九州大学学術情報リポジトリ
Kyushu University Institutional Repository

低熱膨張型Fe/Niインバー合金の電析挙動に関する研究

柏，裕樹

https://hdl.handle.net/2324/4060127

出版情報：九州大学，2019，博士（工学），課程博士
バージョン：
権利関係：やむを得ない事由により本文ファイル非公開（3）

氏　　名　：柏　裕樹

論 文 名　：低熱膨張型 Fe−Ni インバー合金の電析挙動に関する研究

区　　分　：甲

論　文　の　要　約

Ni 含有率が 36 mass％の Fe−Ni 合金は，熱膨張係数が小さいことからインバー合金と呼ばれ，光学機器，電子通信機器，シャドウマスク等の精密機器材料として用いられている。このインバー合金を電析法で製造することができれば，成膜可能な部品形状の自由度が高くなり，製造コストも低下する。Fe−Ni 合金の熱膨張係数は，その組成への依存性が大きいため，Ni 含有率が 36 mass%となる合金組成の制御が必須である。しかし，Fe−Ni 合金電析は，電気化学的に卑な Fe が貴な Ni より優先析出する変則型共析という特異的な挙動を示し，組成の制御が困難である。そこで，本研究では，溶液の組成，電流密度，pH，温度，撹拌，添加剤等を変化させ，電析合金の組成に及ぼすそれら電解条件の影響を調査した。電解条件による電析合金の組成，電流効率の変化を，Fe−Ni 合金電析における全分極曲線，Fe, Ni 析出および H_2 発生の部分分極曲線の変化より解析した。

Fe−Ni 合金の Ni 含有率に及ぼす基本的な電解条件の影響について検討した。電析合金中の Ni 含有率は，最初，電流密度の増加に伴い大きく低下し，最小値を示した後，更に電流密度を増加すると Fe 析出のみが Fe^{2+} の拡散律速となり Ni 析出は拡散限界電流密度に到達していないため上昇した。溶液中の $FeSO_4$ 濃度が高くなると，電析合金中の Ni 含有率は，より低い電流密度から低下を始め，一定となった後，より高い電流密度から増加を始めた。その結果，$FeSO_4$ 濃度が高くなると，Ni 含有率が最小で一定となる電流密度の領域が広くなることを示した。pH が低下すると H_2 発生の部分分極曲線および全分極曲線が高電流密度側に移行するため，Ni 含有率−電流密度曲線は，全体的に高電流密度側に移行した。溶液の温度が低くなると Fe^{2+} の共存により，Ni 析出がより抑制されるために，Ni 含有率は，より低い電流密度から低下を始めた。溶液を撹拌すると Fe 析出が Fe^{2+} の拡散限界となる電流密度が増加するため，Ni 含有率が最小値を示した後に増加し始める電流密度は高くなった。電解条件による電析合金の組成の変化は，Fe−Ni 合金電析における全分極曲線，Fe, Ni 析出および H_2 発生の部分分極曲線の変化により説明することができた。

電析合金の組成，電流効率に及ぼす浴組成および各種添加剤の影響について検討を行った。マロン酸，サッカリン，ホウ酸，チオ尿素の添加剤を用いた浴において，10 A/m^2 の低電流密度から電流密度の増加に伴い，電析合金の Ni 含有率は大きく低下し，電気化学的に卑な Fe が優先析出する変則型共析となった。チオ尿素を添加すると，Ni 析出が促進され，合金の Ni 含有率が大きく増加した。ホウ酸を添加すると，低電流密度域で，合金の Ni 含有率はやや増加した。ホウ酸とサッカリンの両方を添加すると，比較的広い電流密度範囲で，Ni 含有率 36 mass%のインバー合金が得られることが分った。

ワット浴からの電析挙動と微細構造に及ぼす添加剤の影響について論じた。電析合金の Ni 含有率は，マロン酸濃度が高くなると， 2000 A/m^2 以上の高電流密度域では低下したが，1000 A/m^2 以下の低電流密度域では増加した。電流効率はマロン酸濃度が高くなると低下した。電析物は，粒状の結

晶から構成されており，マロン酸の濃度が高くなるに従い，サイズが小さくなった。サッカリンを添加すると，電析物の Ni 含有率は大きく低下し，電流効率は増加した。ホウ酸を添加すると，電析物の Ni 含有率は若干低下し，電流効率は増加した。電析合金の表面形態は，電流密度とサッカリンの添加で変化したが, ホウ酸の添加ではほとんど変化せず Ni 含有率により整理できることが分かった。Ni 含有率が 29〜38%の電析合金は，300 nm 程度の粒状の結晶からなるのに対して，41〜52%の合金は微細な結晶からなり平滑となった。電析 Fe−Ni 合金の組成，電流効率に及ぼす各種添加剤の影響は，合金電析における Fe，Ni および H_2の部分分極曲線の変化より説明することができた。

ワット浴からの電析 Fe−Ni インバー合金の相構造と熱膨張性に及ぼす熱処理の影響について検討した。電析膜の結晶構造は加熱に伴い 300 ℃以上で Fe の bcc 構造のピークが減少しており，Fe−Ni の fcc 構造のピークが増加した。これは準安定の bcc 相から高温平衡相の fcc 相への変態が 300℃付近で起きていることを示している。その後, 500, 600 ℃では回折強度の増加が見られないことから，500 ℃付近で変態が終了したことが分かった。熱膨張測定では，熱処理を行なっていない電析膜では，各試料とも鉄の熱膨張係数である 11.7×10^{-6} /℃に近い値を示した。しかし，熱処理を行うと加熱に伴い約 250〜450 ℃において大きな収縮が観察された。加熱後の電析膜の熱膨張係数を再度測定すると，熱膨張係数は溶製インバー合金の 2.0×10^{-6} /℃に近い値まで低下することが分かった。電析法により作製した Fe−Ni 合金電析膜が低熱膨張性を示すためには，電析膜の Ni 含有率が約 36 mass%となり，且つ 400℃以上の加熱が必要であることが分かった。