

# インバー型 Fe-Ni 合金電析膜の機械的性質に及ぼす合金組成の影響

加工技術グループ 表面加工チーム 永山 富男, 山本 貴代, 小谷有理子, 中村 俊博

## 要 旨

インバー型 Fe-36~40mass%Ni 合金電析膜の機械的性質に及ぼす熱処理及び合金組成の影響を検討した結果、以下のことが判明した。

1. インバー型 Fe-36~40mass%Ni 合金電析膜は、熱処理前では最大引張強度 (UTS) 692~730MPa, 伸び ( $\delta$ ) 9~15% を示し、全ての合金組成の電析膜においても同程度の機械的特性値を有した。
2. 300~400℃ 熱処理後、全ての合金組成の電析膜についても UTS が僅かに増大するとともに  $\delta$  の低下が生じた。Ni 含有率 36 及び 38mass% の電析膜は、300℃ 及び 400℃ の全ての熱処理温度においても同程度の機械的特性値を示した。一方、Ni 含有率 40mass% の電析膜は、300℃ の熱処理後温度で、強度が極大値を示し、400℃ の熱処理により強度の僅かな低下が確認された。
3. 500℃ 以上の熱処理後、全ての合金組成の電析膜においても強度の低下が確認され、さらに溶製合金と同等の線膨張係数  $\alpha$  に調整するための 600℃ の熱処理後は、再結晶による軟化が生じ、UTS の低下に伴い  $\delta$  が増大し UTS = 479~551MPa,  $\delta$  = 23~30% を呈し、Ni 含有率 36mass% の Fe-Ni 合金電析膜が最も低い強度を示した。
4. S を含有する Ni 電析膜は、400℃ 以上の熱処理により延性の著しい低下 (S 脆化) が生じるが、今回検討したインバー型 Fe-Ni 合金電析膜は、いずれの熱処理温度においても延性破壊を示し脆化が生じなかった。インバー型 Fe-Ni 合金電析膜が熱処理後 S 脆化が生じない原因は、熱処理後の電析膜中の S が粒界に偏析するのではなく、粒状の Fe-Ni-S 化合物として分散しているためであると推察される。

## 1. はじめに

鉄-ニッケル (以下、Fe-Ni) 合金は、その合金比率により室温付近の線膨張係数  $\alpha$  が変化し、中でも Ni 含有率 30~50mass% の Fe-Ni 合金の  $\alpha$  が Fe ( $\alpha = 12 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ )、及び Ni ( $\alpha = 13 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ ) 単体に比べ小さい特徴を示す<sup>1)</sup>。特に、Fe-36mass%Ni 合金はインバー (invar) 合金と称され、Fe-Ni 合金の中で最も低い  $\alpha$  値である約  $1 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$  を有する<sup>1)</sup>。これらの合金は、低熱膨張材料として半導体リードフレームや、光ファイバーのパッケージ部品などの電子通信機器分野を中心に広く利用されている<sup>2)</sup>。

近年、電子通信機器の小型化や高機能化に対応した高密度実装が進み、それらに使用される部品の微細化がさらに要求されているが<sup>2)</sup>、従来のプレスやエッチングなどによる加工方法では、最終製品で得られる形状及び寸法精度に限界が見えつつある。一方、従来の加工方法に比べ、フォトリソグラフィと厚付けめっき技術を組み合わせた電鍍プロセスでは高い寸法精度で金属の微細加工が可能となるため、Ni または Ni-Co 合金電鍍製のメタルマスクや、フェルールなどの電子・通信デバイス用部

材が作製されている<sup>3, 4)</sup>。しかし、従来の Ni を主成分とする電鍍製品では温度変化に対する寸法安定性が不十分であるため、さらに高精度・高信頼性を要求されている次世代デバイスへの対応は困難であると予想される。そこで、Ni より低い線膨張係数を有する Fe-Ni 合金電析膜を電鍍プロセスに用いることにより、電鍍製品の温度変化に対する寸法安定性の向上が可能になると考えられる。

