

氏名	つじむらひろゆき 辻村 浩行
学位の種類	博士 (エネルギー科学)
学位記番号	エネ博第 83 号
学位授与の日付	平成 16 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	エネルギー科学研究科エネルギー基礎科学専攻
学位論文題目	Electrochemical nitriding in molten LiCl-KCl-Li ₃ N systems (熔融 LiCl-KCl-Li ₃ N 系における電気化学的窒化)
論文調査委員	(主査) 教授 伊藤 靖彦 教授 八尾 健 教授 吉田 起國

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、熔融 LiCl-KCl-Li₃N を電解浴に用い、ナイトライドイオン (N³⁻) の陽極酸化反応によって窒化反応を進行させる「熔融塩電気化学プロセス」に関する詳細な検討を行って、得られた知見についてまとめたものであり、全 8 章からなっている。

第 1 章は序論であり、本研究の背景と目的について述べている。その中で、現在工業的に最も広く用いられている表面改質技術のひとつである窒化処理について、従来法の現状と問題点を論じるとともに、新たな窒化処理法としての熔融塩電気化学プロセスの可能性を説明している。また、本論文の内容について総括的に説明している。

第 2 章では、熔融塩電気化学プロセスを用いて、Fe の窒化を試みた結果について述べている。1.00V (vs. Li⁺/Li) における定電位電解によって、窒化層 (外部化合物層 + 内部拡散層) の形成に成功した。また、外部化合物層は ε-Fe₂₋₃N および γ'-Fe₄N からなることが確認された。これにより、窒化物の生成自由エネルギーから、Fe 電極表面に存在する吸着窒素原子の活量が少なくとも 10⁴atm の窒素分圧に相当することを明らかにした。

第 3 章では、Co の窒化を試みた結果について述べている。0.80V および 1.20V における定電位電解によって、Co₃N からなる窒化層の形成に成功した。これにより、窒化物の生成自由エネルギーから、Co 電極表面に存在する吸着窒素原子の活量が少なくとも 10⁷atm の窒素分圧に相当することを明らかにした。

第 4 章では、Cr の窒化を試みた結果について述べている。様々な電解電位 (0.40-1.60V) で電解を行った結果、1.00V においては主に Cr₂N からなる窒化層が形成され、1.50V においては主に CrN からなる窒化層が形成された。そして、1.00V から 1.50V の間では、窒化層は CrN と Cr₂N からなり、電解電位が貴であるほど窒化層中の CrN の割合が増加することを見出した。これは、窒化層の構造的特性の制御という観点から意義深い結果である。

第 5 章では、Fe-Cr 二元系のステンレス鋼である SUS430 (Fe-18Cr) の窒化を試みた結果について述べている。様々な電位 (0.50-1.50V) でその窒化に成功し、形成した窒化層の硬度は他の手法により得られた窒化層の報告値とよく一致した。また、窒化層の成長挙動が放物線則に従うことが明らかにされた。これは、本プロセスによる窒化層の成長が、他の手法と同様、膜中での窒素原子の拡散に律速されていることを示している。また、電解電位が貴なほど、その成長速度が大きくなることも見出した。

第 6 章では、より一般的なステンレス鋼である SUS304 (Fe-18Cr-8Ni) の窒化を試みた結果について述べている。特別な前処理を施さず、様々な電位 (0.50-1.50V) で窒化に成功した。SUS430 の場合と同様に、形成した窒化層の硬度は他の手法により得られた窒化層の報告値とよく一致し、窒化層の成長挙動が放物線則に従うことが明らかになった。また、SUS340 に関しては管状試料の窒化も試み、管の内外面に均一な窒化層を形成させることができた。これは、本プロセスが複雑な形状の試料の均一窒化に適用できることを示す証拠となる。

第 7 章では、第 5 章および第 6 章において得られた結果をもとに、本プロセスによるステンレス鋼の窒化機構について、

より詳細な検討を行った結果について述べている。具体的には、SUS304の窒化に伴うFe-Ni基質の相変態に関してX線回折を用いた考察を行い、窒化層中のFe-Ni基質の安定相が $\alpha + \gamma$ であるという知見を得た。また、窒化層の成長に内部酸化理論を適用して速度論的な考察を行い、窒化層中における窒素の見かけの拡散係数を求めるとともに、吸着窒素原子の活量を窒素分圧に換算し、その印加電位との相関関係を明らかにした。

第8章は結論であり、本論文で得られた成果について要約している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、熔融LiCl-KCl-Li₃Nを電解浴に用い、ナイトライドイオン(N³⁻)の陽極酸化反応によって窒化反応を進行させる「熔融塩電気化学プロセス」に関する詳細な検討を行って、得られた知見についてまとめたものであり、主な成果は次のとおりである。

1. 上述のプロセスを用いてFeの窒化を試みた結果、1.00V(vs. Li⁺/Li)での定電位電解によって、窒化層(外部化合物層+内部拡散層)の形成に成功し、外部化合物層が ϵ -Fe₂-₃Nおよび γ' -Fe₄Nからなることを確認した。窒化物の生成自由エネルギーから、Fe電極表面に存在する吸着窒素原子の活量が少なくとも10⁴atmの窒素分圧に相当することを明らかにした。
2. Coの窒化を試み、0.80Vおよび1.20Vにおける定電位電解によって、Co₃Nからなる窒化層の形成に成功した。窒化物の生成自由エネルギーから、Co電極表面に存在する吸着窒素原子の活量が少なくとも10⁷atmの窒素分圧に相当することを明らかにした。
3. Crの窒化を試み、様々な電位(0.40-1.60V)での定電位電解により、CrNとCr₂Nからなる窒化層の形成に成功し、印加電位が貴であるほど窒化層中のCrNの割合が増加することを見出した。これは、窒化層の構造的特性の制御という観点から意義深い結果である。
4. SUS430(Fe-18Cr)およびSUS304(Fe-18Cr-8Ni)に対する窒化を試み、様々な電位(0.50-1.50V)での定電位電解によって、特別な前処理を施すことなく、窒化および表面硬化に成功した。また、窒化層の成長挙動が放物線則に従うことを明らかにした。SUS304に関しては管状試料の窒化も試み、管の内外面に均一な窒化層を形成させることができた。
5. 上述のステンレス鋼における窒化層の成長挙動に関して、内部酸化理論を適用してより詳細な速度論的考察を行うことにより、窒化層中における窒素の見かけの拡散係数を求めた(SUS430: $1.3 \times 10^{-3} \text{m}^2/\text{s}$, SUS304: $1.7 \times 10^{-14} \text{m}^2/\text{s}$, 773K)。また、電極表面の固溶窒素濃度をもとに、吸着窒素原子の活量を窒素分圧に換算し、その印加電位との相関関係を明らかにした。

以上、要するに本論文は、ナイトライドイオン(N³⁻)の陽極酸化反応によって窒化反応を進行させる「熔融塩電気化学プロセス」に関する詳細な検討を行い、具体例をもってその有効性を立証したものであり、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(エネルギー科学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成16年1月6日に実施した論文内容とそれに関連した試問の結果合格と認めた。