



| | |
|------------------------|---|
| Title | Study on Electrochemical Hydrogen Penetration into Iron and Steel with Sinusoidal Perturbation [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review] |
| Author(s) | 山本, 悠大 |
| Citation | 北海道大学. 博士(工学) 甲第13690号 |
| Issue Date | 2019-03-25 |
| Doc URL | http://hdl.handle.net/2115/74115 |
| Rights(URL) | https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/ |
| Type | theses (doctoral - abstract and summary of review) |
| Additional Information | There are other files related to this item in HUSCAP. Check the above URL. |
| File Information | Yudai_Yamamoto_abstract.pdf (論文内容の要旨) |



[Instructions for use](#)

学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（工学） 氏名 山本 悠大

学 位 論 文 題 名

Study on Electrochemical Hydrogen Penetration into Iron and Steel with Sinusoidal Perturbation

（正弦波変調を用いた鉄鋼への電気化学的水素侵入の研究）

水や水素ガスを含む環境に接した金属材料表面では、吸着水素原子と吸収水素原子との間で可逆反応が進行することから、水素原子が材料内に侵入する。この水素侵入挙動は、金属材料の腐食によって顕著に加速され、金属材料の機械的特性の劣化挙動（水素脆化）の主要因となることから、安全保全上、防食対策を施すとともに水素侵入現象を制御することは非常に重要である。近年では省エネルギーの観点から特に輸送機器において高強度鋼の使用量が増加しており、水素脆化感受性が高いとされる高強度鋼への水素侵入抑止法の開発が精力的に行われている。これと同時に、水素侵入現象の基礎物理化学として金属材料中を拡散する水素を定量分析すること、さらに水素拡散の金属組織や時間によるゆらぎを詳細に解析することに、多くの関心が集まっている。

金属試料中を拡散する水素の定量分析法として、Devanathan-Stachurski 型二重セル（DSセル）を用いた電気化学測定法がある。この測定法において試料への水素侵入条件や試料を透過した水素の検出条件を適切に選択することにより、例えば水素検出電流の水素侵入電流に対する比から水素透過効率が、また分極ステップにより流れ始めた水素侵入電流に対する水素検出電流の時間遅れから水素拡散係数が、求められてきた。しかし、計測される水素検出電流が微弱、あるいは不安定である場合、水素拡散挙動の解析が困難となる問題があった。これに対し、正弦波状に変調した水素侵入電流に対する水素検出電流の応答波形は、電流と時間遅れの両方を含んでいるため、波形解析から水素拡散挙動を高精度に定量解析できる可能性が指摘されていた。

本論文は、鉄鋼材料への水素侵入挙動の精密な解明を目的とし、正弦波変調による水素侵入電流制御を用いる水素拡散測定法について検討した。高速フーリエ変換を利用した水素拡散係数の逐次導出技術を開発し、水素拡散挙動の時間依存性について検討を行った。さらに、水素拡散の多次元数理モデルを実測結果の解析に応用し、水素拡散係数の金属組織依存性についても考察した。本論文の具体的な章立てを以下に示す。

第一章では、金属、特に鉄鋼材料への水素侵入について研究する意義と手法について述べた。その測定原理として水素発生反応を経て水素が金属に侵入・透過する過程の現象論、速度論について概説し、正弦波変調を用いた電気化学的水素透過測定法の利点を示した。さら

にこの手法において未報告であり検討されていない利点や課題について言及し、本論文の目的を述べた。

第二章では、水素透過測定に関する先行研究についてまとめた。鉄鋼材料への電気化学的水素透過測定により得られる結果が試料の準備法や溶液の選択などの副次的な実験条件に大きく影響されることを文献調査から示し、本研究における実験条件の選定について述べた。特に DS セルの形状・デザインに関して、フロー型 DS セルおよび微小キャピラリー型 DS セルを紹介し、これらのセルの設計意図および得られた顕著な測定結果に言及し、各種 DS セルのもつ利点と、それぞれの研究における不足点についてまとめた。

第三章では、水素透過を支配する水素拡散現象について数値計算を行った。セル形状に依存する金属内部の水素拡散において、幾何学形状が及ぼす影響について検討した。第二章で紹介した微小キャピラリー型 DS セルを用いた場合の測定結果が試料内部の情報をどのように反映するかについて議論し、引出側のみを微小キャピラリーセルとした DS セルを用いた場合でも局所測定が可能であることを示した。また正弦波変調法による水素透過測定を不均一な拡散係数をもつ金属試料に対して適応した場合を模擬した数値計算の結果より、得られる位相差は各領域の拡散係数の面積平均に相当する値を示すことを示した。この知見を既報の局所測定の結果に当てはめることで、試料の粒界における水素拡散係数が著しく高いと見積もられることを示した。

第四章では、正弦波変調法においてフーリエ変換を活用した測定・解析方法を提案した。この方法によって水素拡散係数導出の簡略化・効率化に加えて時間依存測定が可能となることを述べ、この方法を利用して pH 8.4 ホウ酸塩緩衝溶液から純鉄への水素透過測定を実施し、水素透過電流・位相差の経時変化および各種実験条件への依存性について検討した。位相差は板厚および侵入側電位に対し依存性を示し、侵入側溶液流速に対しては依存性を示さなかった。このことから、表面に存在する層が見かけの水素拡散係数に影響する可能性を見出した。水素透過電流および位相差の経時変化測定の結果、水素透過効率が增大する一方で位相差は変化しないことが明らかになった。XPS 測定より、水素透過を行った部位・行っていない部位ともに表面酸化物・水酸化物が存在すること、ならびに水素透過測定部において水酸化物の割合・膜厚が大きいことが示唆された。以上の結果は、表面に存在する層の変質により水素侵入が促進されるが、水素拡散速度には影響を及ぼさないことを示すものと考察した。

第五章では、本論文を総括した。本研究では数値計算により既報の研究における理論的検討の不足を補い、またフーリエ変換を利用した解析法により高速な拡散係数の算出および時間依存測定を可能とした。本研究において提案された手法は水素透過測定における条件パラメータ掃引の高速化、ならびに腐食が進行する金属表面など刻一刻と変化する系における水素侵入・透過挙動の時間依存測定に応用することができ、電気化学的水素透過法をさらに発展させるものである。