低熱膨張特性を示す Fe-30~50mass%Ni 合金電析に関する報告例は少なく、僅かに D. L. Grimmer<sup>5)</sup> による検討があるが、低熱膨張特性が期待できる組成の Fe-Ni 合金電析膜には、クラックが発生しやすいことも報告されている<sup>5)</sup>。最近、山本ら<sup>6)</sup> はクラックフリーのインバー合金 (Fe-36mass%Ni 合金) 電析膜 (厚さ約 100  $\mu\text{m}$ ) が得られること、さらに、得られたインバー合金電析膜の線膨張係数  $\alpha$  に及ぼす熱処理温度の影響について検討した結果を報告している。この報告では、合金電析膜の  $\alpha$  値は熱処理前では約  $10 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$  を示すが、300℃ の熱処理により  $\alpha$  値が約  $7 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$  に低下し、さらに熱処理温度の上昇に伴い  $\alpha$  は低下し、

500℃の熱処理後は $\alpha$ 値が約 $1 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ に達し溶製インバー合金と同等の値を示すことが判明した。さらにNi含有率38及び40mass%の溶製Fe-Ni合金もインバー型の低膨張特性を呈し、室温付近の $\alpha$ はそれぞれ、約2及び $4 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ を示す<sup>1)</sup>。これらのインバー型Fe-Ni合金についても、クラックフリーの合金電析膜を作製し、得られた電析膜の $\alpha$ 値を評価した結果、500℃以上の熱処理により、溶製合金と同等の低い線膨張係数を示すことが報告されている<sup>7)</sup>。

しかし、W. H. Safranekの成書<sup>8)</sup>によると、応力減少剤として有機硫黄化合物を添加しためっき浴から得られたFe-Ni合金電析膜(Ni含有率60mass%以上)は、400℃以上の熱処理により延性が著しく低下することが示されている。これまでに熱膨張特性を評価したNi含有率36から40mass%のFe-Ni合金電析膜も、同様に有機硫黄化合物を含むめっき浴から作製しているため、電析膜の $\alpha$ 値を低減させるための熱処理により、著しい延性の低下が懸念される。しかしながら、これらインバー型Fe-Ni合金電析膜の機械的性質に及ぼす熱処理の影響については、Safranekの成書<sup>8)</sup>には記述されていない。

前報<sup>9)</sup>では、インバー(Fe-36mass%Ni)合金電析膜の引張試験を行い、合金電析膜の機械的性質に及ぼす熱処理の影響を検討した。本研究では、Ni含有率38及び40mass%のFe-Ni合金電析膜についても、それらの機械的性質に及ぼす熱処理の影響を検討し、インバー型Fe-Ni合金電析膜の機械的性質に及ぼす熱処理及び合金組成の影響を調べた。

## 2. 実験方法

### 2.1 電解浴及び電解条件

Fe-Ni合金電鍍浴組成<sup>6)</sup>は、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  0.3~0.35mol/L(83.4~97.3g/L)、 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  0.95mol/L(250g/L)、 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  0.17mol/L(40g/L)、 $\text{H}_3\text{BO}_3$  0.49mol/L(30g/L)、及び $\text{C}_7\text{H}_4\text{NNaO}_3\text{S} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (サッカリンナトリウム2水和物) 0.008mol/L(2g/L)とした。また、合金めっき浴のpH緩衝剤及び $\text{Fe}^{3+}$ のマスク剤として $\text{HOOCCH}_2\text{COOH}$ (マロン酸)を0.05mol/L(5.2g/L)添加した。

合金電鍍浴は、純水に各試薬を溶解し活性炭処理を行い調製した。合金電鍍浴のpHは、5% $\text{H}_2\text{SO}_4$ 水溶液及び $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を用いてpH2.3に調整した。使用した市販試薬については、 $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ は試薬メーカー規格品を、その他の試薬について

