

氏名(本籍) 松野 昌幸 (福岡県)  
 学位の種類 博士(工学)  
 学位記番号 甲第55号  
 学位授与日 平成19年3月20日  
 学位授与の要件 学位規則第4条第1項該当  
 工学研究科 生産システム工学専攻  
 論文課題目 鉄族金属からなる合金めっきの磁気特性と電析挙動に関する研究  
 審査委員 主査 九州産業大学  
 教授 津 留 壽 昭  
 副査 九州産業大学  
 教授 山 崎 澄 男  
 副査 九州産業大学  
 教授 永 石 俊 幸

### 内容の要旨

鉄族金属と呼ばれる鉄、コバルト、ニッケルおよびこれらの合金は機能性めっきとしての磁性材料として高感度センサ、磁気記録媒体など高度情報化社会を担う材料として広く活用されている。現在では大量生産の面から、Co系磁性めっき皮膜、パーマロイに代表されるFe-Ni合金、3元系鉄族合金など湿式法による電析めっき技術の開発が多くおこなわれている。しかしながら、水溶液からの鉄族合金電析は変則型共析挙動を示すこともよく知られており、磁気特性が合金組成に強く依存することから、鉄族合金の変則性の解明も重要な課題といえる。

本論文は、塩化物浴からのCo-P合金めっき皮膜の電析挙動および磁気特性に及ぼすパルス電解の影響について、直流電解法と比較検討した。また、塩化物浴からのFe-Ni合金電析において、その変則型共析機構を検討し、磁歪型応力センサ材として実用化を目指して、電析膜の磁気特性に及ぼす皮膜構造の影響を明らかにすることを目的とし、Fe、NiにCoを添加した湿式法による3元系鉄族合金の基本的電析挙動を調べるとともに磁気特性への影響についても検討し、全5章から構成されている。

第1章では、上述した本研究の背景・目的に加え、変則型電析挙動および磁性薄膜に関する従来の研究を総括して述べた。

第2章においては、パルス電解を使用しCo-P合金めっきの電析挙動と磁気特性を検討した。直流電解およびパルス電解法の電流効率、Pの含有率は同様の傾向を示した。パルス周期の影響は、電流効率との間に明確な相関関係は認められなかった。パルス電解による高過電圧での電析により、直流電解に比べ表面が平滑なめっきが得

られる。SEMの結果からは、On-time、Off-timeの差が大きくなるため、低電流密度域においてパルス電解の特徴である結晶の微細化が生じていることが確認できた。しかしながら、パルス周期が長く、高電流密度域になるにつれ粗悪な表面状態になる。X線回折の結果から、直流電解とパルス電解のX線のピークを比較してもほぼ同じ値を示した。Co-P電析膜とCo単独膜を比較すると、Co単独膜では(100)面と(101)面に優先配向していたものがPを含有することにより(002)面に配向面が移行することが示された。Co-P電析膜はCo単独膜より高い保磁力を示し、また結晶粒径の増加にともない保磁力の上昇が見られた。角型比での直流電解とパルス電解を比較すると、直流電解よりパルス電解は低い角型比を示した。以上のことからパルス電解法を用いた場合の保磁力の増加は、結晶粒径の増加に起因していると考えられる。

第3章においては、塩化物浴を用いたFe-Ni合金の基本的な電析挙動および磁気特性について調べた。塩化物浴における合金電析挙動を硫酸塩浴のそれと比較した。塩化物浴からのFe-Ni合金電析も、硫酸塩浴と同様、Feとの共析によりNi電析が抑制され、電気化学的に卑なFeが優先電析する変則型共析を示した。変則性の程度は硫酸塩浴と比較すると緩和された。また、硫酸塩浴においては、浴pHの影響で、合金組成の電流密度依存性、合金電析の電流効率およびNi電析の部分極曲線が大きく変化するのに対し、塩化物浴ではその変化がほとんど見られなかった。以上の実験結果は、塩化物イオンによる鉄族金属電析の促進効果および硫酸塩浴と塩化物浴におけるpH緩衝特性の違いで矛盾なく説明できた。塩化物からのFe-Ni合金の磁気特性はその表面構造に依存し、ホウ酸やサッカリン、チオ尿素などのS化合物の添加により表面の改善がはかれることがわかった。また、サッカリン、チオ尿素を添加したものはNi 80 wt%付近が最も低保磁力を示した。Fe-Ni合金において、もっともよく知られている磁気材料の一つにNi 80 wt%パーマロイが挙げられるが本研究においては、Ni 80%付近で特に保磁力の低減が認められ、塩化物浴を使用したFe-Ni合金においてもセンサ材などの磁気材料に適していると考えられる。

