



銅管の蟻巣腐食の調査と微分分極法を用いた銅電極の交換電流密度の推定

メタデータ	言語: eng 出版者: 公開日: 2020-06-08 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: リキ, ステパヌス スイトウモラン メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.15118/00010188

氏 名 RIKY STEPANUS SITUMORANG(リキ ステパ°ヌ スイトウモラン)

学位論文題目

Investigation of Ant Nest Corrosion on Copper Tube and Estimation of Exchange Current Density on Copper Electrode by Using Differentiating Polarization Method (銅管の蟻巣腐食の調査と微分分極法を用いた銅電極の交換電流密度の推定)

論文審査委員 主査 教授 河合 秀 樹
教授 清水 一 道
准教授 境 昌 宏

論文内容の要旨

家電製品やコンピュータ、車の電子化などエレクトロニクスの著しい発展や熱交換器の高性能化によって銅材料の用途は増加の一途を辿り、銅腐食の形態も多岐に渡っている。エンジンなどの構成材料を強化するために用いられる銅配合合金もバイオマス化による新たな燃焼形態によって腐食モードが異なる場合が見られる。ここでは銅材料の腐食形態で最近深刻な問題を引き起こしている「蟻巣腐食」を実験的に再現し、そのメカニズムについて考察する。また金属腐食に見られる水素発生反応を、より高精度な微分分極法によって解析し燃料電池などの電極開発に指針を与える基礎データを示した。

またバイオマス燃料化の一環として液体燃料とメタンガスを併用する「デュアルフェューエルモード」を取り上げ、エンジン燃焼試験を実施して燃焼効率などを測定し、これら燃焼形態が材料に及ぼす腐食の可能性について基礎実験を通して考察した。

1. 銅管で最近注目される蟻巣腐食 (ANC) のメカニズムはまだ明確には解っていない。我々は銅試料をギ酸銅溶液 (10^3 ppm) に 20 日間浸漬することによる腐食電位と pH 値の変化を測定し、表面観察、断面観察、pH 測定、電気化学測定を実施した。これより、Disproportionation 反応と Comproportionation 反応が ANC メカニズムの解明のために重要な要因となることを示した。更に分極抵抗曲線によって、ANC は腐食速度の大きい高速反応系であることがわかった。
2. 銅電極は、水素発生反応 (HER) の有望な電極である。電極の触媒性能の計算には HER の交換電流密度 (i_0) が用いられるが一般的なターフェル外挿法 (TEM) では、勾配の読み取りが不正確であり、且つ電極表面に発生する物理的な抵抗の評価計算にも問題がある。この点を改良した微分分極法 (DPM) を用い、 $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液中の銅電極の HER を測定した。この結果 DPM では TEM より高い精度を有すること、誤差要因である物理抵抗を合理的に除去できることから、ターフェルスロープ領域を正確に読み取ることがで

きた。

3. 本研究ではバイオ燃料(BDF)、並びにメタンガスと CO₂ の成分比率を人工的に調整したバイオガス (メタン比率 40~100%) を Dual Fuel (DF)に見立てて燃焼実験を行い熱発生率、燃焼安定度などの燃焼特性を測定した。実験では低トルク (3.5Nm) から高トルク (24.6Nm) の 4 条件で負荷を変化させ、回転数 1800~2600 rpm の 5 条件で実施した。この結果、低負荷運転時の DFM において正味熱効率は低下し、バイオディーゼル置換率、バイオガスエネルギー率、燃料消費率は増加した。これより DF モードではメタンの影響を大きく受けること、バイオガス中の二酸化炭素は正味熱効率を上昇させる効果があることが示された。全条件において燃焼安定度は 1.7-4.89 %の間であり、実用化において許容できる値であった。

A B S T R A C T

The high increasing application of copper due to its advantages attract the author to do research on copper. In addition, research about dual fuel mode in a diesel engine also discussed as follows:

1. Ant nest corrosion (ANC) had been found and observed on the copper tube in the air conditioner. However, the mechanism of ANC is still unclear explained. In order to understand the mechanism and behavior of the ANC, a research investigation of ANC on the copper tube was conducted in terms of the variables of the corrosion potential and pH value in 10³ ppm copper formate solution over 20 days. The surface observation, cross-sectional observation, daily pH measurement, and electrochemical measurements were conducted in this research. By using all these results, the author explains the mechanisms of the ANC. It was found that Cannizzaro and Comproportionation reaction critically influenced the ANC mechanism.
2. The copper electrode is still a promising electrode in the hydrogen evolution reaction (HER). The Tafel extrapolation method (TEM) is commonly used for the estimation of the exchange current density (i_0) on the HER. However, TEM is still hindered because of some issues, such as the improper reading of Tafel slope and the influence of physical resistant. The differential polarization method (DPM) was introduced in this dissertation as a reliable method to estimate the value of the i_0 . The research was conducted a measurement of HER on copper electrode in 0.5 mol dm⁻³ H₂SO₄ solution. The value of i_0 is calculated using both methods; the TEM and the DPM. It found that the DPM is a promising method in the calculation of i_0 .
3. Biodiesel fuel and biogas fuel as promising alternative energy sources for dual-fuel

mode(DFM) diesel engine attract more researchers. Therefore, The DFM operation of diesel engine using biodiesel fuel from used cooking oil and simulated biogas fuel with different methane contents were conducted and focused on the combustion, rate of heat release, combustion stability, and performance.

The observation of diesel engine was conducted by varying the torques and engine speeds. The relation of the results of biodiesel replacement, biogas energy ratio, and brake thermal efficiency with methane content ratio in DFM show that the methane content ratio has the maximum effect in DFM. In addition, the carbon dioxide content in the biogas can enrich the brake thermal efficiency. The combustion stability of all conditions is from 1.7% to 4.89%, which is still acceptable.

論文審査結果の要旨

エアコンなどの熱交換器内に配管される銅管において蟻巣腐食(ANC)が発見され、これまでも調査研究が行われているものの、そのメカニズムはまだ明確に説明されていない。

本研究では、ホルムアルデヒド等環境ホルモンの飛散が、この特殊な腐食に起因すると想定し、そのメカニズムと動作を理解するため、 10^3 ppmギ酸銅溶液による「腐食電位」と「pH値」測定により電気化学的なアプローチから因果関係の解明を試みた。これより480時間の腐食電位変化、表面観察、断面観察、pH値などから「Disproportionation反応」と「Comproportionation反応」がANCメカニズムに重大な影響を与えることがわかった。さらに分極抵抗曲線より、ANCは高速反応であることも判明した。

一方、銅電極は水素発生反応(HER)の有望な電極でもある。電極の触媒性能を評価するために必要なHERの交換電流密度(i_0)の推定には、一般的にターフェル外挿法(TEM)が使用される。しかし、TEMはターフェルスロープの不適切な読み取りや、その計算過程において考慮すべき物理的抵抗の影響により値が不安定になり、実用化の妨げになっている。そこで i_0 値を高い信頼性のもと推定できる方法として、微分分極法(DPM)の導入を試みた。本実験では、 0.5 mol dm^{-3} H_2SO_4 溶液を用いて、浸漬による銅電極のHERを評価し、DPMが高い信頼性を確保できることがわかった。更には信頼性を低下させる電極表面の物理的抵抗も合理的に除去でき、ターフェルスロープ領域を正確に読み取ることに成功した。

本手法をバイオガス・バイオ燃料等、代替エネルギーによるエンジン材料の腐食への応用を想定して、エンジン燃焼試験を先行的に実施した。ここでは廃食油から生成したバイオディーゼル燃料とメタンガス由来のバイオガスを用いた「デュアルフェューエルモード(DFM)」における燃焼試験を行い、熱発生率、燃焼安定度などの燃

焼特性を測定した。この結果、低負荷運転時では正味の熱効率は低下し、バイオディーゼル燃料の置換率、バイオガスエネルギー率、燃料消費率は増加した。また、バイオガス中のメタンの成分比率からDFMはメタンの影響を大きく受け、且つバイオガス中の二酸化炭素が正味の熱効率を高めることも示唆された。本試験で使用したバイオマス燃料は全条件とも燃焼安定度は1.7-4.89 %の間となり、代替燃料として許容できる値であった。

これらの結果は、それぞれ有力な学術雑誌に掲載され、高い評価を得ていることから、本論文は博士論文として価値のある内容であると判断される。