は特級を用いた。

定電流電源(ウェハ用精密めっき電源YPP15100, 株山本鍍金試験器製)を用いて $4\text{A}/\text{dm}^2$ の電流密度で定電流電解を行った。陰極にステンレス板(SUS304)を使用し、陽極にはアノードバック中に挿入した純Fe板(株山本鍍金試験器製)及び電解Ni板(住友金属鉱山株製)を用いた。ステンレス板は、前処理として市販の剥離処理液(ニッカノタック, 日本化学産業株製)に浸漬後、電解に用いた。合金めっき浴は50℃に保持し、ポンプによる液循環を行った。

### 2.2 電析膜の組成

Ni-Fe合金電析膜の組成は、微小部けい光X線膜厚計(SEA6000VX, エスアイアイ・ナノテクノロジー株)(現日立ハイテクサイエンス株)製)を用いて、ファンダメンタルパラメータ(FP)法により決定した。

### 2.3 電析膜の引張試験

引張試験に用いた試験片は、ステンレス板から機械的にはく離した厚さ約 $100\mu\text{m}$ のめっき皮膜をダンベル型(平行部幅5mm, 標点間距離10mm)に、塩化第2鉄溶液(35℃)を用いたエッチング法により加工した<sup>10)</sup>。引張試験はインストロン型万能試験機(オートグラフAG-250kNI M1, 島津製作所株製)を用いて、室温において引張速度 $0.5\text{mm}/\text{min}$ の条件で行い、引張特性として最大引張強度(UTS)及び伸び( $\delta$ )を求めた。UTSは最大引張荷重を試験片平行部の原断面積で除して求め、 $\delta$ は破断後の試験片を突き合わせて測定した標点間の距離から算出した。

電析膜の硬さは、皮膜厚さ約 $100\mu\text{m}$ の合金めっき皮膜断面の中心部分をマイクロビッカース硬度計(HM-200, 株ミットヨ製, 荷重0.49N)を用いて室温で測定した。

試料の熱処理は真空熱処理炉(高真空ガス置換炉KDF-V50RM, 株デンケン製)を用い、約5mPaの真空中で $300\sim 600^\circ\text{C}$ , 1h行った。

### 2.4 電析膜の破面、構造及び組織

電析膜の引張試験後の破面観察には、電界放射型走査電子顕微鏡(JSM-6700F, 日本電子株製, 以下FE-SEM)を用いた。

電析膜の構造は、X線回折装置(Ultima IV, 株リガク製,  $\text{CuK}\alpha$ 線, 40kV, 40mA)を用いて調べた。

電析膜の断面組織は、電析膜を樹脂に包埋後、電析膜断面を鏡面研磨した試料を用いてFE-SEM(反射電子像)により観察した。

### 2.5 電析膜の熱膨張測定

電析膜の熱膨張測定には、熱膨張計(TD-5000S, ネットジャパン(株)製, 圧縮荷重法(荷重3g))を用いた。測定には、長さ20mm, 幅5mmの短冊状に切断した電析膜を用いた。測定条件は、昇温速度5°C/min, N<sub>2</sub>雰囲気(200mL/min), 昇降温プログラムを室温→200°C→30°C→300°C→30°C→400°C→30°C→500°C→30°C→600°C→30°C→600°Cとし、30~100°Cにおける線膨張係数 $a$ を求めた。

## 3. 結果及び考察

### 3.1 インバー型 Fe-Ni 合金電析膜の引張特性及び硬さに及ぼす熱処理及び合金組成の影響

これまでの報告<sup>6,7)</sup>において、インバー型 Fe-36~40mass%Ni 合金電析膜の線膨張係数 $a$  (30~100°C)は、熱処理前では $9\sim 10 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ を示すが、300°Cの熱処理により $a$ 値が低下しはじめ、さらに熱処理温度の上昇に伴い $a$ は低下し、500°C以上の熱処理後、 $a$ 値が溶製合金と同等の値に達することが示されている。

そこで、Ni含有率38及び40mass%のFe-Ni合金電析膜について、電析したまま及び300, 400, 500及び600°C, 1h熱処理後の電析膜の機械的性質について評価した。

