走査型振動電極法におけるイオン輸送モデルを用いた 局所電場変化の解析[†]

早瀬 仁 則* 福泉 敦 尚** 青木 繁***

Numerical Analysis of Local Electric Field Change Using Ion Transport Model in Scanning Vibrating Electrode Technique

by

Masanori HAYASE*, Atsuhisa FUKUIZUMI** and Shigeru AOKI***

In the analysis of the scanning vibrating electrode technique (SVET), the electrolyte solution near the sample has been assumed to have uniform conductance for calculating the current density. In this study, however, it is found that the non-uniformity due to electrolysis can not be neglected in a dilute solution. To describe the ion concentration and electric field change in the vicinity of sample surface, the Nernst-Planck equation and electro-neutral condition are employed. This model is verified with the experiment. A time dependent axi-symmetric problem is solved, and it is found that the applied electric voltage becomes 10 times smaller than the conventional solution to keep constant current. A comparison of the electric field change between this numerical analysis and the experimental result observed by SVET is made.

Key words : Scanning vibrating electrode technique, Nernst-planck equation, Migration, Diffusion, Numerical analysis

1 緒 言

溶液中における局所的な微小電流のその場測定は、局部腐食評価や高性能電池の開発など、様々な分野において期待されている技術である。そこで Fig. 1 に示すように、電流密度を測定するために試料表面近傍で微小電極を振動させることによって IR 降下により生じる局所的な電位勾配 E を測定する走査型振動電極法^{1)~6)}(Scanning Vibrating Electrode Technique: 以後 SVET と略する)が使われ始めてきている。

$$i = kE \quad (1)$$

通常この手法では式(1)の電導度を一定と仮定し、電位勾配 E の測定値から電流密度 i を求める。しかしながら電導度を一定とした仮定では説明困難な現象が認められたため、試料電極近傍における電解に伴うイオンの濃度変化によって生じる電場の変化を考慮したモデルを導入し、その妥当性を検討する。

2 振動電極法における問題点

本手法の測定精度を確認するために、Fig. 1 に示す一定幅の線状電源を持つ試料を用いて線状電流源中央において、プローブ・試料間の距離(以後、電極間距離と呼ぶ) r を変化させた場合の E の測定を行った。 κ を一定とする従来の考え方では、試料の幅を w 、試料表面における電流密度を i_0 とすると、 E は次式で表される。

$$E = \frac{1}{\kappa} \frac{i_0 \omega}{\pi r} \quad (2)$$

Fig. 2 に E の測定値と従来の考え方に基づく E の予測

値(式(2))を示す。ただし、溶液は 0.001 重量 % NaCl を用い、試料電極の平均電流密度を 5 A/m^2 振動周期は 470 Hz とした。予測値は電極間距離が大きくなると共に減少しているのに対して、測定値は電流源が $20 \text{ }\mu\text{m}$ 幅の場合 (Fig. 2 (a)) には、減少しているが、電流源が $300 \text{ }\mu\text{m}$ 幅の場合 (Fig. 2 (b)) では、この減少が検出されていない。また、いずれの場合にも検出電圧は予想よりかなり小さい値となっている。この実測値と予測値とのずれの存在およびその原因については未だ十分研究されていない。この原因として、次の点が考えられる。

- (1) 測定電極自体の大きさによる電場の乱れ
- (2) 測定器系のインピーダンスによる影響
- (3) 発熱による温度分布

しかし検討の結果

(1) 電場の乱れによって検出電圧はむしろ過大評価⁷⁾される。

(2) 測定電極の抵抗およびコンデンサー容量がそれぞれ $10^7 \text{ }\Omega$ および 100 pF 程度であるのに対して、アンプではそれぞれ $10^{13} \text{ }\Omega$ および 1 pF 程度である。振動周期は 470 Hz であるから、本測定では測定器系のインピーダンスの影響は無視できる。