第4章では、硫酸塩浴ならびに塩化物浴からの3元系鉄族合金による電析挙動と磁気材料としての評価をおこなった。その特性について検討した。3元系鉄族合金の電析挙動は、硫酸塩浴ならびに塩化物浴ともにすべての電流密度域においてNi金属含有率は組成参照線より下部に位置し、2元系鉄族合金と同様に変則型共析挙動を示した。

また、その挙動は塩化物浴において緩和される傾向を示した。この結果から 3 元系 Fe-Co-Ni 合金薄膜は、Fe-Ni 合金において得られた知見を適用できると考えられる。3 元系 Fe-Co-Ni 合金による磁気薄膜の特性は、硫酸塩浴、塩化物浴ともにバラつきの多い保磁力であり、センサ材などに適した低保磁力ではなかった。しかしながら、添加剤の効果により保磁力は低減し、Ni 浴組成に関係なくある一定の値を得ることができた。この結果、結晶粒径の低減により保磁力の低下をうながすことはできると考えられる。しかし、センサ材料としての磁気薄膜を製作するには、添加剤の効果に加え、S 化合物などの保磁力低減剤、Fe、Co 組成比などのさらなる調整も必要であると考えられるが、これらの要因を検討することで薄膜磁気材料として実際に使用できる合金薄膜を得ることができると考えられる。

第 5 章では、第 2 章～第 4 章までで得られた知見をまとめ結論とした。

### 論文審査の結果の要旨

鉄族金属と呼ばれる鉄、コバルト、ニッケルおよびこれらの合金は物理的特性を有する機能性めっきとしての磁性材料として磁歪型応力センサ、磁気記録媒体など高度情報社会を担う材料として広く活用されている。本論文は Co 系磁性めっき皮膜、パーマロイに代表される 2 元系 Fe-Ni 合金および 3 元系 Fe-Ni-Co 合金など湿式法による電解めっきにおける電析挙動とその電析皮膜の磁気特性について考察したものであり全 5 章よりなっている。

第 1 章は緒論であり、従来の鉄族合金めっきについて合金電析挙動とその磁性薄膜の研究に考察を加え、磁性材料の工業的分野における重要性を指摘している。

第 2 章は、パルス電解法をもちいて Co-P 合金めっきの電析挙動と磁気特性について直流電解法と比較して考察している。両電解法とも P の含有率、電流効率と同様の傾向を示すこと並びにパルス周期の影響は電流効率との間に明確な相関関係は認められなかったこと、めっき面はパルス電解による高過電圧での電析により、直流電解に比べ平滑面が得られること。また、SEM 像から、On-time より Off-time の差が大きいと低電流密度域でパルス電解の特徴である結晶の微細化が生じるが、パルス周期が長く、高電流密度域では粗悪な表面になることを述べている。

X 線回折と磁気特性から、Co 単独膜では (100) 面と (101) 面に優先配向を示し、P を含有すると (002) 面に配向がシフトすること、また Co-P 電析膜は Co 単独膜よ

り高い保磁力を示し、結晶粒径の増加にともない 30~40 mm 範囲で上昇することを述べるとともに、パルス電解は直流電解と比べて低い角型比を示すこと、保磁力の増加は結晶粒径の増加に起因することを明らかにしている。

第 3 章では、塩化物浴からの Fe-Ni 合金電析は Fe との共析により Ni 電析が抑制され、単な Fe が優先電析する変則型共析を示すが、変則性は硫酸浴と比べ緩和されること、また硫酸塩浴では、浴の pH を変化させると、合金組成の電流密度依存性、合金電析の電流効率及び Ni 電析の部分分極曲線が著しく変化するが、塩化物浴ではその変化が小さいかほとんど変化しないことを述べている。これは、塩化物イオンによる鉄族金属電析の促進効果および硫酸塩浴と塩化物浴における pH 緩衝特性の違いによるもので矛盾なく説明できるとしている。また、塩化物浴の Fe-Ni 合金の磁気特性はその表面構造に依存し、ホウ酸やサッカリン、チオ尿素などの S 化合物の添加により表面の改善がはかれること、サッカリン、チオ尿素の添加は Ni 80% 付近で最低の保磁力を示し、保磁力は平均結晶粒径が小さいほど減少し磁気特性は結晶構造に依存することを明らかにしている。