図1に各合金組成のFe-Ni合金電析膜について、各温度での熱処理を施したの応力-変位曲線を示す。

さらに、図1の結果から求めた最大引張強度及び伸び、また線膨張係数と硬さに及ぼす熱処理温度の影響を図2に示す。図1及び2には、前報<sup>9)</sup>で示したFe-36mass%Ni合金電析膜の応力-変位曲線についても併記している。

インバー型 Fe-36~40mass%Ni 合金電析膜は、熱処理前ではUTS = 692~730MPa,  $\delta$  = 9~15%を示し、全ての合金組成の電析膜においても同程度の機械的特性値を有した。

300~400°C熱処理後、電析膜のUTSが僅かに増大するとともに $\delta$ の低下が生じた。Ni含有率36及び38mass%の電析膜は、300及び400°Cの熱処理温度において同程度の機械的特性値を示した。一方、Ni含有率40mass%の電析膜は、300°Cの熱処理後、強度が極大となり今回検討した電析膜において最大の強度を示した。

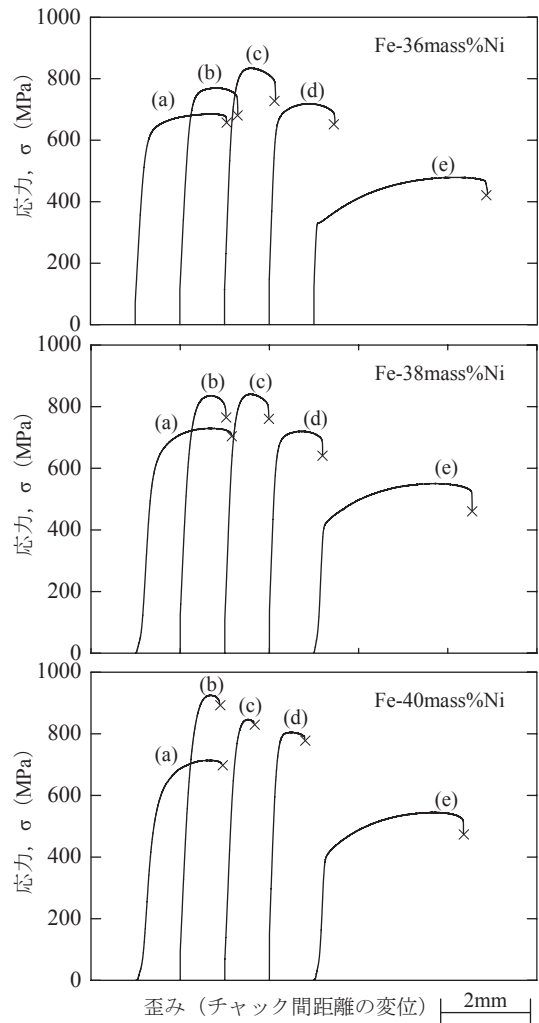


図1 Ni含有率36, 38及び40mass%のインバー型Fe-Ni合金電析膜の応力-変位曲線に及ぼす熱処理温度の影響 (a)熱処理前, (b)300°C熱処理後, (c)400°C熱処理後, (d)500°C熱処理後, (e)600°C熱処理後

さらに400°Cの熱処理後では、強度は僅かに低下した。

500°C以上の熱処理後、全ての合金組成の電析膜においても強度の低下が確認された。さらに600°C熱処理後は、UTS = 479~551MPa,  $\delta$  = 23~30%を呈し、特にNi含有率36mass%のFe-Ni合金電析膜が最も低い強度を示した。

今回の引張試験において、全ての合金組成及び熱処理温度においても、電析膜は延性破壊を呈し、Safranekによるデータ<sup>8)</sup>から懸念された電析膜の熱処理による脆化は確認されなかった。



