

# 福岡大学工学集報

第 113 号

令和 6 年 9 月

---

アルコールチェッカーによる液中エタノール濃度の簡易測定

..... 岡本 康希・戸高 昌俊・重松 幹二 ( 1 )

高圧水素ガス環境中における種々の電気めっきの水素遮断機能とそのメカニズム

..... 山辺 純一郎 ( 7 )

# アルコールチェッカーによる液中エタノール濃度の簡易測定\*

岡 本 康 希\*\*

戸 高 昌 俊\*\*\*

重 松 幹 二\*\*\*

## A simple method for measuring ethanol concentration using an alcohol checker

Koki OKAMOTO, Masatoshi TODAKA, Mikiji SHIGEMATSU

### 要旨

エタノール濃度の測定には通常ガスクロマトグラフィー (GC) や高速液体クロマトグラフィー (HPLC) が用いられるが、高価なため高校化学部などの部活動では利用しがたい。そこで本研究では、手軽にエタノール濃度を測定できる方法として密度計、屈折率計、アルコールチェッカーが適用可能か検討した。結果として、エタノールと水のみから成るエタノール水溶液であればいずれの方法もうまく測定することができた。しかし、蒸留前の発酵液など水とエタノール以外の物質を含む場合は密度計や屈折率計、半導体式アルコールチェッカーでは測定できなかった。一方、電気化学式アルコールチェッカーは、糖やタンパク質などが共存していても測定が可能であった。

### Abstract

Ethanol concentration of a solution is typically measured by gas chromatography (GC) or high-performance liquid chromatography (HPLC). However, these methods are expensive, making them less accessible for high school chemistry clubs and similar school activities. In this study, we examined simpler methods such as density meters, refractometers, and alcohol checkers for measuring ethanol concentrations. Results showed that all three methods worked well for ethanol-water solutions. However, density meters, refractometers, and semiconductor-based alcohol checkers were not suitable for measuring solutions containing other substances such as pre-distilled fermentation liquids. On the other hand, electrochemical alcohol checkers were able to measure ethanol concentrations even in ethanol solutions with sugars and proteins.

**Key Words** : Bioethanol, Electrochemical Gas Sensors Alcohol Checker, Simple Method, High School Club Research

## 1. 背景

バイオエタノールは、グルコースなどの糖を酵母 (*Saccharomyces cerevisiae*) により発酵させることで得られるガソリンの代替燃料である。前報において、高校生部活動向けにペットボトルを用いた実験方法の提案や、発酵に必要な栄養素の探索事例を報告した<sup>1,2</sup>。しかしそこでの発酵挙動の評価は、発酵の過程で排出する CO<sub>2</sub> による重量減少からの計算に留まっていた。この CO<sub>2</sub> 排出量には、糖が解糖系によりピルビン酸に変換され、それがエタノールと CO<sub>2</sub> に変換される発酵によるものと、アセチル CoA を経て CO<sub>2</sub> と水に変換される呼吸に

よるものが含まれる。投与した糖濃度から考えると排出した CO<sub>2</sub> のほとんどが発酵に伴うものと考えられるが、真のエタノール生成量とは言いがたい。

エタノール濃度は、研究機関においてはガスクロマトグラフィー (GC) や高速液体クロマトグラフィー (HPLC) を用いて分析が可能であるが、それらの機器は高価であり、高等学校の部活等で用意するのは困難であると考えられる。そのため、より安価で入手しやすく、簡便な測定方法が望まれる。

蒸留によって得られるエタノールと水だけのような混合物であれば、エタノール濃度と比重の関係を利用して測定する方法<sup>3</sup>や、屈折率から求める方法が適用できる<sup>4</sup>。しかし密度計は糖や他の物質を含むときには、エタノールの比重が変わってしまうため適用しがたい。同様に屈折率計でも、糖が屈折率に影響を与えるため、エタノール

\* 令和6年6月6日受付

\*\* 工学研究科化学システム工学専攻

\*\*\* 工学部化学システム工学科

ルと糖さらには他の不純物との共存下では測定値への信頼性は低くなる。バイオエタノール製造過程では、グルコース(ブドウ糖)やフルクトース(果糖)などの糖原料および酵母増殖のための栄養物質を仕込み、酵母を添加することで発酵を進行させる。発酵の進行中では、エタノールの生成と共に糖原料は消費されるものの、栄養物質の種類によっては発酵終了後であっても原料糖が残留してしまう。このような多成分混合状態下では、比重や屈折計での発酵過程のエタノール濃度の測定は難しいと言える。

一方で、身近に入手できるアルコール測定器として、酒気帯び運転防止のために用いられるアルコールチェッカーが考えられる。代表されるアルコールチェッカーの検出器には半導体式センサーまたは電気化学式センサーが用いられている。半導体式センサーは、センサーに酸素などの電子親和力の強いガスが吸着すると電気抵抗が変化する原理で動作する<sup>5</sup>。すなわち、測定ガス中のアルコール成分が増加すると相対的に酸素濃度が低下し、その分がアルコール濃度として判定される。半導体式センサーは安価で入手しやすい利点があるが、原理上アルコール以外のガスであっても存在さえすれば相対的な酸素量が減少するため、そのガスもアルコール濃度として検出してしまふ欠点がある。一方で、電気化学式センサーでは、アルコールを含むガスが電気化学セルに接触することで酸化反応が生じ、ガス中のアルコール濃度の違いにより、酸化反応による電子の放出の程度が変化する原理でアルコール濃度を検出する。電気化学式センサーは、アルコールと反応する電極材を用いているため、アルコールの検出感度が高いが、やや高価である点と感度が鈍いことが欠点としてあげられる<sup>6,7</sup>。

本報では、糖とエタノールが共存するバイオエタノールの発酵過程、あるいは発酵終了後の蒸留されたエタノール水溶液を想定した状態において、上述した種々の分析方法を適用し、測定したい状況に適した簡易な濃度測定方法を提案することを目的とする。

## 2. 実験方法

### 2-1 試料

バイオエタノールの発酵過程を模擬するために、エタノールとグルコースの混合溶液を調整した。まず、99.5 wt% エタノール(富士フィルム和光純薬株式会社)をイオン交換水を用いて 20wt%、40wt% に希釈した。薬局などで購入できる無水エタノールや 95vol% エタノールでも代用可能である。なお、通常エタノールは体積百分率(vol%)で表されることが多いが、今回の実験では質量百分率(wt%)で統一した。それらエタノール水溶液にグルコース(富士フィルム和光純薬株式会社)が 0 wt%、1wt%、5wt%、10wt% となるように溶解させた。さ

らに、実際のエタノール発酵液の測定のために、既報<sup>1</sup>に基づき 250g/kg のグラニュー糖を原料とし、栄養素に 20g/kg ペプトンおよび 10g/kg 酵母エキスを添加した培地にドライイースト(日清フーズ株式会社製) 1.0g/kg を加えて 25°C でエタノール発酵を行い、96 時間後の発酵終了液を準備した。なお、初期糖濃度 250g/kg は、96 時間後でも糖が残存する条件である。加えて、身近な含アルコール製品である、みりんや酒類を測定試料として用いた。

### 2-2 密度法

エタノール水溶液の密度は、25°C において、20wt% の時は 0.9664 g/cm<sup>3</sup>、40 wt% は 0.9314 g/cm<sup>3</sup> である<sup>8</sup>。そこで、濃度調整したエタノールをマイクロピペットで 1 mL 測り取り、その時の重さを測定した。これを 5 回測定し平均値を算出した。同様の操作により 2-1 で調整したエタノールとグルコースの混合溶液についても測定した。

### 2-3 屈折率法

屈折率を原理とするポケットエチルアルコール濃度計(株式会社 ATAGO, A3810-JO3)を使用した。この機器は測定値としてエタノール濃度(vol%)が表示される。測定器のプリズム面を綺麗に拭き、水道水を約 0.3 mL を用い、ゼロ校正を行った。その後プリズム面の水をきれいに拭きとったのちに各種調整したサンプルの測定を行った。表示値は vol% であるが、15°C における値である換算表<sup>3</sup>を参考にして、25°C における密度を元に wt% に変換した。

