

| | |
|----------|---|
| 氏名 | やぎ しゅん すけ 八 木 俊 介 |
| 学位(専攻分野) | 博 士 (工 学) |
| 学位記番号 | 工 博 第 2800 号 |
| 学位授与の日付 | 平 成 19 年 3 月 23 日 |
| 学位授与の要件 | 学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当 |
| 研究科・専攻 | 工 学 研 究 科 材 料 工 学 専 攻 |
| 学位論文題目 | Surface Modification Process for High-Purity Iron and Carbon Steel by Alternating Pulsed Electrolysis (双方向パルス電解法による高純度鉄と炭素鋼の表面改質プロセス) |
| 論文調査委員 | (主 査) 教 授 粟 倉 泰 弘 教 授 松 原 英 一 郎 教 授 杉 村 博 之 |

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、硫酸第二クロム水溶液を基本とするめっき浴中で純鉄基板を双方向パルス電解し、その表面に Fe-Cr 合金を形成する、新しい電解プロセスについて研究した結果を纏めたもので7章からなっている。

第1章は序論であり、クロムめっきの歴史、昨今の6価クロム化合物使用に対する世界的規制および代替プロセスの開発状況を纏めるとともに、代替プロセスの一つである3価クロム化合物を用いたクロムめっきの現状と問題点を明確にした上で、本研究の位置づけと目的の設定を行っている。

第2章は双方向パルス電解の基礎的知見を得るため、 $\text{pH}=2.4$ の酸性硫酸第二クロム水溶液； $0.1\text{M Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ — 1.0M KCl — $0.65\text{M H}_3\text{BO}_3$ — $1.0\text{M NH}_4\text{Cl}$ — 1.0M HCOOK 中での定電位クロム電析および純鉄自身の陽極溶解を検討した結果について述べている。鉄基板上への滑らかで光沢のあるクロム電析皮膜は -1.0V vs. SHE 以下の電位で得られるが、電位範囲 $-1.2\sim-1.5\text{V vs. SHE}$ でクラックが発生する。一方、純鉄は電位範囲 $-0.2\sim-0.1\text{V vs. SHE}$ で一樣に溶解することを報告している。さらにサイクリックボルタングラムの実験結果からクロムの電析電位、析出クロム被膜の溶解電位を検討し、強すぎるカソード分極は鉄基板表面全体に耐食性のある金属クロム被覆を促し、基板溶解に基づく第一鉄イオンの供給を抑制するため、避けるべきであると提言している。

第3章は上記硫酸第二クロム水溶液を用い、双方向パルス電解法による純鉄基板表面の Fe-Cr 合金化に関する実験的研究について述べている。この電解法ではアノードパルス電位とカソードパルス電位を交互に多数回、純鉄基板に印加し合金層の形成を行うものである。従って、電解液は合金元素のうち一方の元素のイオンだけを含み、他方の元素のイオンは基板のアノード溶解によって供給される。いくつかの基礎的な試みを経て、最終的に電析条件；カソードパルス電 $E_c = -1.1\text{V vs. SHE}$ 、アノードパルス電位 $E_a = 0.0\text{V vs. SHE}$ 、カソードパルス時間 $t_c = 2.00\text{ s}$ 、アノードパルス時間 $t_a = 0.25\sim 1.00\text{ s}$ あるいはカソードパルス時間 $t_c = 4.00\text{ s}$ 、アノードパルス時間 $t_a = 0.50\text{ s}$ の下で、滑らかでクラックのない Fe-Cr 合金層による純鉄表面の被覆に成功している。合金層の厚さは約 $0.6\ \mu\text{m}$ で、クロム含有量は表面近傍で $20\ \text{at.}\%$ を超え、深さ方向へ減少することを確認している。さらに、合金層内のクロム含有量分布は電解条件によって制御可能であること。このような傾斜組成が合金層と基板とのミスフィットに起因する内部応力を緩和し、クラック発生への抑制に繋がることを示している。得られた合金皮膜の耐食性も確認している。

第4章では主としてクランク-ニコルソンの手法を援用した、双方向パルス電解中の基板に隣接する電解質水溶液層内の第一鉄イオン濃度プロファイル計算のための数学モデルの構築について延べている。拡散方程式を差分方程式に変換するとともに、基板-溶液界面の境界条件である第一鉄イオンの拡散流束を電流密度に接続する工夫がなされている。具体的には、鉄の溶解・析出の電流効率は共に第一鉄イオン濃度の一次線形関数で表現できると仮定された。

電位 $E_a = 0.0\ \text{V vs. SHE}$ における鉄の溶解と電位 $E_c = -1.1\text{V vs. SHE}$ における鉄の電析に関する実験から、鉄の溶解の電流効率は第一鉄イオン濃度と関係なく、約 0.97 であること、一方、鉄の電析の電流効率は第一鉄イオン濃度 $c(t)$ と