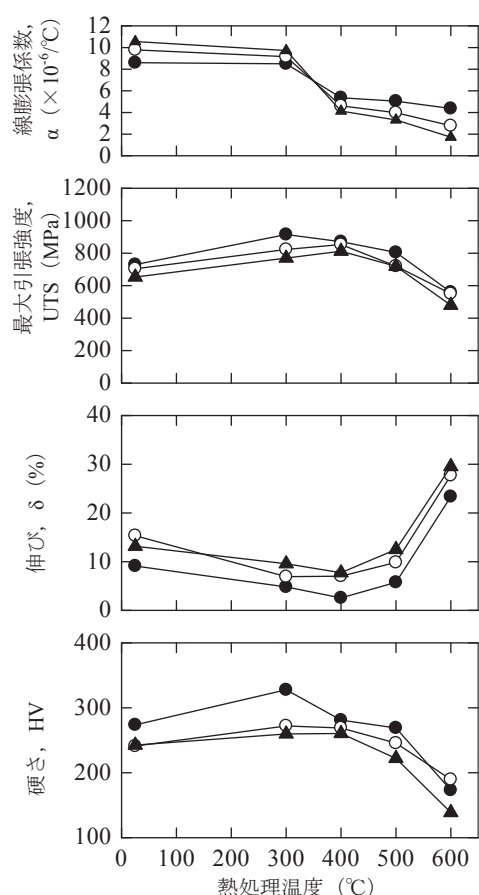


図2 Ni含有率 36, 38 及び 40mass%のインバー型 Fe-Ni 合金電析膜の線膨張係数 ( $\alpha$ ), 最大引張強度 (UTS), 伸び ( $\delta$ ) および硬さ (HV) に及ぼす熱処理温度の影響 (▲ Ni-36mass% Fe, ○ Ni-38mass% Fe, ● Ni-40mass% Fe)

### 3.2 インバー型 Fe-Ni 合金電析膜の構造及び組織

図3に種々合金組成のインバー型 Fe-Ni 合金電析膜の構造に及ぼす熱処理温度の影響を示す。

熱処理前のインバー型 Fe-Ni 合金電析膜の構造は、既に報告<sup>6, 7)</sup>されているように、同一組成の溶製合金が fcc 相単相であるのとは異なり、Fe-40mass%Ni 合金電析膜は bcc 相と少量の fcc 相が混在した合金相を形成する。さらに、Ni 含有率 36 及び 38mass% の Fe-Ni 合金電析膜は、bcc 相のほぼ単相合金であった。全ての合金組成の電析膜においても、引張強度及び硬さがわずかに増大した 300~400°C の熱処理後は、bcc 相が fcc 相に段階的に置き換わっていくことが観察された。さらに引張強度及び硬さが低下した 500 及び 600°C の熱処理後は、溶製合金と同じ fcc 相単相に相変態するとともにシャープな回折パターンが得られた。

図4に種々合金組成のインバー型 Fe-Ni 合金電析膜の組織に及ぼす熱処理温度の影響を示す。

Ni 含有率 36 及び 38mass% の Fe-Ni 合金電析膜は、電析したままでは、柱状組織を示した。300~400°C 熱処理により、柱状組織は不明瞭となるとともに、微細な結晶粒が観察された。さらに 500°C の熱処理では再結晶し 600°C 熱処理において粒成長が認められた。一方、Ni 含有率 40mass% の Fe-Ni 合金電析膜は、電析したままでは、前者の電析膜で観察された柱状組織は示さず、不規則な形状の結晶からなる組織が観察された。300~400°C 熱処理により、電析膜の組織は不規則形状から等軸、または針状の微細な結晶粒に段階的に変化した。さらに 500°C 熱処理後、電析膜は再結晶し、600°C 熱処理で粒成長が認められた。600°C 熱処理後の結晶粒の大きさは、Ni 含有率 36mass% の Fe-Ni 合金電析膜が最も大きかった。

以上の結果から、全ての合金組成の Fe-Ni 合金電析膜においても、300~400°C 熱処理により、電析したままに比べ強度が僅かに増大するのは、電析膜が加熱により bcc 相 → fcc 相の相変態を通じて、結晶粒が微細化することによると推察される。一方、Ni 含有率 40mass% の電析膜が、300°C の熱処理後、強度が極大となり、その後 400°C の熱処理により強度が僅かに低下した理由については現在検討中である。さらに、500°C 以上の熱処理による強度の低下は再結晶による結晶粒径の増大に起因し、特に、600°C 熱処理後、Fe-36mass%Ni 合金電析膜が最も低い強度を示したのは、その電析膜の結晶粒サイズが最大であったためと考えられる。