(3) 電流源の箔部において全ての電力が消費され集中的に発熱が起ると仮定しても、熱伝導方程式からは 1°K 程度の温度上昇しか見込まれない。

すなわち、これらの影響では実験結果を説明することはできないことがわかった。そこで、本論文では泳動を考

[†] 原稿受理 平成 8 年 4 月 11 日 Received Apr. 11, 1996

* 東京工業大学情報環境学専攻 (日本学術振興会特別研究員) 〒152 東京都目黒区大岡山, Dept. of Mech. Env. Inf., Tokyo Inst. of Tech. (JSPS Research Fellow) Meguro-ku, Tokyo, 152

** 北斗電工(株) 〒243 厚木市上依知上の原, Hokuto Denko Corp., Kamiechiuenohara, Atsugi, 243

*** 正 会 員 東京工業大学情報環境学専攻 〒152 東京都目黒区大岡山, Dept. of Mech. Env. Inf., Tokyo Inst. of Tech., Meguro-ku, Tokyo, 152

Fig. 1. Schematic view of SVET.

慮したイオンの輸送現象による影響について、実験結果との比較を含め考察を行う。

3 輸送現象のモデル化

3・1 支配方程式

本実験においては、希薄溶液とみなせる 0.001 重量 % NaCl 溶液を用いた。希薄な溶液内におけるイオン i の移動は、次の Nernst-Planck の式に従うと考えられる。

$$f_i = -D_i \nabla c_i - \frac{z_i D_i F}{RT} c_i \nabla \phi \quad (3)$$

ここで、下添字 i はイオン i に関する量を示し、 c はイオンの濃度、 f はイオンのフラックス、 D は拡散係数、 z はイオンの電荷数、 F はファラデー定数、 R は気体定数、 T は温度、そして ϕ は電位を表している。右

(a) Experimental result with 20 μm width sample. (b) Experimental result with 300 μm width sample.

Fig. 2. Experimental result and conventional expectation.

辺第 1 項は拡散による移動、第 2 項は泳動による移動を表している。上式の発散をとりイオンの生成項 P を加えると、各イオン濃度の時間変化を表す次式が得られる。

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \nabla^2 c_i - \frac{z_i D_i F}{RT} \nabla (c_i \cdot \nabla \phi) + P_i \quad (4)$$

これが本研究の支配方程式となる。また、次式に示す Newman の電荷中性条件が成立するとする。

$$\sum z_i c_i = 0 \quad (5)$$

$$\frac{1}{D_{Na}} \frac{\partial G_{Na}}{\partial t} = \frac{\partial^2 G_{Na}}{\partial r^2} + \left(\frac{1}{r} + k \frac{\partial \phi}{\partial r} \right) \frac{\partial G_{Na}}{\partial r} + k \left(\frac{1}{r} \frac{\partial \phi}{\partial r} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial r^2} \right) G_{Na} \quad (6)$$

$$\frac{1}{D_{Cl}} \frac{\partial G_{Cl}}{\partial t} = \frac{\partial^2 G_{Cl}}{\partial r^2} + \left(\frac{1}{r} - k \frac{\partial \phi}{\partial r} \right) \frac{\partial G_{Cl}}{\partial r} - k \left(\frac{1}{r} \frac{\partial \phi}{\partial r} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial r^2} \right) G_{Cl} \quad (7)$$

$$\frac{1}{D_H} \frac{\partial G_H}{\partial t} = \frac{\partial^2 G_H}{\partial r^2} + \left(\frac{1}{r} + k \frac{\partial \phi}{\partial r} \right) \frac{\partial G_H}{\partial r} + k \left(\frac{1}{r} \frac{\partial \phi}{\partial r} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial r^2} \right) G_H + P_{water} \quad (8)$$

$$\frac{1}{D_{OH}} \frac{\partial G_{OH}}{\partial t} = \frac{\partial^2 G_{OH}}{\partial r^2} + \left(\frac{1}{r} - k \frac{\partial \phi}{\partial r} \right) \frac{\partial G_{OH}}{\partial r} - k \left(\frac{1}{r} \frac{\partial \phi}{\partial r} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial r^2} \right) G_{OH} + P_{water} \quad (9)$$

Fig. 3. Axis-symmetrical model.