### 2-4 アルコールチェッカー測定法

アルコールチェッカーは半導体式センサーの機器(株式会社ヒロ・コーポレーション, HDL-J8)および電気化学式センサーの機器(株式会社東洋マーク製作所, AC-016)の 2 種類を用いた。アルコールチェッカーは、呼気など気体中のエタノール濃度を測定する機構であるため、エタノール溶液をそのまま測定器に供することができない。そこで、図 1 に示すようなペットボトルで作製した測定補助器を用いた。ペットボトルキャップの代わりに、シリコン栓にコルクボーラーで 2 カ所穴をあけ、一方の穴にストローを通し、液面から約 2cm の位置になるように調節した。一方のストローは吸気用のため液面から離れた。500mL のペットボトル容器に 40wt% のエタノールを 0 ~ 200 倍に希釈したものを 200mL 入れて前述のシリコン栓を取り付け、室温で 3 分以上静置することでペットボトルのヘッドスペース部分を気化したエタノール混合気で十分に充満させた。その後 500mL のポリエチレン製シリンジを使ってヘッドスペース部分を含めた空気を 500mL 吸い上げた。(この 500mL シリンジは動物の給餌用シリンジとして販売されているため

入手可能である。)そのサンプリングした空気をアルコールチェッカーに吹き込むことで測定した。ここで、アルコールチェッカーは呼吸を約3秒間吹きかける仕様であるため、シリンジで500mLを吹き込むことにした。なお、シリンジ吸引時に新鮮な空気が入り込むため測定気体は希釈されることになる。そのため液量は一定にすることが望ましい。そして希釈した濃度に対しアルコールチェッカーの表示値で検量線を作製した。その検量線を用いて、同様の手順でグルコースが共存するエタノール水溶液の濃度を求めた。



図1：アルコールチェッカー用測定補助器

### 2-5 ガスクロマトグラフィー測定方法

2-1で調整したエタノール濃度を実測するために、GC(島津製作所, GC14B)を使用しエタノール濃度を2-プロパノールを用いた内部標準法で定量した。パックドカラム(Porapak N)を接続し、検出器にはFIDを用いた。インジェクター200℃、ディテクター200℃、カラム175℃に設定した。キャリアガスはヘリウムを用いた。

## 3. 結果と考察

### 3-1 密度法による測定結果

図2に密度法によるエタノール濃度の測定結果を示す。グルコースが混合していないエタノール水溶液では、実測値(GCで定量した値)と誤差±1wt%の精度で測定できた。しかし、混合溶液中のグルコース濃度が高いほど、エタノール濃度の値は低く測定された。これは、エタノールは濃度の増加と共に比重が低下するのに対し、グルコースは濃度の増加と共に比重が上昇することが原因である。またエタノール20wt%+グルコース10wt%ではエタノール濃度がマイナス値を示しているが、これは密度が1を超えてしまい、測定可能範囲から外れたためである。発酵初期段階のグルコースが多い場合は、密度法でのエタノール測定値が低く測定されてしまうが、発酵が終了して糖原料がほとんど消費された時には、十分な測定結果が得られることになる。ここでは、水、エタノール、グルコースのみの混合液での評価であ

り、実際はタンパク質などの栄養素も存在するため、さらに測定値にずれが生じる可能性がある。これらの結果より、密度法はエタノールと水のみからなる水溶液では精度良く測定できるが、不純物を多く含んだエタノールでは測定できないと言える。

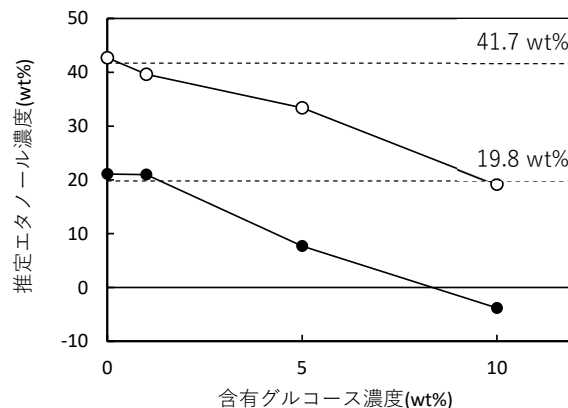


図2：密度によるエタノール濃度測定結果

○含有エタノール濃度 41.7wt%  
●含有エタノール濃度 19.8wt%

### 3-2 屈折率法による測定結果

図3に屈折率を原理とするポケットエチルアルコール濃度計を用いたエタノール溶液の測定結果を示す。グルコース添加なしの場合では、エタノール濃度20wt%、40wt%いずれも誤差±1wt%以内と良好な測定結果が得られた。しかし、共存するグルコース濃度が高くなるとエタノール測定値は高く見積もられ、さらにグルコース濃度が5wt%を超えると測定エラーとなった。密度法と比較すると、より誤差が大きい傾向がみられた。このように屈折率に干渉する物質が共存した場合は、この測定方法は不適切であると言える。

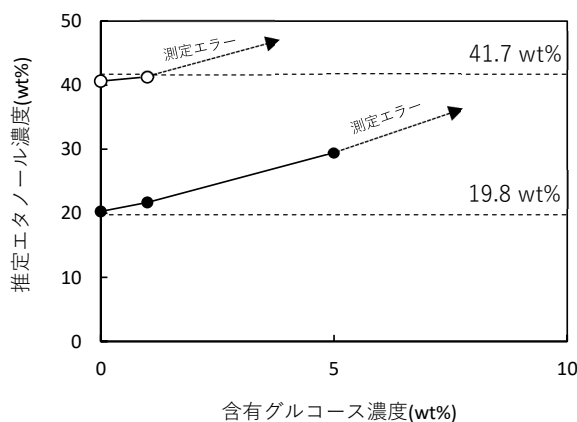


図3：屈折率によるエタノール濃度測定結果

○含有エタノール濃度 41.7wt%  
●含有エタノール濃度 19.8wt%

### 3-3 アルコールチェッカーによる測定結果

図4(a)に半導体式センサー、(b)に電気化学式センサーのアルコールチェッカーを使用した時の、液中エタノール濃度に対する気体中のアルコール濃度の表示値を示す。ここで、センサー感度の違いにより、測定できるエタノール濃度の範囲が異なるため、測定範囲内になるように溶液を適宜希釈して測定した。液中のエタノール濃度に対して測定された気体中のエタノール濃度をプロットし、最小二乗法で近似した結果、半導体センサーでは $Y=0.5551X-0.0474$ 、決定係数0.9874であった。また電気化学式センサーでは $Y=0.5960X+0.1888$ 、決定係数0.9984の良好な相関関係のある検量線が得られた。これらの実験式を用い、エタノール濃度が未知の試料のアルコールチェッカーでの測定値を検量線のYに代入することで液中のエタノール濃度Xを求めることができる。そして希釈倍率を乗じ原液濃度に換算することで評価が可能となる。

図5に、2-1で調整したグルコース含有エタノール溶液を測定した結果を示す。半導体式センサーでは5回測定して気体中アルコール濃度の平均から液中アルコール

濃度を算出したが、安定して測定することができなかった。一方電気化学式センサーの場合は安定して測定でき、グルコースが10wt%と高濃度であっても誤差はわずかであった。

### 3-4 様々なエタノール含有溶液の測定例

表1に身近にある様々なアルコール水溶液を測定した結果を示す。様々な試料を測定したが、密度や屈折率では測定が困難なものが多かった。これはエタノール以外に糖やタンパク質を含んでいるためであろう。蒸留酒であるウイスキーは密度、屈折率共に測定可能であったが、これは蒸留することで糖やたんぱく質が除かれているため測定が可能であったと考えられる。またすべての試料において電気化学式アルコールチェッカーでは誤差は小さく測定が可能であった。しかし半導体式アルコールチェッカーでは測定誤差が大きい試料も存在した。これは半導体式センサーは大気中などに含まれる微量のガス検出を原理とするため、試料の芳香成分や炭酸ガスなどが検出され測定誤差が大きくなったと考えられる。

