倍向上し、また、耐摩耗性は、1.6 倍に達することを見出した。析出層に 1.8 % のニッケルを含有する場合 には、カタサは 150~190Hv を示すことを Atanasyants および共同研究者⁴⁾は指摘している。Paker⁵⁾ は、この系の耐食性は、金メッキの性能と同等であることを報告している。

このように、金－ニッケル合金メッキは、機械的性質および化学的性質において、良い長所を備えているが、少量のニッケルの存在によって、性能の向上することは興味のあることである。

2. 実験方法

金－ニッケル合金メッキは、その利用範囲が広いだけに、工業的には種々な浴組成が開発されている。しかし基本的には、アルカリ性と酸性のメッキ浴に大別されるので、実験はこの分類にしたがって行なった。

2-1 試料の作成

メッキの素地としては、99.97 % の電解銅を選び、30mm×50mm×0.5mmのサイズのものを、表面はバフ研摩を行なって鏡面に仕上げた。また、裏面は塩化ビニール塗料にてコーティングした。

代表的なアルカリ性メッキ浴および酸性メッキ浴の条件をそれぞれ第1表および第2表に示す。あらかじめ、ハルセルによって、金属濃度、電流密度などのおおよその範囲を検討した後、本実験を行なった。

試料を作成するには、電解条件を種々変化した。

第1表 代表的なアルカリ性金－ニッケルメッキ条件

項	目	条 件
シアン化金カリウム	$\text{KAu}(\text{CN})_2$	2.9(g/l)
シアン化ニッケルカリウム	$\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$	17.6(g/l)
シアン化カリウム	KCN	5.0(g/l)
電 流 密 度		2.0(A/dm ²)
温 度		50(°C)

* パイロット万年筆(株)平塚工場(神奈川県平塚市八幡)
The Pilot Pen Co., Ltd., Hiratsuka Works.

第2表 代表的な酸性 金-ニッケルメッキ条件

項	目	条 件
シアン化金カリウム	KAu(CN)_2	10.0(g/l)
硫酸ニッケル	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	30.0(g/l)
クエン酸	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	300.0(g/l)
クエン酸ナトリウム	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{Na}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	150.0(g/l)
トリエチレンテトラミン	$(\text{CH}_2 \cdot \text{NHCH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2)_2$	10.0(g/l)
電 流 密 度		2.0(A/dm ²)
温 度		55(°C)

電解浴中のニッケルと金の金属濃度比を変えた場合と、一定の金属濃度比において、電流密度を変化させた場合について行なった。前者においては、ニッケルが金の10倍という大きな比率まで行ない、後者は金メッキとしては比較的大電流である3.5A/dm²という条件まで変化させたが、いずれもニッケルの析出を増大する試みにほかならない。したがって、条件によっては気泡の発生が多くなった、クモリがはなはだしいという現象があった。カクハンはアルカリ性メッキの場合は行なわなかったが、酸性メッキにおいては、強カクハンを施した。

アルカリ性メッキの場合には、別に第1表の標準組成について、超音波メッキを施した。出力150Wのチタン酸バリウム振動子によって、450kcの発振を行ない、メッキの表面に平行に、かつ150mmの距離にそう入してメッキを行なった。

2-2 X線回折

電解析出後の試料の1部は、X線ディフラクトメーターにより、Debye-Sherrer像を記録した。まず、 $2\theta=0 \sim 90^\circ$ の間の回折像を測定した。次いで、Au(111)、Cu(111)およびAu(200)の測定を正確に行なうため、 $2\theta=35 \sim 45^\circ$ の間を精密に観察した。

X線回折の条件は下記の通りである。

加速電圧 ……25kV,
電子電流 ……6mA,
ターゲット ……Cu K α ,
フィルター ……ニッケル
また、面間隔の測定にさいしては、Cu(111)の回折像を標準として、補正し、精密格子定数の計算を行なった。

2-3 金およびニッケルの定量

電着後の試料の1部は、析出金属の定量分析を行なった。すなわち、銅上に金-ニ

ッケル合金メッキを施した試料は、そのまま王水に溶解し、弱酸性溶液に調整し、金は還元沈殿し、重量法にて測定した。また、ロ液中のニッケルは、比色法によって定量した。この比色法については、Doherty⁶⁾の報告を参考にしたが、ニッケルの発色は、ジメチルグリオキシンによって行ない、ベッグマン分光光度計にて吸光度を測定した。あらかじめ、最大吸収の発生する480m μ の波長にて検量線を作成して定量した。