インバー型 Fe-36~40mass%Ni 合金電析膜の 600°C 熱処理後の組織には、図中の矢印で示した析出物が観察された。これらは、既報<sup>11)</sup>の 500°C 以上の熱処理後の Fe-42mass%Ni 合金電析膜中に観察された、Fe-Ni-S 化合物であることが予想される。

これまでの検討<sup>11)</sup>により、めっき浴中に応力減少剤として有機硫黄化合物を添加した、めっき液から得られた光沢 Ni、及び Ni 含有率 80mass% の Fe-Ni 合金電析膜は、微量の硫黄 (S) を含有しており、その結果、400°C 以上の熱処理により S が粒界に沿って偏析し、粒界強度が低下 (S 脆化<sup>13, 14)</sup>) することが報告されている。今回、インバー型 Fe-36~40mass%Ni 合金電析膜は、全ての合金組成の電析膜も、有機硫黄化合物であるサッカリンナトリウムを含むめっき液から作製され、電析膜中に S を含有しているが、全ての熱処理温度においても延性破壊し、400°C 以上の熱処理後において、延性の低下

は認められなかった。この原因として、インバー合金電析膜中に含有するSが粒界に沿った偏析を起こさず、図

4で示した粒状のFe-Ni-S化合物として分散しているためであると考えられる。