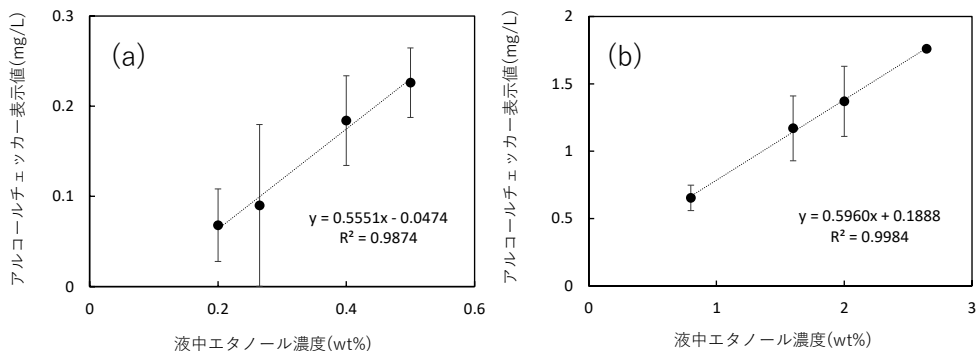


図4：アルコールチェッカーによって測定されたヘッドスペース部のエタノール濃度  
(a) 半導体式アルコールチェッカー  
(b) 電気化学式アルコールチェッカー

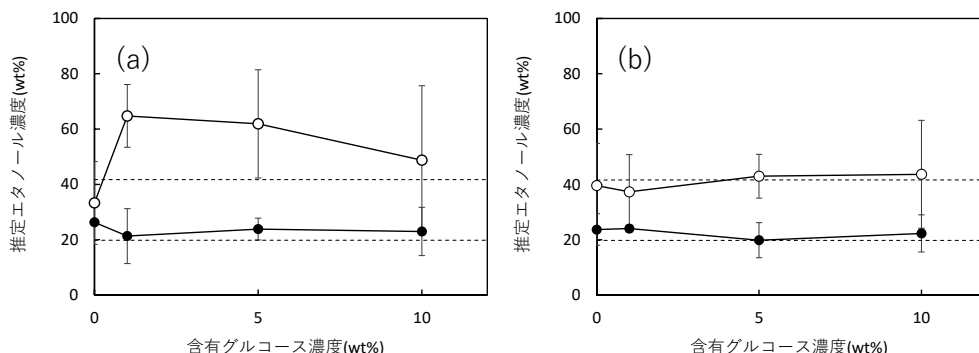


図5：アルコールチェッカーによるエタノール濃度測定結果  
(a) 半導体式アルコールチェッカー  
(b) 電気化学式アルコールチェッカー  
○含有エタノール濃度 41.7 wt%  
●含有エタノール濃度 19.8 wt%

表 1 : 様々な含エタノール溶液の濃度 (wt%) 測定例

	GC	密度法	屈折率法	アルコールチェッカー	
				半導体式	電気化学式
発酵液	12.0	8.4	28.3	8.0	13.8
本みりん	9.8	-67.2	測定エラー	14.8	10.8
ビール	4.2	0.1	11.4	6.3	4.7
ウイスキー	35.3	34.1	32.5	24.5	32.6
ワイン	11.2	5.7	16.6	4.4	13.3

表 2 : 液中エタノール濃度測定の実用性まとめ

	GC	密度法	屈折率法	アルコールチェッカー	
				半導体式	電気化学式
エタノールのみ	○	○	○	○	○
エタノール糖混合液	○	△	△	△	○
発酵液	○	×	×	×	○

○良好 △グルコース 1 wt% 以下まで可 ×不可

#### 4. 結論

表 2 に液中エタノール濃度測定機器の実用性をまとめる。不純物を含まないアルコール水溶液では、どの方法も測定することができた。不純物が混入した時、密度や屈折率の値からは測定困難であったが、アルコールチェッカーを用いる事で測定することが可能であった。また、アルコールチェッカーの中でも半導体式センサーのものは安定した測定が難しいものの、電気化学式センサーでは誤差± 3wt% 以内で測定が可能であった。この方法を用いれば授業や部活動研究において、発酵中のエタノール濃度を経時的に追跡することが可能となるであろう。なお、測定補助器の容量や液量を最適化することで、さらに測定精度が上がるものと考えられる。

これら測定法の特徴を理解したうえで部活動研究に活用されることを期待したい。また、微量のエタノールでもアルコールチェッカーで測定されることを高校時代に経験することが飲酒運転撲滅に貢献できるものと願っている。

#### 謝辞

本研究の一部は、科学研究費補助金 (23K25038) の支援により行われた。

#### 参考文献

- [1] 重松幹二：高校部活動研究のためのドライイーストとペットボトルを用いたバイオエタノール発酵速度実験：福岡大学工学集報 107 & 108, 1-11 (2022)
- [2] 重松幹二、戸高昌俊：バイオエタノール生産における酵母の発酵に必要な栄養素供給能を有する食品類の探索：福岡大学工学集報 109 & 110, 7-14 (2023)
- [3] 日本工業規格 JIS B 7548: 酒精度浮ひょう付属書 A (2009)
- [4] 島田 透、藏 真奈：屈折糖度計を用いたアルコール発酵の定量的な観察—化学両論係数理解のための活用—：弘前大学教育学部紀要 125, 57-64 (2021)
- [5] 山添 昇：半導体ガスセンサー：日本金属学会会報 29(8), 627-632 (1990)
- [6] 瓜田 貴：酒気帯び運転をけん制するアルコールチェック：電気学会論文誌 132(12), 832-835 (2012)
- [7] 石地 徹、今屋浩志：電気化学式ガスセンサーの最近の話題：電気学会論文誌 E (センサマイクロマシン部門誌) 135(8), 276-280 (2015)
- [8] 日本化学会編；化学便覧基礎編 I 改定 5 版：丸善 (2003)

# 高圧水素ガス環境中における種々の電気めっきの水素遮断機能とそのメカニズム\*

山 辺 純一郎\*\*

## Hydrogen barrier property and its mechanism of various electroplated coatings under high pressure gaseous hydrogen

Junichiro YAMABE

Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering

### Abstract

Hydrogen barrier properties of various electroplated coatings were investigated under high-pressure hydrogen gas. Five kinds of coatings (Au, Ag, Zn, Cu, and Ni) with different hydrogen permeability values were deposited on all the surfaces of a cylindrical specimen of JIS-SUS304 at a diameter of 10 mm and length of 50 mm. The coated specimens were exposed to 100-MPa hydrogen gas at 270°C for 200 h and the hydrogen uptakes in the base steel were identified via thermal desorption analysis. Hydrogen diffusion analysis of the coated specimens was also conducted via the finite element method (FEM) and then, a conversion equation to determine the permeability ratio of the base steel to the coated materials, which became higher with a better hydrogen barrier property, was constructed from the experimental hydrogen uptakes. Since experimental permeability ratios of Au and Zn were higher, Au and Zn had excellent hydrogen barrier properties. The permeability ratio was also calculated with literature data, which was referred to as the calculated permeability ratio. Although the experimental and calculated hydrogen permeability ratios were not consistent each other at lower calculated permeability ratios, those ratios became nearly equivalent by considering a retardation of hydrogen uptake at the interface between the base steel and the coated layer. This implies that the hydrogen barrier property of the electroplated coatings was attributed to a combined effect of low hydrogen diffusion in the coated layer and the interfacial retardation of hydrogen uptake. The hydrogen barrier properties were dominated by the low hydrogen diffusion in the coated layer at high calculated hydrogen permeability ratios, whereas those were dominated by the interfacial retardation of hydrogen uptake at low calculated hydrogen permeability ratios.

