



岐阜大学機関リポジトリ

Gifu University Institutional Repository

吸収式冷温水機伝熱銅管のカーボン皮膜依存型孔食対策

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2022-01-24 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 居安, 隆志 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/20.500.12099/82780

別紙様式第15号（論文内容の要旨及び論文審査の結果の要旨）

氏名（本籍）	居安 隆志（岡山県）
学位の種類	博士（工学）
学位授与番号	乙第82号
学位授与日付	令和3年9月30日
専攻	工学専攻
学位論文題目	吸収式冷温水機伝熱銅管のカーボン皮膜依存型孔食対策 (Countermeasures for Type P' pitting corrosion of heat exchanger copper tubes of absorption chiller heater)
学位論文審査委員	(主査) 教授 杉浦 隆 (副査) 教授 櫻田 修 教授 上宮 成之 教授 山田 豊 (外部審査委員)

論文内容の要旨

本論文は、吸収式冷温水機伝熱銅管の孔食対策として、材料側の孔食因子であるカーボン皮膜に着目し、カーボン皮膜評価技術および、カーボン皮膜が存在しても孔食抑制可能な水処理剤の開発に関する研究をおこない、まとめたものである。

(1) カーボン皮膜評価技術では、銅管内表面のカーボン皮膜付着量を定量的に示すための残留カーボン量測定方法として二つの簡易定量方法について検討している。一つは、カーボン皮膜付着面とカーボン皮膜除去面の自然浸漬電位を 0.5 M 塩化カリウム溶液を用いて測定し、電位差 ΔE と残留カーボン量に相関関係が得られる測定条件を見出した。もう一つの簡易定量方法として、機器分析である X 線光電子分光法 (X-ray photoelectron spectroscopy: XPS) を用い、残留カーボン量が増えるとともに炭素 C 1s ピークの積分強度が直線的に増大することを見だし、XPS 測定が残留カーボン量の測定手法として有効であることを明らかにした。また、銅管の耐食性を短期の浸漬試験で迅速に評価できる試験溶液の液組成を検討し、純水に過酸化水素、塩化物イオン、硫酸イオンおよびベンゾトリアゾール (BTA) を添加した試験溶液に銅の試験片を 1 日間自然浸漬させることで局部腐食の評価が可能であることを見出した。さらに、この試験溶液を用いた評価試験により銅管の耐食性に及ぼす機械加工の影響について調べ、機械加工部は周囲に比べて腐食しやすくなることおよび、残留カーボン量の増加とともに機械加工部に顕著な腐食が認められることを明らかとした。

(2) 水処理剤の開発では、実機設備での実証試験において残留カーボン量の異なる銅管を用い、新規水処理剤の銅管への腐食抑制効果について検討している。従来水処理剤の水系では残留カーボン量 6 mg/m^2 の銅管に自然浸漬電位の上昇および顕著な孔食が発生した。一方、新規水処理剤では自然浸漬電位の上昇および孔食は認められず、カーボン皮膜存在下においても孔食を抑制することが可能な水処理剤を開発、実用化した。また、孔食に及ぼす残留カーボン量の影響および新規水処理剤の防食効果について、通水試験をおこなった実機冷却水およびリン脱酸銅軟質管を用いて動電位分極曲線の測定を実施し、従来水処理剤との比較調査をおこなった。その結果、アノード分極曲線、カソード分極曲線ともに残留カーボン量が低値と高値で動電位分極挙動が異なる傾向を示し、水処理剤の防食機構について、新規水処理剤での孔食抑制はホスホン酸、またはホスホン酸および BTA の作用によるものであることを考察した。

本論文は、伝熱銅管のカーボン皮膜依存型孔食の因子となる銅管表面付着のカーボン皮膜評価技術と実機使用においてカーボン皮膜存在下でも防食可能な水処理剤の開発を目的として研究したものであり、安定的な空気調和システムの提供に貢献するものと考えられる。

論文審査結果の要旨

本論文は、空気調和システムの熱源機である吸収式冷温水機の伝熱銅管で発生する孔食に対し、材料の受入検査や使用環境において有効な解決方法の提案をおこない、孔食対策についてまとめたものである。

材料側孔食要因としてあげられるカーボン皮膜の評価技術については、測定が煩雑で劇薬の使用などによる危険性を伴う銅管内面のカーボン皮膜付着量（残留カーボン量）の定量分析に対して、2つの簡易定量法について検討し、いずれも残留カーボン量の簡易定量が可能であることを示した。自然浸漬電位測定法では、0.5 M 塩化カリウム溶液を用い、管外面と管内面の電位差を測定することで電位差と残留カーボン量に相関関係があることを認めた。XPS 測定では、炭素 C 1s のピークの積分強度と残留カーボン量に直線的な応答関係が認められることを明らかとした。また、純水に硫酸イオン、塩化物イオン、過酸化水素、ベンゾトリアゾール (BTA) を添加した試験溶液に銅管の試験片を1日間浸漬させることで孔食を再現できることを明らかとし、本試験法は銅管の耐食性評価に有効であることを示した。