2-4 表面の観察、その他

析出層の表面の状態は、電子顕微鏡によって観察した。アセチルセルローズ-カーボン2段レプリカにて再現して検鏡試料した。

試料の1部は、表面のカタサを、ライヘルト万能型顕微鏡にて測定した。測定時の荷重は3.14kg/mm²とし、また、ヌープ圧子を使用した。メッキの厚さは7 μ 以上とした。

3. 実験結果

3-1 アルカリ性メッキの場合

アルカリ性の場合において、種々な電解条件および析出層中のニッケル含量と、格子定数との関係を第3表に示す。

X線回折においては、銅と金の回折像が得られたが、この金の格子定数の値は、ニッケル含量の変化にしたがって減少することが認められた。ニッケルの回折像は観察されなかった。また、Ni(111)は $2\theta=45.5^\circ$ 近辺において、Au(111)に近接しており、分離して測定することはできないので、主に、 $2\theta=51.9^\circ$ におけるNi(200)を目標として調査したが、いずれの場合にも認められな

第3表 アルカリ性 金-ニッケルメッキ条件

電流密度 (A/dm ²)	Auの濃度 (g/l)	Niの濃度 (g/l)	金属濃度比 (Ni/Au)	KCN (g/l)	温 度 (°C)	Ni含量 (%)	格子定数 (Å)
2.0	2	1	0.5	5	50	—	4.06
〃	〃	2	1.0	〃	〃	2.0	4.05
〃	〃	4	2.0	〃	〃	5.3	4.00
〃	〃	8	4.0	〃	〃	—	4.02
〃	〃	12	6.0	〃	〃	4.8	4.01
〃	〃	16	8.0	〃	55	—	4.00
〃	〃	20	10.0	〃	53	4.7	4.01
0.5	〃	4	2.0	〃	50	1.0	4.06
1.0	〃	〃	〃	〃	〃	—	4.05
1.5	〃	〃	〃	〃	〃	2.1	4.04
2.0	〃	〃	〃	〃	〃	—	4.02
2.5	〃	〃	〃	〃	〃	3.8	4.03
3.0	〃	〃	〃	〃	〃	—	4.02
3.5	〃	〃	〃	〃	〃	2.3	4.03

第1図 電流密度と格子定数

第2図 浴中の金属濃度比と格子定数

第3図 析出層中のニッケル含量と格子定数

写真1 アルカリ性 金—ニッケルメッキの表面

写真2 アルカリ性 金—ニッケル超音波メッキの表面

かった。

電流密度と格子定数との関係を第1図、メッキ浴中の金属比と格子定数との関係を第2図、ニッケル含量と格子定数との関係をそれぞれ第3図に示した。析出層中のニッケル含量は、電流密度およびメッキ浴中のニッケルの濃度を増大すると増加し、ニッケル含量の増大によって、格子定数は減少することが認められた。しかし、ニッケル含量は約5%以上増加することはなかった。

標準のメッキ状態における表面および超音波を加えたメッキの表面を、それぞれ写真1および写真2に示した。析出結晶の成長に相違のあることが観察される。

析出層のカタサは、ニッケル含量が5%の場合には、140Hvを示し、また、超音波メッキの場合には、同じメッキ浴から、150Hvに達した。

3-2 酸性メッキの場合

酸性メッキにおいて、メッキ浴の金属濃度比を変化させた場合、ニッケル含量の変化による格子定数の変化を

第4表 酸性 金—ニッケル メッキの条件

電流密度 (A/dm ²)	Auの濃度 (g/l)	Niの濃度 (g/l)	金属濃度比 (Ni/Au)	温度 (°C)	Ni含量 (%)	格子定数 (Å)
2.0	6.8	0	0	55	0	4.07
〃	〃	6.5	0.9	〃	1.8	4.03
〃	〃	9.5	1.4	〃	6.7	3.99
〃	〃	15.7	2.3	〃	12.5	3.98

第4図 浴中の金属濃度比と格子定数

第5図 析出層中のニッケル含量と格子定数

第4表に示した。しかし、電流密度を変化させた場合のメッキは行なわなかった。

メッキ浴中の金属比と析出層の格子定数との関係を第4図、ニッケル含量と格子定数との関係をそれぞれ第5図に示した。アルカリメッキに比較して、ニッケル含量の著しい増加が認められた。

格子定数の測定においては、前回と全く同様に、Cu(111)の回折像をリファレンスとして、析出層の値を計算した。また、 $2\theta=51.9^\circ$ 近辺において、Ni(200)の存在は見出されなかった。