**Key Words** : Hydrogen embrittlement, Coating, Electroplating, Hydrogen permeability, Hydrogen gas

### 1. 緒言

金属材料中に水素が侵入すると、水素の影響によって材料の強度や延性が顕著に低下する。この強度や延性が低下する現象は、水素脆化 (Hydrogen Embrittlement: HE) としてよく知られている。近年、実用上の必要性から、水素を利用したエネルギー社会の実現が期待されているが、水素機器の安全性や信頼性を確保するためには、水素脆化による強度低下を的確に把握し、水素の影響を考慮した合理的な強度設計が不可欠である<sup>(1),(2)</sup>。一方で、水素脆化は材料中に侵入した水素によって引き起

こされるため、水素環境中において材料内部に水素が侵入しないように制御する技術を開発できれば、材料単体では水素に敏感でも、水素脆化を抑えられる可能性がある。このような観点から、優れた水素遮断機能を有する表面皮膜の開発は有望な技術の一つといえる。

耐水素透過皮膜の研究は数多くあり、Al系やZn-Ni系の皮膜や最近では有機物を付与した皮膜の研究が報告されている<sup>(3)-(5)</sup>。これらの研究に対して、我々はAl合金を用いた溶融法によって形成した表面皮膜の高圧水素ガス環境中における水素遮断機能について調査してきた<sup>(6),(7)</sup>。この方法では、鉄鋼材料の種類によらず、自然酸化物/Al/Fe-Alから構成される厚さ10 $\mu$ m程度の皮膜が表面に形成される。この皮膜を直径10mm、

\* 令和6年6月10日受付

\*\* 工学部機械工学科

長さ 50 mm の円柱試験片の全面に付与したオーステナイト系ステンレス鋼 JIS-SUS304 を圧力 100 MPa, 温度 270°C の水素ガス中に 200 時間曝露した結果, 優れた水素遮断機能を有することを明らかにした. そして, 二次イオン質量分析 (Secondary Ion Mass Spectrometry: SIMS) を用いた局所水素分布の解析から, その優れた水素遮断機能は, 皮膜を構成する材料の水素透過係数などの水素拡散特性というよりも, Al / FeAl 界面における水素トラップによるものであると推察された. 皮膜自体の水素透過係数が小さければ母材への水素侵入を抑制できると考えられるが, この研究では皮膜の水素遮断機能に及ぼす皮膜材の水素透過係数の影響については不明であった. 優れた水素遮断機能を有する皮膜を開発するためには, 上述の水素トラップ機能を活用する方法もあるが, 水素透過係数の小さな皮膜材を利用する方法などもあり, 皮膜の水素遮断機能に及ぼす皮膜材の水素透過係数の影響について明らかにしておくことは重要であると考えられる.

そこで, 本研究では電気めっき法を用いて付与した水素透過係数が異なる 5 種類 (Au, Ag, Cu, Zn, Ni) の皮膜の高圧水素ガス環境中における水素遮断機能を調査した. さらに, 有限要素法 (Finite Element Method: FEM) を用いた皮膜あり試験片の水素拡散解析により, 皮膜材の水素遮断機能を定量化するとともに, その機能が発現するメカニズムについて検討した.

## 2. 水素曝露実験と有限要素法による水素拡散解析

### 2.1 水素曝露実験

母材としてオーステナイト系ステンレス鋼 JIS-SUS304, 皮膜材として水素透過係数の異なる 5 種類 (Au, Ag, Zn, Cu, Ni) の皮膜を用いた. 表 1 に, 温度 270°C (高圧水素ガス曝露時の温度) における母材と皮膜材の水素透過係数<sup>(8)-(11)</sup>を示す. 母材の水素透過係数  $Q_1$  と皮膜材の水素透過係数  $Q_2$  とを比較すると, Ni のみが母材よりも大きく, 他の皮膜材については母材よりも小さく, Au が最も小さい.

SUS304 丸棒から直径 10 mm, 長さ 50 mm の円柱試

験片を旋盤で加工後, 全表面を #600 の研磨紙で仕上げた. その後, 皮膜厚さ 10  $\mu$ m を目標とし, 各種皮膜を円柱試験片の全表面に電気めっき法を用いて付与した. 皮膜あり試験片と皮膜なし試験片を圧力 100 MPa, 温度 270°C の水素ガス中に 100 時間もしくは 200 時間曝露した. 曝露後, 皮膜を旋盤で除去し, 試験片中央部から切り出した厚さ 5 mm の試験片の水素量を昇温脱離分析 (Thermal desorption analysis: TDA) にて測定した. 皮膜材の水素遮断機能を比較するため, 水素チャージした皮膜あり試験片の水素量を水素チャージした皮膜なし試験片の水素量で除した水素侵入量比 RHE (Ratio of hydrogen entry) を求めた. RHE が小さいほど, 皮膜材は優れた水素遮断機能を有する.

### 2.2 有限要素法による水素拡散解析

RHE は皮膜厚さの影響を含んだ状態での皮膜材の水素遮断機能である. そこで, 有限要素法 (FEM) を用いて皮膜あり試験片の水素拡散解析を実施し, 母材の水素透過係数  $Q_1$  と皮膜材の水素透過係数  $Q_2$  の比 ( $Q_1/Q_2$ ) を RHE から算出する換算式を構築することを試みた.  $Q_1/Q_2$  は皮膜厚さの影響を除去した状態での皮膜材の水素遮断機能を表している. RHE と異なり,  $Q_1/Q_2$  が大きくなるほど, 皮膜材は優れた水素遮断機能を有する.

図 1 に, 水素拡散解析に用いたモデルを示す. 皮膜あり円柱試験片の半径方向のみから水素が侵入すると仮定し, 式 (1) に示す円筒座標系の拡散方程式を有限要素法により解析した.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right) \quad (1)$$

ここで,  $c$  は水素濃度,  $D$  は水素拡散係数である. 母材と皮膜材の水素濃度を  $c_1, c_2$  とし, 水素拡散係数  $D$  や水素固溶度  $S$  も同様に表す. なお, 水素透過係数  $Q$  は水素拡散係数  $D$  と水素固溶度  $S$  の積 ( $Q = DS$ ) で表される. 初期水素濃度がゼロの状態から高圧水素曝露によって試験片内に侵入する場合の初期条件と境界条件は, 以下のように表される.

Table 1 Hydrogen permeability of base steel and coated materials<sup>(8) ~ (11)</sup>

Material	Permeability at 270°C [molH <sub>2</sub> m <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> Pa <sup>-1/2</sup> ]	$Q_1/Q_2^*$	Reference
Au	$6.38 \times 10^{-18}$	$3.19 \times 10^4$	Begeal (1979)
Ag	$9.87 \times 10^{-16}$	$2.07 \times 10^2$	Steward (1983)
Zn	$7.54 \times 10^{-17}$	$2.71 \times 10^3$	Moon (1971), San-Martin and Manchester (1989)
Cu	$4.26 \times 10^{-14}$	4.78	Hagi
Ni	$1.77 \times 10^{-12}$	$1.15 \times 10^{-1}$	Hagi
SUS304	$2.04 \times 10^{-13}$	—	Yamabe et al. (2017)

\* $Q_1$ : Permeability of base steel;  $Q_2$ : Permeability of coated material.