第 4 章は、3 元系 Fe-Ni-Co 合金の電析挙動は両浴とも全電流密度域で Ni 金属の含有率は組成参照線より下部に位置し、2 元系 Fe-Ni 合金と同様に変則型共析挙動を示し、その挙動が塩化物浴で緩和されることを明らかにしている。更に、結晶粒径を低減することで、保磁力の低下を可能にするため S 化合物の添加や Fe、Co の組成比の調整はこれらの要因を検討することで実際に使用可能な薄膜合金を得る可能性のあることを述べている。

第 5 章は本論文の結論であり各章の成果の主要点について述べている。

以上、本論文では鉄族金属 2 元系 Co-P 合金、Fe-Ni 合金および 3 元系 Fe-Ni-Co 合金めっきの電析挙動と磁気特性に関して基礎的知見について述べた論文である。

本論文の実用化は高度情報化社会を担う材料として貢献するところ極めて大である。よって、本論文は、博士(工学)の学位論文に値するものと認める。

### 最終試験結果の要旨

本論文に関して、審査員からパルス電解と直流電解の特色、鉄族合金電析挙動の正常型と変則型機構、電析薄膜の保磁力と角型比、X 線回折での結晶配向性および結晶粒径、電極界面での pH 変化と変則型共析機構についての質問があったが著者の明確な説明により質問者の理解

が得られた。

学力の確認は、口頭により試問を行った。分析化学、無機化学、電気化学、物理化学等について試問した結果、十分な学力を有することが認められた。

外国語の学力判定については、英作文として日本金属学会欧文誌 (MATERIALS TRANSACTIONS, VOL. 45, NO.11) に投稿し、本論文に関係のある英文書 Electrodeposition of Alloys, Vol. I (1963), Abner Brenner 著, pp 1 ~ 74 の和訳を提出させ試問を行った結果、十分な能力を持つと判断し、研究者として研究活動を行う必要な能力を有することが認められた。以上の結果から著者は試験に合格したものと認めた。

氏名(本籍)	山崎 謙一 (福岡県)
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	甲第56号
学位授与日	平成19年3月20日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科 生産システム工学専攻
論文課題目	火工品の安全性と機能性に関する研究
審査委員	主査 九州産業大学 教授 津留 壽 昭 副査 九州産業大学 教授 山崎 澄 男 副査 九州産業大学 教授 永石 俊 幸

### 内容の要旨

本論文は、既製の火工品に関する環境安全性および機能性に対する問題点を適切な添加剤を用いて改善することを目的として研究を行ったものである。論文は2編にて構成されており、第1編は、火工品としては新しい分野として発展してきたガス発生剤に分類される発泡剤について3つの章から構成され、第2編は、火工品のうち、煙火の発音剤について2つの章から構成されている。各章で取り上げられる主な内容は以下の通りである。

第1編、第1章では、工業的に広く用いられている発泡剤であるアゾジカルボンアミドについて、その熱的性質や分解機構の解明を行った結果、基本的な熱的性質や耐環境性、さらに問題視されていた緩慢分解となる分解温度の分岐点、有害ガス成分である一酸化炭素およびアンモニアガスの発生機構、主ガス成分である窒素の収率の分解温度による変化が判明した。

第2章では、前章により判明した熱分解機構をもとに、有毒ガス成分の除去と窒素の収率の上昇について酸化剤の利用が有力視されたが、従来、火工品に使用されてきた酸化剤は、高温で使用されてきたものがほとんどで、アゾジカルボンアミドのような低温分解する物質について反応が検討されておらず、ゆえに種々の酸化剤について、その反応性を検討した。結果、金属酸化物や金属過酸化物は、低温での反応性が高く、アゾジカルボンアミドとの反応においても一酸化炭素を酸化して二酸化炭素とする反応および窒素の収率の上昇が確認されたが、火工品では広く利用されている酸素供給能の高い過塩素酸カリウムや硝酸カリウムなどの分解酸素放出型の酸化剤では、アゾジカルボンアミドとの分解温度の差に 300℃