写真3はニッケル含量が約2%の析出層の表面の反射法による電子回折像である。方向性のない微小な結晶の存在が推定される。

写真3 酸性 金—ニッケルメッキ面の電子回折像

写真4 酸性 金—ニッケルメッキの表面

同一試料の電子顕微鏡写真を写真4に示した。表面は平坦であることが観察された。

ニッケル含量が5%の場合の析出層のカタサは、180 Hvを示した。

4. 考 察

4-1 アルカリ性メッキの場合

金—ニッケル合金については、Köster および共同研究者⁷⁾が、基礎的な研究を行なっているが、彼等は、この系の合金は面心立方格子の全率固溶体を形成し、また格子定数の変化は、おおそ、Vegard の法則にしたがうことを述べている。

Raub⁸⁾は、金—ニッケル合金メッキにおいて、析出層のニッケル含量が、0~6.1%の間の格子定数の測定を行なっているが、その変化の割合は、再結晶合金に見られるほど急速な変化はなく、ゆるやかに減少することを見出している。すなわち、ニッケル含量5%の場合には $a=4.03\text{\AA}$ の値を示すことを観察した。

筆者の結果は、Raub の結果とよく一致する。ニッケル含量は5%まで増加し、格子定数は、ニッケル含量にはほぼ直線的に比例して減少することが認められた。また単独に析出したニッケルの存在は認められないことと、格子定数の変化から、析出層は金—ニッケルの固溶体を形成していると推定される。しかし、X線の回折像は、いずれも幅の広い拡散した線からなっているので、析出結晶にはヒズミとか、不均一さなどの不完全な状態が存在していると考えられる。

メッキ浴中のニッケル濃度を増大すると、析出層中の

ニッケル含量は増大するが、 $\text{Ni/Au}=3$ の近くでは、ほぼ飽和の状態に達することが観察された。同様に、電流密度の上昇によっても、ニッケル含量は増加するが、 2A/dm^2 の近辺で飽和に達した。両方の曲線を比較すると、前者の方が傾斜が大であるから、析出層のニッケル含量を増加するには、浴中のニッケル濃度を増大するのが、より効果的である。また、ニッケル含量を約5%の最大量に達するには、 $\text{Ni/Au}=3$, 2A/dm^2 以上の条件が必要であると認められる。

一般に、シアン化浴においては、ニッケルの析出は行なわれないと言われている。Fedotév⁹⁾ らは、メッキ浴中のニッケルは、水素の析出電位を低下するので、水素の析出量が増大し、ニッケルの析出には寄与しないことを指摘しているが、実際に、電解中には、陰極からの発生気泡は著しいことが認められた。また、ニッケルを析出させるために、電流密度を増大しても効果の少ないことも、同様の理由にて説明できる。

Köster ら⁷⁾の研究によれば、金—ニッケル合金において、ニッケルが5%含有する場合には、カタサは約100 Hvを示すことを見出している。電解析出による金—ニッケル合金の場合には、ニッケル含量5%においては、140Hvを示し、また、超音波メッキによって、150Hvに上昇することが測定された。少量のニッケルの存在によって、カタサが上昇することは、両金属の原子半径の相違などに起因しているものと思われる。

メッキの表面の観察においては、結晶粒は、 $0.1\sim 1.0\mu$ の間にあり、独特に発達した結晶が見出された。このような成長癖は、ニッケルメッキの場合にも観察された⁸⁾。すなわち、結晶の外表面は最密充テン面から構成され、八面体結晶の1部分を呈するものと推定される。そして、メッキが進行するにつれて、結晶は樹枝状発達を行ないその結果、クモリなどの原因になると考えられる。

これに反して、超音波メッキの場合の表面は、より平坦な結晶状態が観察された。この原因は、いわゆる、キャピテーションの作用により、陰極における発生気泡の悪さを除去し、また、放電後の金属結晶の成長に効果があるものと考えられる。メッキの表面は前者に比較して、層状に近い構造をとることが見出された。

析出した金—ニッケル合金メッキは、白色味の強い14金色を呈した。ニッケル5%の析出層の分光測色によると、主波長は $583\text{m}\mu$ を示し、6-4黄銅とはほぼ同じ色を呈した。

5-2 酸性メッキの場合

シアン化金カリウムを主成分とするメッキ浴を酸性側にて利用する試みは Rinker⁹⁾ によって行なわれたが、この方法は、合金メッキの場合に種々な金属の添加が可能であるので、利用範囲が広い。