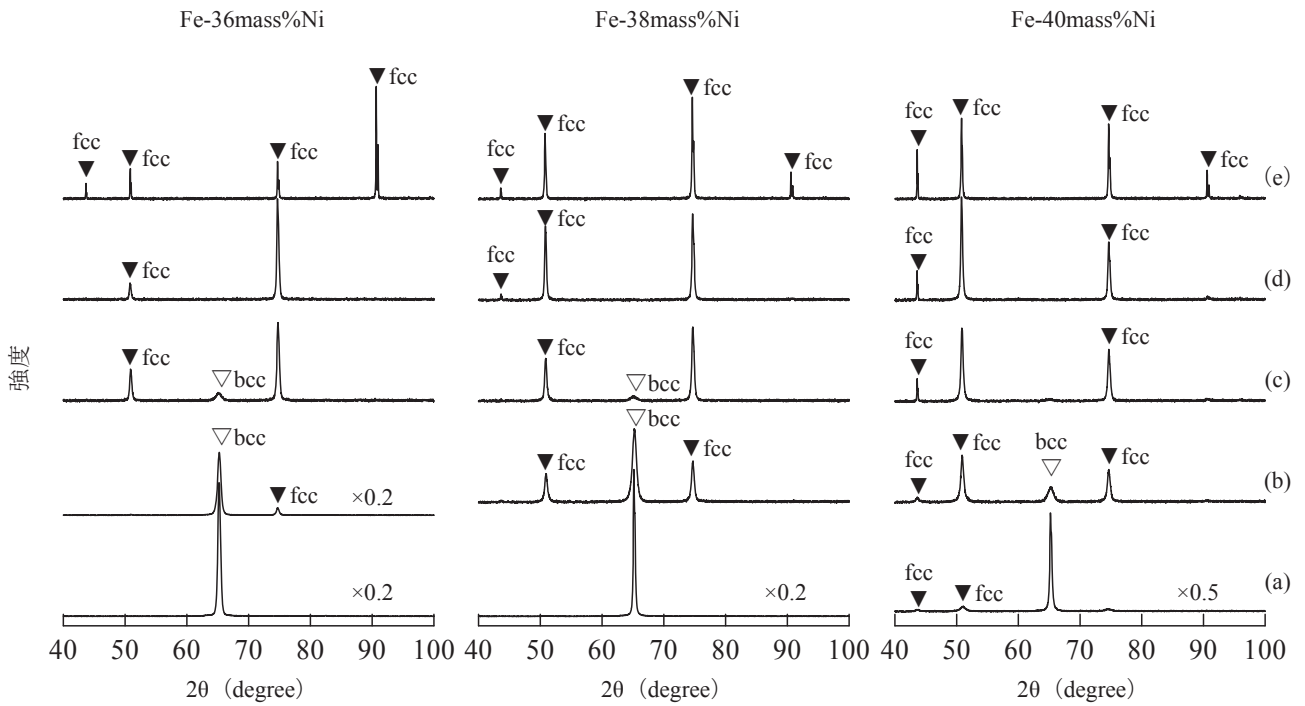


図3 Ni含有率36, 38及び40mass%のインバー型Fe-Ni合金電析膜のX線回折図形に及ぼす熱処理温度の影響 (a)熱処理前, (b)300°C熱処理後, (c)400°C熱処理後, (d)500°C熱処理後, (e)600°C熱処理後

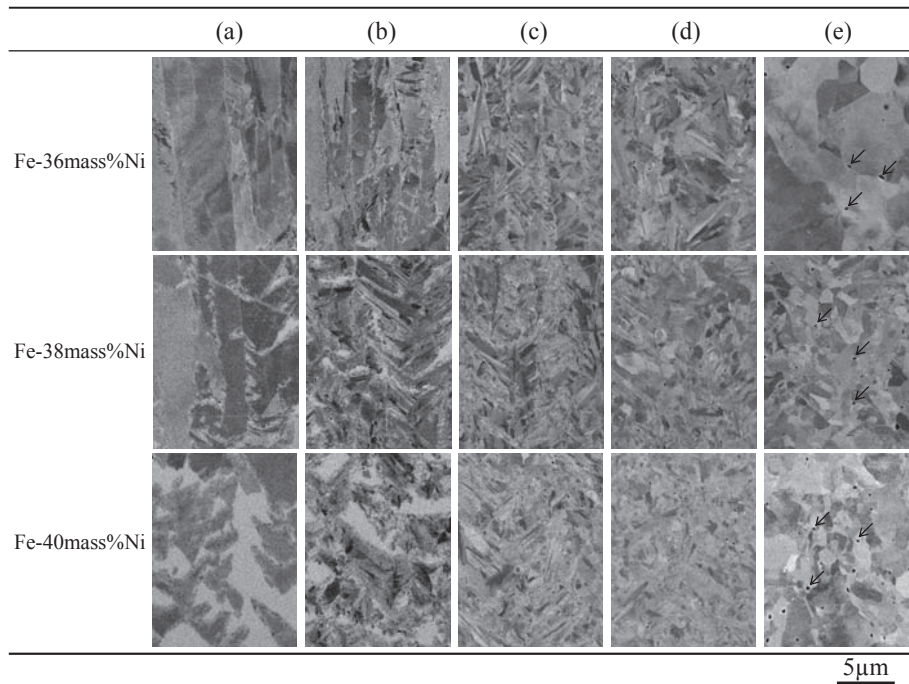


図4 Ni含有率36, 38及び40mass%のインバー型Fe-Ni合金電析膜の断面組織(反射電子像)に及ぼす熱処理温度の影響 (a)熱処理前, (b)300°C熱処理後, (c)400°C熱処理後, (d)500°C熱処理後, (e)600°C熱処理後

一般に構造用材料として使用されている溶製 Ni, Ni-Fe 合金及び鉄鋼においては, 材料中に Mn や Mg を添加して粒状の MnS, あるいは MgS を析出させることにより, S の粒界偏析による延性低下を防止している<sup>14)</sup>。

今回, インバー型 Fe-Ni 合金電析膜が, Mn や Mg を添加することなく, 粒状の S 化合物が形成されたメカニズムについては, 今後詳細な検討が必要である。

