

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	大気腐食環境下における鉄鋼材料の水素吸収に関する電気化学的研究
Title(English)	Electrochemical Study on Hydrogen Absorption of Steel in Atmospheric Corrosion
著者(和文)	味戸沙耶
Author(English)	Saya Ajito
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第11141号, 授与年月日:2019年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:多田 英司,西方 篤,須佐 匡裕,河村 憲一,林 幸
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11141号, Conferred date:2019/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

(博士課程)

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第	号	学位申請者氏名	味戸 沙耶	
論文審査 審査員		氏名	職名	氏名	職名
	主査	多田 英司	准教授	林 幸	准教授
	審査員	西方 篤	教授		
		須佐 匡裕	教授		
河村 憲一		准教授			

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は、「**Electrochemical study on hydrogen absorption of steel in atmospheric corrosion (大気腐食環境下における鉄鋼材料の水素吸収に関する電気化学的研究)**」と題し、以下の7章から構成されている。

Chapter 1 「General introduction」 では、自動車車体の軽量化と衝突安全性向上のためには、主な車体材料である鉄鋼材料の高強度化が必須であるが、その一方で鉄鋼材料の高強度化にともない水素脆化による割れ感受性が高くなる問題点を指摘している。鉄鋼材料の水素脆化は、材料内に水素原子が吸収されて生じる環境劣化現象であるが、鉄鋼材料は大気環境で使用されることが多く、この場合その原因となる水素原子は、大気環境下における腐食反応にともなう水素発生反応により生じるため、鉄鋼材料の腐食過程に関係づけて水素吸収機構を解明することが重要であると述べている。そこで、大気環境下における鉄鋼材料の腐食にともなう水素吸収に関する従来研究を概括し、本研究の目的および構成を述べている。

Chapter 2 「Simultaneous measurement of corrosion potential and hydrogen permeation current during atmospheric corrosion of steel」 では、大気環境における鉄鋼材料の腐食にともなう水素吸収挙動を評価するためには、湿潤状態から乾燥に至る過程において、腐食反応と水素吸収挙動をその場測定することが必要であると述べ、腐食電位を非接触で測定できる Kelvin 法と、水素透過電流を測定できる Devanathan-Stachurski (DS) 法を組み合わせた測定システムを構築している。そのシステムを用いて、研磨した炭素鋼板上に付与した NaCl 液滴の乾燥過程における腐食電位と水素透過電流を連続的に測定した結果、液滴の付与後腐食反応が生起し、鋼板の腐食電位が $-0.3 \sim -0.6$ V (銀/塩化銀電極基準) まで卑化し、それにもなると水素透過電流の増加が生じ、鋼材中へ水素が吸収されることを明らかにしている。さらに乾燥直前では、腐食電位が約 -0.6 V で維持されているにもかかわらず水素透過電流の増加が生じたことから、その電流増加が腐食反応で生じる Fe^{3+} の加水分解反応 ($\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$) によって水素イオン濃度指数 (pH) が低下することが起因していると考察している。

Chapter 3 「Measurement of pH in a thin electrolyte droplet using the Kelvin probe technique」 では、大気環境のような薄い液膜内における金属の腐食反応にともなう pH 変化を測定することの重要性を指摘している。そこで、アンチモン/アンチモン酸化物電極の平衡電極電位が溶液の pH に応答して変化すること、Kelvin 法によって液膜内の金属の電位測定が可能であることを利用し、標準

緩衝溶液の液膜中におかれたアンチモン電極の電位計測から、約 50 μm まで薄い液膜の pH 値を測定できることを明らかにしている。さらに、この pH 測定法を炭素鋼の模擬腐食系に適用した結果、鉄が溶解するアノード域の pH は約 5 まで低下すること、一方溶存酸素の還元反応が生じているカソード域の pH は約 12 まで上昇することを実験的に明らかにしている。この知見をもとに、**Chapter 2** において鋼板上に付与した NaCl 液滴の乾燥直前に観察された水素透過電流の増加は、 Fe^{3+} の加水分解反応による pH 低下が原因であると説明している。

Chapter 4 「Hydrogen absorption behavior of pre-rusted steels under an NaCl droplet」 では、鋼材への水素吸収におよぼす鉄さび形成の影響を調査するために、あらかじめ鉄さびを形成させた鋼板に NaCl 液滴を付与し、液滴の乾燥過程における腐食電位と水素透過電流を Kelvin 法と DS 法により同時測定している。鉄さびの形成は、炭素鋼表面に NaCl 液滴を一定量付与後、25°C において相対湿度を 40~95% の間で 300 サイクルまで変化させることで実施している。その結果、液滴の乾燥過程における水素透過電流の時間積分値から求められる水素吸収量は、鉄さび形成の腐食サイクル数が 46 サイクルまでは増加するが、それ以降はサイクル数の増加にともない減少することを見いだしている。このような水素吸収量の変化について、46 サイクルまではサイクル数の増加にともない、鉄溶解のアノード反応が促進され腐食電位が卑に変化することによって水素吸収量が増加し、一方、46 サイクル以降では、アノード反応の抑制と鉄さび還元のカソード反応の促進によって腐食電位が貴化するため水素吸収量が減少すると説明している。

Chapter 5 「Hydrogen absorption behavior of steels with iron rust」 では、鉄さび層下における鋼板のアノード反応、カソード反応を模擬するモデルサンプルを用いて、NaCl 液滴の乾燥過程における水素吸収挙動を腐食電位と水素透過電流の測定によって検討している。モデルサンプルでは、大気暴露によって鋼板上に形成させた鉄さびの一部を剥離した部分を模擬アノード、一方鉄さびに覆われている部分を模擬カソードとしている。模擬アノードと模擬カソードの総面積に対して模擬カソードの面積をさび面積率として定義し、その面積率を種々変化させて腐食電位および水素透過電流を計測した結果、さび面積率が約 55% 以上では水素吸収量が面積率によらずほとんど変化しないことを見いだしている。このことは、鉄さびが形成している場合、さび面積率に対して腐食電位がほとんど変化していないことと対応しており、鉄さびのカソード還元反応の促進によってサンプルの腐食電位が貴となることが原因であると述べている。

Chapter 6 「Mechanism of hydrogen absorption of steel in atmospheric environment」 では、本研究で得られた鉄鋼材料の腐食電位、pH と水素透過電流挙動を整理し、大気環境下において、鉄鋼材料の腐食初期から鉄さび形成に至る大気腐食にともなう水素吸収機構を提案している。

Chapter 7 「General conclusions」 では、本論文で得られた結果を総括している。

以上を要するに、本論文は、大気腐食過程を模擬した NaCl 液滴の乾燥過程における鉄鋼材料の腐食挙動と水素吸収挙動との関係を腐食電位と水素透過電流の測定から明らかにし、大気腐食環境下における鉄鋼材料の水素吸収機構を提案したもので、工学上ならびに工業上貢献するところが大きい。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として十分な価値があるものと認められる。