【初期条件】

$$c_1(r, 0) = c_2(r, 0) = 0 \quad (2)$$

【境界条件】

$r = r_1$  において

$$D_1 \frac{\partial c_1(r_1, t)}{\partial r} = D_2 \frac{\partial c_2(r_1, t)}{\partial r} \quad (3)$$

$$\frac{c_1(r_1, t)}{S_1} = \frac{c_2(r_1, t)}{S_2} \quad (4)$$

$r = r_1 + r_2$  において

$$c_2(r, t) = c_b \quad (5)$$

ここで、 $r_1$  は円柱試験片の半径、 $r_2$  は皮膜厚さ、 $c_b$  は表面における水素濃度である。本研究では、後述する実験結果から算出した基準化時間  $D_1 t_1 / r_1^2 = 0.2$  ( $D_1$ : 母材の水素拡散係数、 $r_1$ : 円柱試験片の半径、 $t_1$  は曝露時間) の下で、皮膜厚さ、水素拡散係数および水素固溶度を広い範囲で変化させたときの RHE を計算した。

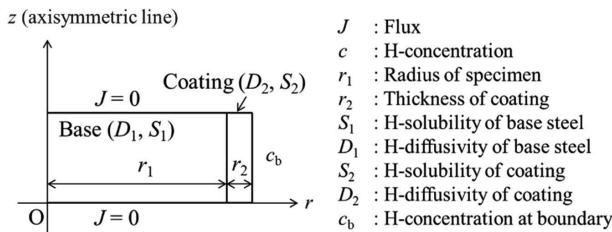


Fig. 1 Analytical model for FEM

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 皮膜なし試験片の水素侵入特性

図2に、皮膜なし試験片の水素侵入量と曝露時間の関係を示す。水素侵入量  $C'_{H1}$  とは、母材の水素曝露後の水素量  $C_{H1}$  と初期水素量  $C_0$  の差 ( $C'_{H1} = C_{H1} - C_0$ ) である。また、水素量とは試験片中の平均水素濃度であり、水素量と水素濃度を大文字 ( $C$ ) と小文字 ( $c$ ) で区別する。図2から、水素侵入量  $C'_{H1}$  は曝露時間が長くなるほど大きくなり、拡散律速過程で水素が侵入していると考えられる。そこで、実験値を式(6)に示す皮膜なし試験片の水素侵入に関する拡散方程式の解<sup>(12)</sup>と比較した。ここで、 $C_{S1}$  は母材の飽和水素量、 $r_1$  は試験片半径、 $z_1$  は試験片長さ、 $D (= D_1)$  は母材の水素拡散係数、 $\beta_m$  は第

$$\frac{C_{H1} - C_0}{C_{S1} - C_0} = \frac{C'_{H1}}{C'_{S1}} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\exp\left\{-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D t}{z_1^2}\right\}}{(2n+1)^2} \cdot \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\exp\left(-\frac{D \beta_m^2 t}{r_1^2}\right)}{\beta_m^2} \quad (6)$$

(3)

0次ベッセル関数の根である。また、 $C'_{S1}$  は  $C'_{S1} = C_{S1} - C_0$  で定義される。水素量測定用試験片を試験片中心部から採取しているため、図中には母材の水素拡散係数  $D$  を未知数とし、 $r_1 = 5$  mm、 $z_1$  を無限大とし、 $C_{S1} = 106.8$  wt.ppm、 $C_0 = 4.2$  wt.ppm ( $C'_{S1} = C_{S1} - C_0 = 102.6$  wt.ppm) として、実験データと式(6)の誤差の二乗和が最小となるように最小二乗近似した近似曲線も示している。

図3に、得られた水素拡散係数を文献データ<sup>(11)</sup>と比較したものを示す。SUS304を含む種々の300系オーステナイト系ステンレス鋼の水素拡散係数のアレニウスプロットを文献データとして示している。本研究で得られた水素拡散係数は文献データとほぼ一致していた。また、 $D_1 = 6.88 \times 10^{-12}$  m<sup>2</sup>/s、試験片半径  $r_1 = 5$  mm、曝露時間  $t_1 = 200$  h から、基準化時間  $D_1 t_1 / r_1^2 = 0.2$  が得られた。

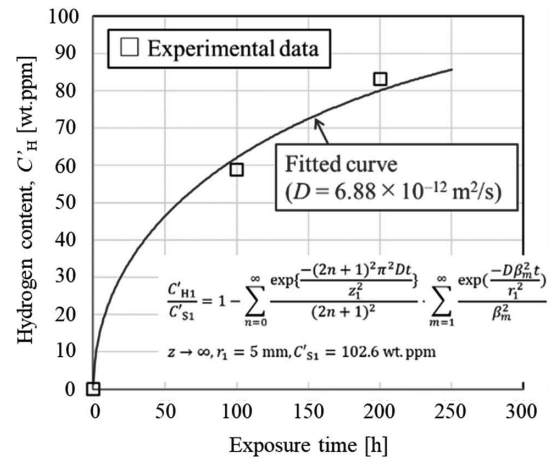


Fig. 2 H-uptake behaviour of the non-coated SUS304 steel charged in high-pressure gaseous hydrogen.

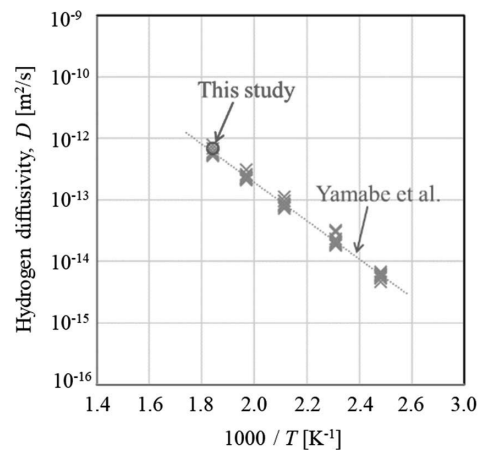


Fig. 3 Comparison of the determined hydrogen diffusivity and literature data.<sup>(11)</sup>

### 3.2 皮膜厚さと皮膜材の水素侵入量比 RHE

走査型電子顕微鏡/エネルギー分散型 X 線分光法 (SEM/EDX) を用いて皮膜材の皮膜厚さを測定した. 図 4 に, SEM/EDX による皮膜の断面観察結果を示す. 皮膜厚さの目標は  $10 \mu\text{m}$  であったが, 皮膜材ごとに皮膜厚さは異なっていた. 本研究で用いた皮膜の中で, Ni が最も薄く ( $4.8 \mu\text{m}$ ) Au が最も厚かった ( $13.3 \mu\text{m}$ ).

また, SEM/EDX 像から, いずれの皮膜においても空隙などは観察されず, 緻密な皮膜が形成されていた.

図 5 に皮膜材の RHE を示す.  $RHE (= C'_{H,\text{coated}} / C'_{H,\text{non-coated}})$  は  $0.84$  (Ni),  $0.79$  (Cu),  $0.05$  (Zn),  $0.15$  (Ag) および  $0.02$  (Au) であり, 皮膜厚さは異なるもの, Au が最も優れた水素遮断機能を示していた.

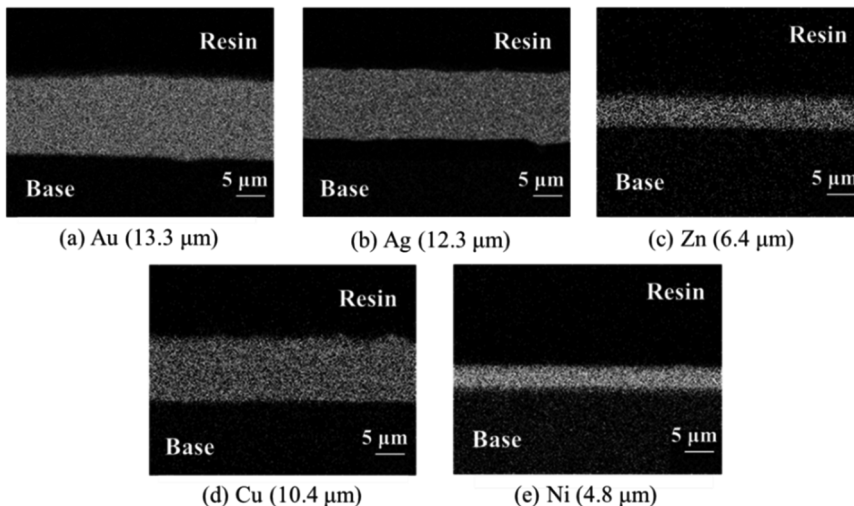


Fig. 4 Coated layers observed by scanning electron microscopy/electron X-ray diffraction (SEM/EDX).