3・2 NaCl 溶液の記述

本研究で用いた NaCl 溶液は、十分希薄なため Na^+ と Cl^- に完全に電離していると仮定できる。また試料および対極では、以下の反応が起こっているとする。

また、溶液内では以下の反応が起こっているとする。

ここで、 K_{water} は平衡定数である。

3・3 円柱状軸対称モデル

Fig. 3 左のように、試料は Pt 箔でできた線状電流わきだしであるため、注目領域が箔の幅以上試料から離れていれば、Fig. 3 中に示すように、円柱状の電流わきだしと見なしてよい。また試料近傍 1 mm 以内であれば、対極の位置（試料からの距離約 20 mm）の影響も受けない。試料が十分均一であると見なせば、円柱を軸対称と見なし、さらに断面をとり、Fig. 3 右に示すように 1 次元化したモデルを使用することができる。式(4)をこのようにして 1 次元化した方程式が上記の式(6)～(9)である。ここで、 G_i は濃度に拡散係数をかけた $D_i c_i$ を意味し、 k は $\frac{F}{RT}$ を意味する。また、式(10)、(11)および式(12)から式(13)を引いた式を r で積分することにより、次のフラックスを表す式が得られる。¹⁰⁾

$$f_{\text{Na}} = -\frac{\partial G_{\text{Na}}}{\partial r} - k \frac{\partial \phi}{\partial r} G_{\text{Na}} \quad (14)$$

$$f_{\text{Cl}} = -\frac{\partial G_{\text{Cl}}}{\partial r} + k \frac{\partial \phi}{\partial r} G_{\text{Cl}} \quad (15)$$

$$f_{\text{H}} - f_{\text{OH}} = -\frac{\partial G_{\text{H}}}{\partial r} + \frac{\partial G_{\text{OH}}}{\partial r} - k \frac{\partial \phi}{\partial r} G_{\text{H}} - k \frac{\partial \phi}{\partial r} G_{\text{OH}} \quad (16)$$

したがって、各イオンのフラックスに電荷をかけた和が電流密度となり、本軸対称モデルでは次式を満たす。

$$f_{\text{Na}} - f_{\text{Cl}} + f_{\text{H}} - f_{\text{OH}} = \frac{r_0}{rF} I_0 \quad (17)$$

ここで、 r_0 、 I_0 はそれぞれ電流源表面における半径および電流密度である。

4 解析手法および解析例

本手法では、 r による微分は差分法により離散化し、時間ステップに関してはルンゲクッタ法を用いた。以下に前節で述べた方程式の解法の手順を示す。始めに Na^+ と Cl^- の濃度分布（ $t=0$ で一様とする）を指定する。ここで、式(5)および式(9)をみたすように H^+ と OH^- の濃度を計算する。次に式(14)～(17)より、電場の強さ $d\phi/dr$ を計算する。この段階において全てのイオンの濃度および電場の強さが既知となるため、式(10)および(11)より、 Na^+ および Cl^- の濃度変化率 dG_{Na}/dt 、 dG_{Cl}/dt を求める事ができる。したがって、次の時間ステップへ進むことができる。

以上に述べた手法を用いて、0.001 重量 % NaCl 水溶液、内径 100 μm 、外径 5 mm 電流密度 5 A/ m^2 として計算を行った結果を Fig. 4 に示す。各イオンの拡散係数

Fig. 4. Numerical analysis result of electric field.

Fig. 5. Numerical analysis result of ion concentration.

Table I. Diffusion Coefficients.