#### 4. まとめ

インバー型 Fe-36~40mass%Ni 合金電析膜の機械的性質に及ぼす熱処理, 及び合金組成の影響を検討した結果, 以下のことが判明した。

1. インバー型 Fe-36~40mass%Ni 合金電析膜は, 熱処理前では UTS = 692~730MPa,  $\delta$  = 9~15% を示し, 全ての合金組成の電析膜においても同程度の機械的特性値を有した。
2. 300~400℃熱処理後, 全ての合金組成の電析膜についても UTS が僅かに増大するとともに  $\delta$  の低下が生じた。Ni 含有率 36 及び 38mass% の電析膜は, 300℃, 及び 400℃の全ての熱処理温度においても同程度の機械的特性値を示した。一方, Ni 含有率 40mass% の電析膜は, 300℃の熱処理後温度で, 強度が極大値を示し, 400℃の熱処理により強度の僅かな低下が確認された。
3. 500℃以上の熱処理後, 全ての合金組成の電析膜においても強度の低下が確認され, さらに溶製合金と同等の  $\alpha$  に調整するための 600℃の熱処理後は, 再結晶による軟化が生じ, UTS の低下に伴い  $\delta$  が増大し UTS = 479~551MPa,  $\delta$  = 23~30% を呈し, Ni 含有率 36mass% の Fe-Ni 合金電析膜が最も低い強度を示した。
4. S を含有する Ni 電析膜は, 400℃以上の熱処理により延性の著しい低下 (S 脆化) が生じるが, 今回検討したインバー型 Fe-Ni 合金電析膜は, いずれの熱処理温度においても, 延性破壊を示し脆化が生じなかった。インバー型 Fe-Ni 合金電析膜が熱処理後 S 脆化が生じない原因は, 熱処理後の電析膜中の S が粒界に偏析するのではなく, 粒状の Fe-Ni-S 化合物として分散しているためであると推察される。

#### 謝辞

本研究で使用したインストロン型万能試験機, 電界放射型走査電子顕微鏡及び微小部けい光 X 線膜厚計は,

それぞれ平成 14, 15 及び 20 年度 JKA 補助物件であり, 付記して謝意を表す。

本研究における引張試験に際して, 当研究所の菊内康正氏の協力を得た。また, X 線回折装置による電析膜の構造評価に際しては, 当研究所の高石大吾氏の協力を得た。付記して謝意を表す。

さらに本研究は, 地域イノベーションクラスタープログラムグローバル型(第Ⅱ期)「京都環境ナノクラスター」における研究成果の一部であることを付記して謝意を表す。

#### 参考文献

- 1) 斎藤英夫, 藤森啓安: 日本金属学会会報, 7, 263(1968).
- 2) 坂本光雄: “よくわかる IC 周辺材料と技術”, p.67, 日刊工業新聞社 (1993).
- 3) 水谷 泰, 永山富男: 表面技術, 55, 237 (2004).
- 4) 伊勢秀夫: “電鍍技術と応用”, p.7, 槇書店 (1996).
- 5) D. L. Grimmer, M. Schwartz, K. Nobe: J. Electrochem. Soc., 140, 973 (1993).
- 6) 山本貴代, 永山富男, 中村俊博, 水谷 泰: 表面技術表面技術, 62, 702 (2011).
- 7) T. Yamamoto, T. Nagayama, T. Nakamura, Y. Mizutani: Abst. 63rd Ann. Meet. of ISE, s10-061 (2012).
- 8) W. H. Safranek: The Properties of Electrodeposited Metals and Alloy 2nd edition, p.340, AESF (1986).
- 9) 永山富男, 山本貴代, 中村俊博, 水谷 泰: 京都市産業技術研究所報告, No.3, p.38 (2013).
- 10) 篠原長政, 水谷泰: 京都市工業試験場研究報告, No.12, p.84 (1984).
- 11) 永山富男, 水谷 泰, 加藤洋平, 小寺泰光, 中村俊博, 篠原長政: 表面技術, 58, 675 (2007).
- 12) J. W. Dini, H. R. Johnson, L. A. West: Plating and Surface Finishing, 1, 36 (1978).
- 13) 濱住松二郎: “非鉄金属および合金”, p.13, 内田老鶴園 (1972).
- 14) 山本貴代, 永山富男, 中村俊博, 水谷 泰: 京都市産業技術研究所報告, No.1, p.36 (2011).