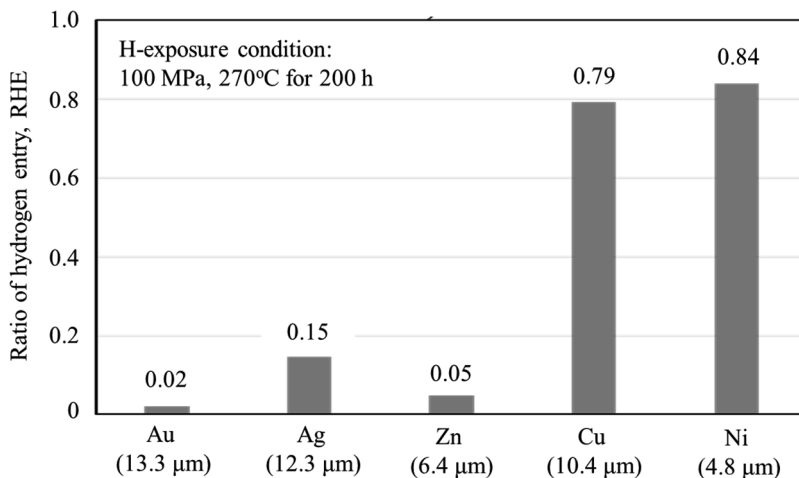


Fig. 5 Ratio of hydrogen entry for various coatings with exposure to 100-MPa hydrogen gas at  $270^\circ\text{C}$  for 200 h.

### 3.3 皮膜あり試験片の水素侵入解析結果

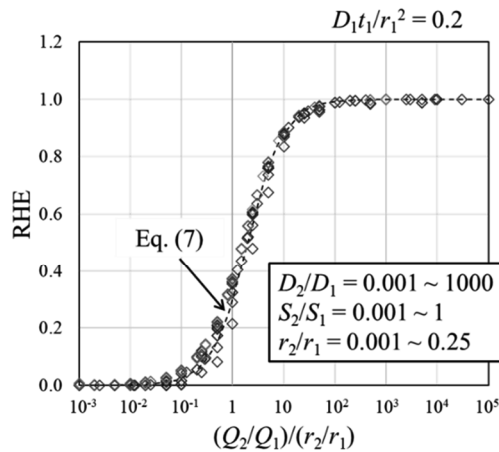
基準化時間  $D_1 t / r_1^2 = 0.2$  における RHE を, 皮膜厚さと皮膜材の水素拡散特性 (水素拡散係数や水素固溶度など) を変化させて計算した. 図 6 (a) に,  $S_2/S_1 = 0.001 \sim 1$ ,  $D_2/D_1 = 0.001 \sim 1000$ ,  $r_2/r_1 = 0.001 \sim 0.25$  にお

ける RHE と  $(Q_2/Q_1)/(r_2/r_1)$  の関係を示す. 広い条件下において, RHE は  $(Q_2/Q_1)/(r_2/r_1)$  を用いてよく整理でき, 次式でおおよそ近似できた.

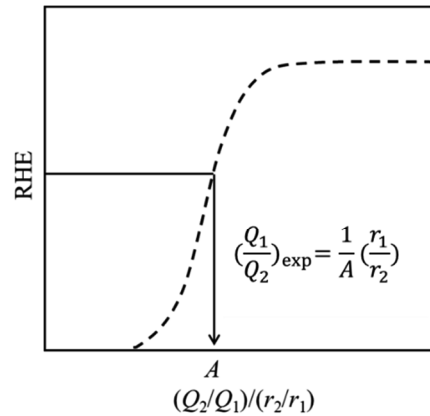
$$RHE = 0.5 + 0.5 \cdot \tanh \left\{ \frac{\log((Q_2/Q_1)/(r_2/r_1)) - 0.30}{0.70} \right\} \quad (7)$$

図 6(b) に、実験により得られた RHE から水素透過係数比  $Q_1/Q_2$  を求める方法を示す。RHE と式 (7) の交点における  $(Q_2/Q_1)/(r_2/r_1)$  の値 ( $A$ ) から、 $Q_1/Q_2$  を以下のように求めることができる。

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{1}{A} \frac{r_1}{r_2} \quad (8)$$



(a) Relationship between RHE and  $(Q_2/Q_1)/(r_2/r_1)$  determined by FEM



(b) Determination method of  $(Q_2/Q_1)_{exp}$  from RHE

Fig. 6 Prediction method of hydrogen permeability ratio of coated SUS304 steels.

### 3.4 皮膜材の水素透過係数比の比較

図 7 に、 $(Q_1/Q_2)_{exp}$  と表 1 の文献データを用いて計算した水素透過係数比  $(Q_1/Q_2)_{cal}$  の関係を示す (図中の without interfacial layer で示されている結果).  $(Q_1/Q_2)_{exp}$  を比較すると、Au と Zn の値が高く、今回用いた皮膜の中では Au と Zn が優れた水素遮断機能を示した。また、Au や Zn のように、 $(Q_1/Q_2)_{cal}$  が大きい場合には、 $(Q_1/Q_2)_{exp}$  と  $(Q_1/Q_2)_{cal}$  は近い値を示した。一方で、Ni や Cu のように、 $(Q_1/Q_2)_{cal}$  が小さい場合には、 $(Q_1/Q_2)_{exp} > (Q_1/Q_2)_{cal}$  となった。水素が母材まで到達する時間  $t_A$  (水素到達時間) を考えると、水素到達時間は水素が皮膜を通過する時間  $t_B$  (水素透過時間) とそれ以外の因子による時間  $t_C$  の和で表される ( $t_A = t_B + t_C$ )。水素拡散解析では、水素透過時間を水素到達時間とみなしている ( $t_A = t_B$ )。  $(Q_1/Q_2)_{cal}$  が大きい場合には、水素透過時間が長くなるため、 $t_B \gg t_C$  となり水素到達時間と水素透過時間をほぼ等しいとみなすことができる ( $t_A = t_B + t_C \approx t_B$ ,  $t_B \gg t_C$ )。一方、 $(Q_1/Q_2)_{cal}$  が小さい場合には、水素透過時間が短くなるため、 $t_C$  の影響を無視できなくなる ( $t_A \neq t_B$ )。このことから、皮膜が水素拡散を遅らせる効果が水素遮断機能に影響を与えるが、それだけでは説明できない。水素拡散以外に水素侵入を遅延させる他の因子も水素遮断機能に関与しており、その結果、 $(Q_1/Q_2)_{cal}$  が小さい場合には、 $(Q_1/Q_2)_{exp} > (Q_1/Q_2)_{cal}$  となったといえる。

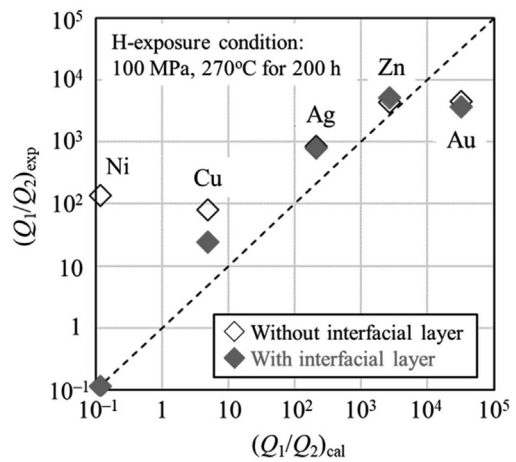


Fig. 7 Relationship between experimental and calculated hydrogen permeability ratios of various coatings.

### 3.5 皮膜の水素遮断機能の解釈

式 (4) の界面における境界条件から分かるように、現在の解析では母材と皮膜材の固溶度 ( $S_1 \neq S_2$ ) が異なる場合、皮膜/母材界面において水素濃度のギャップが生じる。図 8 には、例として  $S_2/S_1 = 0.1$ ,  $D_2/D_1 = 0.1$ ,  $D_1 t_1 / r_1^2 = 0.1$  における皮膜あり試験片の水素濃度分布を示している。縦軸は水素濃度  $c$  を母材の飽和水素濃度  $c_{s1}$  で

除した基準化水素濃度である. SUS304 の水素固溶度は皮膜材と比べて高い ( $S_1 > S_2$ ) ため, 図 8 のように界面において皮膜材から母材に多量の水素が供給されなければならない. 本解析では, この水素を供給するのに要する時間が考慮されていない. 実際には界面での水素供給が必要で, この水素供給のために水素侵入の遅延が生じていた可能性が考えられる. そこで, 簡単のため, 本研究では図 9 に示すように皮膜/母材の間に水素の侵入を遅らせる新たな層を設けて, 水素拡散解析を実施した. その界面層の厚さを  $r_3$ , 界面層の水素透過係数を  $Q_3$  とし, 界面における遅延効果として  $Q_3/Q_1$  を変化させて水素拡散解析を実施した. 界面における遅延効果は皮膜ごとに異なる可能性が考えられるが, ここでは傾向を把握するために同じと仮定した.