Ion species	Diffusion coefficient D_i ($10^{-9}\text{m}^2/\text{sec}$)
H^+	9.31
OH^-	4.95
Na^+	1.33
Cl^-	2.03

は Table I に示す値を用いた。¹¹⁾ 従来の溶液内でイオンの分布および電気電導度が一様と仮定した場合に相当する電場の強さは、0 秒の状態にあたり $1/r$ に比例する。時間と共に、電場の強さは非常に小さくなっている。これは Fig. 5 に示すように、電流を流す事により Na^+ および Cl^- が分布し、不均一に分布した電荷を補うように、 Na^+ や Cl^- より移動度がかなり大きな H^+ や OH^- が電極近辺に発生するためであると考えられる。

再び Fig. 4 に注目すると、電流を流し始めて数 10 秒後には $r=100 \mu\text{m}$ における電場の強さは流し始めの $1/10$ 程度まで小さくなっている。また、 $1/r$ に比例する電場の強さも大きなずれを生じている。これは、Fig. 2 の実験結果と同様の傾向を示している。

5 実験と解析との比較

前節で述べたように、実験結果と解析結果の傾向は一

Fig. 6. Experimental measurement.

Fig. 8. Measurement data after processing.

Fig. 7. Offsets in different solution.

Fig. 9. Comparison of electric field between experimental and numerical results.

致している。そこで、時間変化を実際に測定し、解析結果と比較を行った。

5・1 実験

電流を流さず開回路状態にしておいた試料の箔から、ガルバノスタットにより一定電流を 120 秒間流しその後回路を開く。振動電極は試料中心上に固定し振幅 1.7 μm 、周波数 470 Hz で振動させた。この間の電場の強さの変化を測定した。測定には、時定数を 100 msec にセットしたロックインアンプを用いた。このため、ピークがなだらかに観測される傾向となる。

Fig. 6 に測定値を示す。解析から予想されたように、時間と共に測定値は減衰していることが確認できる。0 秒および 120 秒付近において測定値に乱れが生じているが、これは微小電流用ガルバノスタットを用いているため、スイッチのオン・オフ時に制御不能なノイズが発生し、ロックインアンプがオーバーフローを起こしているためと考えられる。また、0 秒以前の電流が流れていない状態において 80 μV 程度の出力が観測されている(以降、この出力をオフセット En_i と呼ぶ)。100 秒付近からは測定値は En_i より小さくなっている。解析結果と比較検討する前に、このオフセットの処理について次に述べる。

5・2 オフセットの処理

オフセットは、測定電極によって大きさも様々であり大きな問題となっている。その原因については現在まで

の研究では特定できておらず、本論文においても探求しない。しかし、オフセットの大きさは溶液にも大きく依存することがわかっている。解析値から、溶液の組成は大きく変化することが予想される。そこで、オフセットはこの組成の変化に影響を受けているはずである。今回は、組成の変化として起こる溶液の抵抗率 ρ^* の変化に注目し、解析値から予想される抵抗率を用いて、オフセットの修正をおこなう。以下に、手順を示す。

濃度の異なる 3 種類の NaCl 溶液においてオフセットを測定した結果を Fig. 7 に示す。測定値は抵抗率 ρ^* に対してほぼ直線を描いている。そこで、縦軸との切片(抵抗率が 0)となる点 (En_0) を外挿して求める。前節の各実験時の 0 秒以前に測定されるオフセット (En_i) と、この外挿点を Fig. 7 の破線のように結び、数値解析から得られる抵抗率を用いて、各時間のオフセットを内挿する。つまり次式で表される。

$$En(t) = (En_i - En_0)\rho^*(t) + En_0 \quad (18)$$

$$\rho^*(t) = \frac{1}{\rho_{im} \sum_i k c_i(t)} \quad (19)$$

$$\rho_{im} = \frac{1}{\sum_i k c_i(0)} \quad (20)$$

ここで、各イオン濃度 c_i は数値解析値を用いている。この手法を用いて見積もったオフセット $En(t)$ を Fig. 8 の破線で示す。実線が Fig. 6 の測定値からこのオフセットを差し引いた値である。

Fig. 10. Dependency of electrode distance (20 μm width).