開発した新規水処理剤については、3か月間の実機評価試験において、従来水処理剤で孔食が発生した残留カーボン量が多い銅管においても孔食の発生および顕著な電位の上昇は認められず、残留カーボン量が 6 mg/m^2 でも孔食を抑制可能であることを実機にて実証した。また、実証試験を行った実機冷却水を用いた電気化学測定を行い、新規水処理剤の孔食抑制はホスホン酸またはホスホン酸と BTA による複合的な防食皮膜の生成作用によるものであることを考察した。

これらの研究成果は吸収式冷温水機伝熱銅管のカーボン皮膜依存型孔食対策として、産業的にも学術的にも優れたものであった。何れの課題に対してもこれまでにない検討を行い、学術的知見を得、博士（工学）の学位論文として十分な内容と認められた。

最終試験結果の要旨

(1) 公表論文

本論文の主要部分は査読付きの研究論文として学術論文誌に10編発表・掲載済みであり、工学専攻の判定基準を満たしていることを確認した。また、関連特許として6件出願・成立している。

(2) 最終試験（公聴会）

最終試験（公聴会）は、令和3年8月11日に論文審査委員と一般職者を含めておこなわれた。出席者は大学教員6名、学生3名、一般企業などからの外部有識者4名、合計13名であった。発表内容および質疑に対する回答状況などを踏まえ、学位審査委員会にて審査をおこない、最終試験に合格と判断した。

発表論文（論文名、著者、掲載誌名、巻号、ページ）

1. “A Study of Water Treatment Chemical Effects on Type I” Pitting Corrosion of Copper Tubes,” Takashi Iyasu, Motoki Kuratani, Itaru Ikeda, Noriyuki Tanaka, Yutaka Yamada, Osamu Sakurada, *Materials Sciences and Applications*, **11**, 494-504 (2020).
2. “りん脱酸軟質銅管カーボン皮膜の電位差検量線作成による簡易的測定法の検討,” 蔵谷元紀, 池田達, 居安隆志, 田中法幸, 山田豊, 櫻田修, *銅と銅合金*, **59**, 110-114 (2020).
3. “銅管のカーボン皮膜依存型孔食抑制に対する新規水処理剤の実機評価,” 居安隆志, 豊川啓輔, 蔵谷元紀, 池田達, 田中法幸, 山田豊, 櫻田修, *銅と銅合金*, **59**, 115-119 (2020).
4. “銅管のカーボン皮膜依存型孔食抑制に対する新規水処理剤の電気化学評価,” 居安隆志, 蔵谷元紀, 池田達, 田中法幸, 山田豊, 櫻田修, *銅と銅合金*, **59**, 120-124 (2020).
5. “銅管の耐食性に関する迅速評価試験溶液の開発と初期処理の有効性の検討,” 居安隆志, 井芹一, 谷山奈津美, *材料*, **69**, 804-809 (2020).
- 5’. “Development of the Test Solution for Rapidly Evaluating the Corrosion Resistance of Copper Tubes and Investigation for Effectiveness of the Initial Treatment on the Corrosion Resistance,” Takashi Iyasu, Hajime Iseri, Natsumi Taniyama, *Materials Transactions*, **62**, 1352-1358 (2021).
6. “Simple Measurement of Carbon Films on Copper Tubes and Their Effects on Corrosion,” Takashi Iyasu, Motoki Kuratani, Itaru Ikeda, Noriyuki Tanaka, Yutaka Yamada, Osamu Sakurada, *Open Journal of Composite Materials*, **11**, 12-22 (2021).
7. “リン脱酸銅の管内表面カーボン皮膜の XPS 分析,” 蔵谷元紀, 居安隆志, 田中法幸, 山田豊, 櫻田修, *分析化学*, **70**, 267-270 (2021).
8. “水質パターンダイアグラムによる配管材料の腐食事例解析,” 蔵谷元紀, 池田達, 居安隆志, 田中法幸, 桂川朋也, 松村俊祐, 山田豊, 櫻田修, *銅と銅合金*, **60**, 144-149 (2021).
9. “銅管のカーボン皮膜の XPS 分析と腐食挙動におよぼす影響,” 佐々木啓人, 蔵谷元紀, 居安隆志, 加納佑真, 田中法幸, 山田豊, 櫻田修, *銅と銅合金*, **60**, 135-139 (2021).
10. “銅管のカーボン皮膜依存型孔食評価試験液における腐食因子の影響,” 加納佑真, 居安隆志, 蔵谷元紀, 佐々木啓人, 田中法幸, 山田豊, 櫻田修, *銅と銅合金*, **60**, 140-143 (2021).