図 7 には, 界面層を設けた場合の  $(Q_1/Q_2)_{exp}$  と  $(Q_1/Q_2)_{cal}$  の関係も示している (with interfacial layer で示されている結果).  $r_3/r_1 = 0.005$  とし,  $(Q_1/Q_2)_{exp}$  と  $(Q_1/Q_2)_{cal}$  が最も近い値になるような  $Q_3/Q_1$  の条件 ( $Q_3/Q_1 = 0.0369$ ) での解析結果を示している. 界面における遅延効果を考

慮することにより,  $(Q_1/Q_2)_{exp}$  と  $(Q_1/Q_2)_{cal}$  が広い範囲で近い値を示した. 以上から, 本研究で用いた電気めっき皮膜の水素遮断機能は, 皮膜自身が水素拡散を遅らせる効果と, 皮膜と母材の界面における水素侵入遅延効果により発現していたといえる. 本研究で用いた 5 種類の皮膜においては,  $(Q_1/Q_2)_{cal} > 1000$  となる Au や Zn の場合には, 皮膜自身が水素拡散を遅らせた効果によって水素遮断機能が発現していた一方で, Ni や Cu のように,  $(Q_1/Q_2)_{cal} = 0.1 \sim 10$  程度の場合には, 皮膜自身が水素拡散を遅らせる効果はほとんどなく, 界面における水素侵入遅延効果により水素遮断機能が発現していたといえる.

4. 結語

オーステナイト系ステンレス鋼 JIS-SUS304 の円柱試験片の全面に電気めっき法を用いて Au, Ag, Zn, Cu, Ni を付与し, これらの高圧水素ガス中における水素遮断機能とそのメカニズムについて, 有限要素法を用いた水素拡散解析により調査した. 皮膜あり試験片を圧力

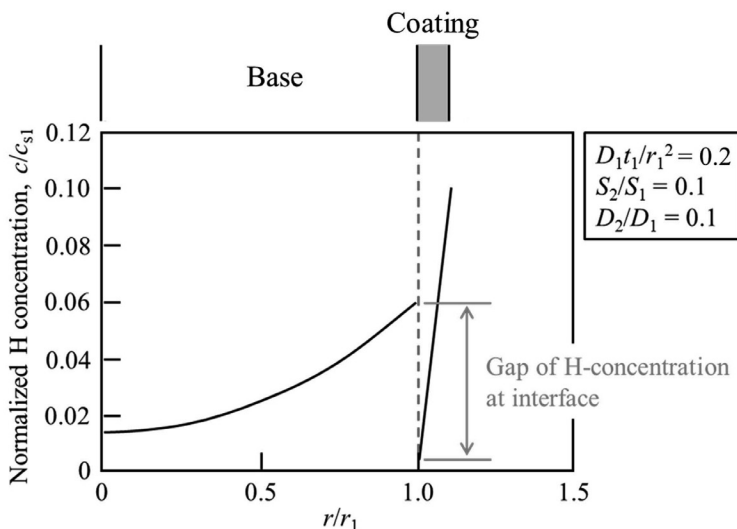


Fig. 8 Gap of hydrogen concentrations at interface.

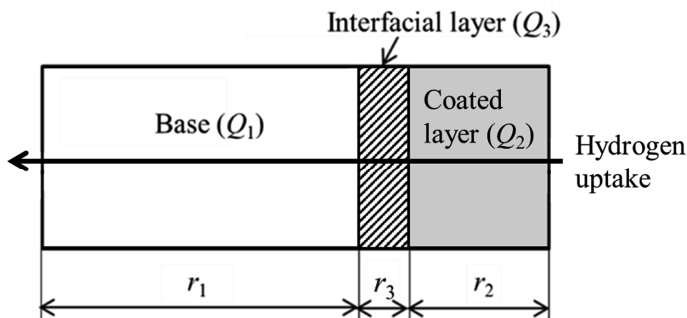


Fig. 9 Introduction of interfacial layer to reproduce practical hydrogen uptakes.

100 MPa, 温度 270°C の水素ガス中に 200 時間曝露することで材料中に水素を吸蔵させた。得られた結論を以下に示す。

- (1) 水素拡散解析により, 皮膜あり試験片と皮膜なし試験片の水素侵入量比から, 母材と皮膜材の水素透過係数比  $Q_1/Q_2$  を算出できる換算式を構築した。水素侵入量比と皮膜厚さの実験データから求めた水素透過係数比  $(Q_1/Q_2)_{\text{exp}}$  は高い順に  $\text{Au} \approx \text{Zn} > \text{Ag} > \text{Ni} \approx \text{Cu}$  であり,  $\text{Au}$  や  $\text{Zn}$  が優れた水素遮断機能を有していた。
- (2) 文献データを用いて計算した水素透過係数比  $(Q_1/Q_2)_{\text{cal}}$  が小さい皮膜では,  $(Q_1/Q_2)_{\text{exp}}$  と  $(Q_1/Q_2)_{\text{cal}}$  が一致しなかったことから, 界面における水素遅延の影響が示唆された。そこで, 界面層を設けることで界面における遅延効果を再現した結果,  $(Q_1/Q_2)_{\text{exp}}$  と  $(Q_1/Q_2)_{\text{cal}}$  がおおそ一致した。これより, 電気めっき皮膜の水素遮断機能は, 皮膜自身が水素拡散を遅らせる効果と, 皮膜と母材の界面における水素侵入遅延効果により発現していたといえる。
- (3)  $(Q_1/Q_2)_{\text{cal}} > 1000$  となる  $\text{Au}$  や  $\text{Zn}$  の場合には, 水素拡散を遅らせる効果により水素遮断機能が発現していた一方で,  $\text{Cu}$  や  $\text{Ni}$  のように,  $(Q_1/Q_2)_{\text{cal}} = 0.1 \sim 10$  程度の場合には, 皮膜自身が水素拡散を遅らせる効果はほとんどなく, 界面における水素侵入遅延効果により水素遮断機能が発現していたと考えられる。

## 文献

- [1] San Marchi, C., Somerday, B.P., Nibur, K.A., “Development of methods for evaluating hydrogen compatibility and suitability”, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 39 (2014), pp. 20434–20409.
- [2] Matsunaga, H., Yoshikawa, M., Kondo, R., Yamabe, J., Matsuoka, S., “Slow strain rate tensile and fatigue properties of Cr-Mo and carbon steels in a 115 MPa hydrogen gas atmosphere”, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 40 (2015), pp. 5739–5748.
- [3] Hollenberg, G.W., Simonen, E.P., Kalinin, G., Terlain, A., “Tritium/hydrogen barrier development”, *Fusion Engineering and Design*, Vol. 28 (1995), pp. 190–208.
- [4] Sriraman, K.R., Brahimi, S., Szpunar, J.A., Yue, S., “Hydrogen embrittlement of Zn-, Zn-Ni-, and Cd-coated high strength steel”, *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 43 (2013), pp. 441–451.
- [5] Solmaz, R., Kardaş, G., Yazıcı, B., Erbil, G., “Adsorption and corrosion inhibitive properties of 2-amino-5-mercapto-1, 3, 4-thiadiazole on mild steel in hydrochloric acid media”, *Colloids and Surfaces A*, Vol. 312 (2008), pp. 7–17.
- [6] Yamabe, J., Matsuoka, S., Murakami, Y., “Surface coating with a high resistance to hydrogen entry under high-pressure hydrogen-gas environment”, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 38 (2013), pp. 10141–10154.
- [7] Yamabe, J., Awane, T., Matsuoka, S., “Elucidating the hydrogen-entry-obstruction mechanism of a newly developed aluminum-based coating in high-pressure gaseous hydrogen”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 40 (2015), pp. 10329–10339.
- [8] Hagi, H., “Diffusion Coefficients of Hydrogen in Ni-Cu and Ni-Co Alloys”, *Transactions of the Japan Institute of Metals*, Vol. 27 (1986), pp.233–240.
- [9] San-Martin, A., Manchester, F.D., “The H-Zn (Hydrogen-Zinc) system”, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, Vol.10 (1989), pp. 664–666.
- [10] Steward, S.A., “Review of Hydrogen Isotope Permeability Through Materials”, UCRL-53441 (1983).
- [11] Yamabe, J., Takakuwa, O., Matsunaga, H., Itoga, H., Matsuoka, S., “Hydrogen diffusivity and tensile-ductility loss of solution-treated austenitic stainless steels with external and internal hydrogen”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 42 (2017), pp. 13289–13299.
- [12] Demarez, A.L., Hock, A.G., Meunier, F.A., “Diffusion of hydrogen in mild steel”, *Acta Metallurgica*, Vol. 2 (1954), pp. 214–223.