Fig. 11. Dependency of electrode distance (300 μm width).

5・3 実験結果と解析結果との比較

前節で述べたオフセット処理後の実験結果と解析結果を以下に示す。時間変化を比較するために、300 μm 幅の試料に 10 A/m^2 を流し、測定電極を電極間距離 300 μm において測定した結果を Fig. 9 に示す。解析値は測定値よりやや小さな値を示しているが、電流を流し始めるとともに急激に電場の強さが小さくなっており、この点は実験値と良く一致している。従来法の場合、電場の強さは 1515 V/m の一定値となるので、本解析により約 1 桁程度測定値に近付いたことになる。

次に、電極間距離との依存関係を比較する。Fig. 10 は 300 μm 幅の試料による値であり、Fig. 11 は 20 μm 幅の試料の場合である。電流は両者とも 5 A/m^2 とした。破線は従来法、実線は解析値、●印は測定値を表している。Fig. 11 では解析値と実測値は良く一致している。また、Fig. 10 では実測値が解析値より大きな値となっているが、グラフの形状は良く一致している。両者とも、従来法と比べると、Fig. 10 および Fig. 11 の本解析値は測定値と良く一致していることがわかる。

6 考 察

振動電極法による測定値から、溶液を均一と考えオームの法則から電流を見積もった場合、希薄溶液においては大きな誤差を生じることがわかった。そして、イオンの移動を考え数値解析を行うことにより電流密度の推定精度の大幅な向上が見込まれることが示された。しかし、実験値と解析値ではなお誤差が生じている。以下にこの差異の原因について検討を行う。

Fig. 5 からわかるように本研究で用いた試料では、溶液の組成は大きく変化していると考えられる。したがってわずかな外来の振動によって、溶液がかく拌され電場を乱すと考えられる。実際、実験中にわずかな振動が加わることで測定値に乱れが生じることが確認された。測定電極が振動していることにより、わずかであるとしても溶液をかく拌している。かく拌により溶液はより均一になろうとするので、電場の強さは増加する。したがって、2つの試料に対する測定値が共に解析値よりも大きい値を示していることは、このかく拌が影響してい

ると考えられる。300 μm 幅よりも 20 μm 幅の試料を用いた場合のほうが、解析値との差が大きい。これは、200 μm 幅の場合、試料により近い、溶液の組成変化の大きい領域を測定しているため、上記の振動の影響を受けやすくなっているためと考えられる。

また、本解析ではアノード反応を酸素発生のみと仮定しているが、塩素が発生していることも考えられる。塩素が生じると、アノード近傍での水素イオン濃度上昇が抑えられるため、この場合にも測定電圧は大きくなる。

本研究で用いた試料は 2 枚の樹脂板に Pt 箔を挟んで作成しており、20 μm 幅の試料は顕微鏡観察において、Pt 箔が波状になっており、すき間も観察され、これらの試料不良による影響も大きいと考えられる。

幅 20 μm 試料の場合も電極間距離に対する測定値の減少傾向は解析値と良く一致しているため、オフセットの処理によっては良い一致を見られるとも考えられる。このオフセットに関しては多くの問題があり、今回の処理法に関しては検討の必要がある。原因を解明し、合理的な処理法およびオフセットの小さい測定電極の開発が今後の大きな課題である。

7 結 論

従来のオームの法則では説明のつかなかった測定値は、溶液内のイオンの輸送現象を考慮することによって説明されることを示した。

また、振動による溶液のかく拌や測定値に含まれるオフセットの問題が明らかになった。今後の課題として、オフセットの原因を解明し、測定精度を向上させると共に、本輸送現象モデルがどの程度の濃度まで有効であるかを調べ、実際の試料に対して解析を行い、実測値との比較検討を行うことが挙げられる。

本研究に対し有益な御討論を頂いた住友金属(株)の植田昌克氏に謝意を表す。平成 7 年度の文部省科学研究費補助金（特別研究員奨励金）の補助を受けた。記して謝意を表す。

参 考 文 献

- 1) 石川雄一, H. S. Isaacs, 防食技術, **33**, 147 (1984).