一般に、メッキ浴を酸性にて使用するためには、クエン酸、酒石酸、グルコール酸、スルファミン酸などの弱有機酸が用いられ、さらに、酸性度を保持するには、これらの塩類を添加して、緩衝溶液が利用される。また、シアン化金カリウムを酸性側にて安定にするために、種々なキレート化合物を添加することが行なわれる。クエン酸のように、有機酸としての働きのほかに、キレートの効果のある場合もあるが、一般に、アミン類、とくにエタノールアミン、トリエチレンテトラアミンなどかニトロロ三酢酸を用いることが多い。このようなキレート剤は、酸やアルカリに対して安定であるばかりでなくメッキの平滑化作用に効果を与えるものである。一方、添加金属としては、ニッケル、チタニウム、銀などの金属が、硫酸塩、スルファミン酸塩などの形で添加される。

酸性の金—ニッケルメッキの場合には、上記の事項を参考にして、第2表のような浴組成を使用することにしたが、このメッキは、光沢厚付けが可能である。また、メッキ浴中のニッケル濃度を増大すると、析出層中のニッケル含量は、ほぼ直線的に比例して増加することが見出された。そして、 $Ni/Au=2.3$ の場合には、ニッケル含量が12.5%にも達した。この傾向はアルカリ性メッキの場合に、5%のニッケル含量が最大であることに比較して相違があり、酸性メッキの場合には、ニッケルの析出が容易になっていることが推定される。析出層の格子定数は、ニッケル含量の増大に比例して減少するが、ニッケル含量が5%に達すると、ほぼ一定の値を示し、ニッケル含量が約12%に増大しても変化しないことが観察された。すなわち、ニッケルは約5%までは、金と固溶体化するが、これ以上に析出したニッケルは、単独のニッケル結晶として存在していると思なされる。しかし、X線回折像には、ニッケルの析出は見出されていない。ニッケルの析出量が少量であるので観察されないと考えられる。

酸性メッキにおいては、X線回折像はいずれも先鋭な状態で記録された。このことは、反射法による電子回折像にも見出されるが、析出層は、方向性の少ない微少な結晶から構成されていると認められる。

電子顕微鏡の観察においても、大変平坦な析出表面を見出すことができた。アルカリ性メッキの場合とは異なる密な結晶成長を呈している。

析出層のカタサは、180Hvに達したが、酸性メッキの

すぐれた性能が、この値からも推定される。

5. 結 言

金—ニッケル合金メッキにおいて、析出層のニッケル含量と格子定数を測定し、両金属の固溶体の状態を調査した。

5-1 アルカリ性メッキの場合

pH=10.5 においては、メッキ浴中のニッケル濃度および電流密度を増大すると、析出層中のニッケル含量は増加するが、ニッケルの含量は5%が最大であることを見出した。また、ニッケル含量に比例して、格子定数は減少することから、金—ニッケルの固溶体化が行なわれていると推定した。

450KCの超音波を加えると、結晶の成長は変化し、カタサは140Hvから150Hvに上昇することを見出した。

5-2 酸性メッキの場合

クエン酸を添加して、pH=3.0に調節したメッキの場合には、ニッケル濃度を増大すると、析出層中のニッケル含量は比例して増加することを見出した。析出層の格子定数は、ニッケル含量の増大にしたがって減少するが、ニッケル含量5%以上においては、ほぼ一定の値を示し、12.5%に達しても変化しないことを観察した。その結果、ニッケル含量5%以上のニッケル析出量は、固溶体化しないで、単独に存在することを推定した。また、析出層のカタサは180Hvにも達した。

なお、末尾ではあるが、この研究の遂行に際して、適切な御助言を頂いた当社中島 光氏に御礼を申し上げ御助力を頂いた石黒郁夫氏に謝意を申し上げる。

文 献

- 1) 川合、黒田、石黒; 本誌 **19** 356 (1968)
- 2) E. Raub; *Metalloberfläche*, **7A** 17 (1953)
- 3) N. Fedotév, N. Ostroumova and P. Vyacheslavov; *J. Appl. Chem. U.S.S.R.*, **27** 43 (1954)
- 4) A. Astanasyants, N. Kudryartsev and V. Karataev; *J. Appl. Chem. U.S.S.R.*, **30** 926 (1957)
- 5) E. Parker; *Plating*, **45** 631 (1958)
- 6) N. Doherty; *Plating*, **44** 971 (1957)
- 7) W. Köster und W. Dannöhl; *Metallkunde*, **28** 248 (1936)
- 8) 川合 慧, 本誌, **17** 52 (1966)
- 9) E. Rinker and R. Duva; 日本特許, 299173