# 福岡大学論叢寄稿取扱要領

〔制定 昭和60年 6月19日〕  
〔改正 令和3年 4月1日〕

- 1 福岡大学研究推進部規程第3条第1号に基づき、各分野における研究の成果等を発表するため、各学部は論文集（以下「論叢」という。）を発行することができる。
- 2 論叢の編集は、各学部に設置する編集委員会が行う。
- 3 各学部の編集委員会の委員長は、研究推進部委員とし、委員会の構成員は3人以上とする。
- 4 論叢の各巻における原著論文及び資料（以下「論文等」という。）を発行できる総頁数の上限は、次のとおりとする。

(1) 人文論叢	3,500頁（A5判）
(2) 法学論叢	1,500頁（A5判）
(3) 経済学論叢	500頁（A5判）
(4) 商学論叢	300頁（A5判）
(5) 理学集報	200頁（A4判）
(6) 工学集報	600頁（A4判）
(7) 医学紀要	350頁（A4判）
(8) 薬学集報	200頁（A4判）
(9) スポーツ科学研究	150頁（A4判）
- 5 論叢の発行は、研究推進部長が行う。
- 6 論叢の発行に関する事項は、研究推進部委員会において協議する。
- 7 論叢に論文等を寄稿することができる者は、本学の教育職員（特任教育職員、病院客員教授及び病院臨床教授・准教授を含む。以下同じ。）とする。ただし、連名で寄稿し、本学の教育職員が寄稿筆頭者となる場合は、その連名者については制限をしない。
- 8 前項本文の規定にかかわらず、次の各号のいずれかに該当する場合は、寄稿することができる。なお、第4号から第7号までに該当する場合は、当該学部教授会の承認が必要である。
  - (1) 本学の専任職員（教育職員を除く。）、非常勤講師、臨床研修医、大学院学生・研究生又は外国人研究員が寄稿筆頭者となり、本学の教育職員と連名で寄稿する場合
  - (2) 本学の非常勤講師又は外国人研究員が単独で寄稿する場合
  - (3) 本学の大学院学生・研究生が博士学位論文を単独で寄稿する場合
  - (4) 本学の教育職員であった者が、在職中に行った研究の成果を退職後6月以内に寄稿する場合
  - (5) 学外の者に特に原稿を依頼する場合
  - (6) 本学の名誉教授が寄稿する場合
  - (7) 前各号に該当しない者が編集委員会が推薦する場合
- 9 前2項により本学の教育職員以外の者が寄稿する場合は、その所属・職氏名を論文等の巻頭に記載しなければならない。
- 10 掲載された論文等の著作権は、著者に属し、その内容についての責任は著者が負うものとする。
- 11 掲載された論文等は、原則として電子化しインターネット等を介し公開する。
- 12 論文等一編の原稿枚数は、原則として、A4サイズ20枚（30,000字程度、図表、写真及び余白等を含む。）以内でなければならない。
- 13 この要領は、令和3年4月1日から実施する。

# Guidelines for Submissions to Fukuoka University Reviews

Guidelines established: June 19, 1985

Revised on April 1, 2021

1. According to the Fukuoka University Central Research Institute's regulations, Article 3, Section 1, in order to publish research results in any field, departments may issue publications called "Reviews".
2. Each department is to select faculty members to carry out editing responsibilities.
3. The Chief Editor from each department should be a member of the Central Research Institute Committee. Each department should form an editing committee, comprised of three or more members.
4. Every issue of the Reviews should contain original articles, notes and materials. The maximum number of pages for each issue should be as follows:

(1) Review of Literature & Humanities	3500 pages	(A5 paper)
(2) Review of Law	1500 pages	(A5 paper)
(3) Review of Economics	500 pages	(A5 paper)
(4) Review of Commercial Sciences	1300 pages	(A5 paper)
(5) Science Reports	200 pages	(A4 paper)
(6) Review of Technological Sciences	600 pages	(A4 paper)
(7) Medical Bulletin	350 pages	(A4 paper)
(8) Pharmaceutical Bulletin	200 pages	(A4 paper)
(9) Review of Sports and Health Science	150 pages	(A4 paper)
5. The Chief of the Central Research Institute is responsible for publication of the Reviews.
6. The Central Research Institute Committee members will discuss matters pertaining to issuing the Reviews.
7. Faculty members of this university, hereafter including specially-appointed faculty members and visiting professors of medicine, are eligible to make submissions to the Reviews. In the case of multiple contributors, provided that a faculty member of this university is the main contributor, no restrictions apply to the sub-contributors.
8. In exception to the provisions in the preceding article, any person who falls under any of the following categories may be allowed to make a submission. Persons who falls under the categories (4) to (7), need to receive approval of submission from the concerned department.
  - (1) In the case that staff members (non-faculty), part-time teachers, clinical pathology residents, graduate students, post-graduate researchers or foreign researchers of this university are the main contributor along with one or more faculty members as sub-contributors.
  - (2) In the case that part-time teachers or foreign researchers of this university make individual submissions.
  - (3) In the case that graduate students and post-graduate researchers of this university individually submit doctoral dissertations.
  - (4) In the case that retired faculty members of this university submit for publication the results of research conducted while still a staff member, provided that submissions are received within six months after retirement.
  - (5) In the special case that outside contributors are requested to make submissions.
  - (6) In the case that emeritus professors make submissions.
  - (7) In the case that persons who fall under no category above but are recommended by the editing committee of the relevant department.
9. In such cases as 7. and 8. above, non-faculty members should mention their affiliation, position and name on the first page.
10. Copyrights belong to the authors. The authors bear responsibility for their contents.
11. Generally, publications will be made available in digital format for Internet access.
12. The maximum number of pages for each submission is 20 pages of A4 size including all charts, figures and photos. One page should have no more than 26 lines of 70 letters each.
13. These guidelines come into effect as of April 1, 2021.

## 前号(第111・112号)目次

レウオンさんの気まぐれ起き上がりこぼしの内部構造に関する一考察 .....	松隈 洋介
--	-------



## 福岡大学工学集報 第113号

令和6年9月25日印刷 編 集 福 岡 大 学  
令和6年9月30日発行 工 学 集 報 編 集 委 員 会  
(非売品)

編集委員長 山 辺 純一郎  
(福岡大学研究推進部委員)

(無断転載を禁ず)

発 行 人 鹿 志 毛 信 広  
(福岡大学研究推進部長)

発 行 所 福 岡 大 学 研 究 推 進 部  
福岡市城南区七隈八丁目19番1号

印 刷 所 ア オ ヤ ギ 株 式 会 社  
福岡市中央区渡辺通2丁目9-31

FUKUOKA UNIVERSITY REVIEW  
OF  
TECHNOLOGICAL SCIENCES

No.113 September 2024

---

A simple method for measuring ethanol concentration using an alcohol checker

..... Koki OKAMOTO, Masatoshi TODAKA, Mikiji SHIGEMATSU ( 1 )

Hydrogen barrier property and its mechanism of various electroplated coatings under high pressure  
gaseous hydrogen

..... Junichiro YAMABE ( 7 )