- 2) 篠原 正, 尾崎孝一, 辻川茂男, 腐食防食, **35**, 566 (1986).
- 3) 藤本慎司, 柴田俊夫, 防食技術, **36**, 812 (1987).
- 4) 箕島弘二, 小川 誓, 駒井謙治郎, 材料, **39**, 350 (1990).
- 5) M. J. Franklin, D. C. White and H. S. Isaacs, Corrosion Science, **32**, 945 (1991).
- 6) H. S. Isaacs, J. Electrochem. Soc., **138**, 722 (1991).
- 7) 青木 繁, 天谷賢治, 早瀬仁則, 植田昌克, 材料, **43**, 1628 (1994).
- 8) J. S. Newman, "Electrochemical Systems" (1973) Prentice-Hall.
- 9) S. M. Sharland and P. W. Tasker, Corrosion Science, **28**, 603 (1988).
- 10) S. M. Sharland and P. W. Tasker, Corrosion Science, **28**, 621 (1988).
- 11) M. Watson and J. Postlethwaite, Corrosion, **46**, 522 (1990).
- 12) J. C. Walton, Corrosion Science, **30**, 915 (1990).

書 評

“ウッドセラミックス”

岡部敏弘 (監修), 斎藤幸司, 堀切川一男, 大塚正久, 伏見賢美 (編)

(1996年, 内田老鶴圃, B 5 判, 269ページ, 定価4944円)

本書はウッドセラミックスを研究している公的機関および大学, 高専に属する第一線の研究者がその開発の現状をまとめたものである。ウッドセラミックスとは木材や木材繊維成形体(木質材料)にフェノール樹脂等の熱硬化性樹脂を含浸させて炭化したものである。木炭のように木材のみで焼成すると, 形状がゆがんだり割れたりするが, 樹脂を含浸して炭化することにより, 木材の焼成時に発生する不均一変形や割れをおさえることに成功した。この研究は青森県工業試験場において研磨炭の開発を目的として樹脂含浸木材の炭化として着手されたが, 硬すぎてその用途には失敗であった。しかし, 導電性を有する多孔質材料が電磁波の遮断, 吸収材として有望であることに着目して復活させたものである。さらに, 電磁波シールド部材としてだけではなく, 構造部材, 電気ヒーター, 温湿度センサー, 誘電部材, 摩擦材料, 中性子減速材, 宇宙材料等の広範囲な用途にも期待されている。

本書はこのウッドセラミックスについて製造から各種性質までを平易に解説している。したがって, ウッドセラミックスについての知識や応用に興味のある技術者, 研究者にとって格好の入門書であり参考書である。本書で記述されている内容をキーワードで紹介すると以下の通りである。

概要; ウッドセラミックス, エコマテリアル, 炭素材料, 多孔質材料

製造方法; 出発原料(木材・木質材料および熱硬化性樹脂), 製炭法, 機械加工法

構造; 焼成による重量・寸法・密度の変化, SEM観察, 広角X線回折

力学的特性; 曲げ強度, 曲げヤング率, 圧縮強度, 破壊じん性値

熱的特性; TG-DTA, DSC, 遠赤外線放射特性

電磁気特性; 電気抵抗, 磁気特性, 電磁波シールド特性, 誘電特性

トライボロジー特性; 摩擦特性, 摩耗特性, 高速下での摩擦・摩耗特性, 応用分野

工業材料; 製造・性能・応用分野についての課題

(大阪工業技術研究所 澤田 吉裕)