$0.014+2.001c(z)$ の関係にあることを決定している。これらの実験結果を基に、双方向パルス電解中の基板に隣接する濃度境界層内の第一鉄イオン濃度の数値計算を行い、次の点を明らかにしている。すなわち、境界層内の第一鉄イオン濃度の最大値はパルスサイクルとともに徐々に減少する。 $t_a=0.25$ s の電解では境界層内の第一鉄イオン濃度は最大0.05Mに達するが、 $t_a=1.00$ s の電解では比較的高い0.15Mに達する。これらの結果は双方向パルス電解で得られる Fe-Cr 合金層のクロム含有量に対する第一鉄イオン濃度の影響、および合金皮膜成長速度に及ぼすアノードパルス時間 t_a の影響を定性的に説明できることを示している。

第5章では炭素含有量は0.2、0.6および0.8wt%の炭素鋼の表面処理への双方向パルス電解法の適応性を実験的に検討している。純鉄と炭素鋼の定電位アノード溶解実験の結果、純鉄は電位0.0V vs. SHE で容易に溶解し、その表面は巨視的には滑らかで一様であるが、微視的には体心立方構造の鉄の稠密充填面である110面を残す形で溶解は進行する。一方、炭素鋼ではフェライト組織は容易に溶解するが、セメンタイトは溶解しにくく、不均一な溶解となる。このような不均一な炭素鋼の溶解はパルス電解における合金皮膜形成に影響を及ぼし、一様な合金皮膜の形成が困難であるだけでなく、生成した Fe-Cr 合金皮膜は剝離しやすいことを指摘している。さらに、これらの課題の克服にはさらに研究の必要があること；特に炭素含有量0.1wt%以下の低炭素鋼への双方向パルス電解による合金化処理は実用上興味ある研究課題であると提言している。

第6章では金属モリブデンの電析への双方向パルス電解法の応用について検討した結果を述べている。金属モリブデンは水溶液からの直流電解によっては単独では電析せず、ニッケルのような鉄族金属のイオンとの合金として誘起電析する。本研究では、モリブデン酸塩を含む pH=3.0あるいは5.0の電解質水溶液；組成0.10M Na_2MoO_4 —0.1M $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3$ —0.50M KCl から双方向パルス電解により純ニッケル上へ Ni-Mo 合金が析出することを実験的に示した。さらに、溶液中の主たるイオン化学種の平衡計算を行い、Ni-Mo 合金のための溶液側条件について詳細に検討すると共に、パルス電解法のパルス条件を選択することにより、種々の溶液を用意することなく、異なる組成の Ni-Mo 合金層を得ることが期待できると述べている。

第7章は要約であり、本論文で得られた成果を取りまとめている。

論文審査の結果の要旨

本論文は、pH=2.4の酸性硫酸第二クロム水溶液；0.1M $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ —1.0M KCl—0.65M H_3BO_3 —1.0M NH_4Cl —1.0M HCOOK 中で純鉄基板を双方向パルス電解し、その表面に Fe-Cr 合金を形成する、新しい電解プロセスについて行った研究結果を纏めたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. 双方向パルス電解法を用いて高純度鉄の表面処理を行い、通常定電位直流電解法では得られない、その表面に傾斜組成を持ち、クラックのない鉄-クロム合金皮膜を電析条件；カソードパルス電位 $E_c=-1.1\text{V vs. SHE}$ 、アノードパルス電位 $E_a=0.0\text{V vs. SHE}$ 、カソードパルス時間 $t_c=2.00$ s、アノードパルス時間 $t_a=0.25\sim 1.00$ s あるいはカソードパルス時間 $t_c=4.00$ s、アノードパルス時間 $t_a=0.50$ s の下で、形成することに成功している。このような傾斜組成を持つ合金皮膜は基板の純鉄と明確な境界を持たず、密着性の向上が認められた。さらに、この処理により基板の耐食性も向上した。
2. 純鉄基板近傍の水溶液内濃度境界層の第一鉄イオンの濃度プロファイルを知るため、双方向パルス電解時の電流密度および電流効率の変化を境界条件として繰り返す、差分型の拡散方程式を克蘭ク-ニコルソンの手法を援用して構築し、数値解析を行った。その結果を用いて、双方向パルス電解法のパルスパラメータが合金皮膜の成膜速度、皮膜組成に与える影響を説明した。
3. 双方向パルス電解法を炭素鋼の表面処理に適用し、適切なパルスパラメータを選択することで、炭素鋼の表面処理も可能だが、フェライトとセメンタイトの溶解性の違いに起因する困難さを指摘すると共に、この表面処理法の低炭素鋼への応用の重要性を提言している。
4. pH=3.0あるいは5.0の電解質水溶液；組成0.10M Na_2MoO_4 —0.1M $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3$ —0.50M KCl 中の純ニッケル基板に双方向パルス電解法を適用し、基板表面にニッケル-モリブデン合金皮膜が生成することを実験的に示した。さらに、

水溶液中のニッケルおよびモリブデンの主たる化学種の平衡計算を行い、それに基づいて種々の溶液を用いることなく、異なる組成のニッケル-モリブデン合金層を形成する可能性を示した。

以上要するに本論文は、金属表面の合金化処理への双方向パルス電解の適用性について検討したもので、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成19年2月19日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。