

## 走査型振動電極法に関する順解析と逆解析

早瀬 仁則\*, 天谷 賢治\*\*, 青木 繁\*\*\*

### DIRECT AND INVERSE ANALYSIS OF SCANNING VIBRATING ELECTRODE TECHNIQUE

Masanori HAYASE, Kenji AMAYA and Shigeru AOKI

A new effective 3-D boundary element method for analyzing electric field produced by localized corrosions is developed and the accuracy of SVET(Scanning Vibrating Electrode Technique) is improved by inverse analysis. The SVET is a non-destructive technique to evaluate the amount of pitting or intergranular corrosion by measuring the electropotential field near the surface of metal sample submerged in the electrolyte. However, accurate determination of the correct electropotential field is difficult, when the sensor probe approaches the metal surface and disturbs the field by itself. It is, therefore, desirable that these errors are corrected with numerical analysis considering the disturbance of the electrode probe. Because the conventional BEM has difficulties with huge number of elements, a new effective method which is combined with 2-D analysis is developed. Using this method, an inverse problem, in which the exact current density distribution along the metal surface is estimated, is solved. A few numerical examples are presented to demonstrate the practical applicability of the proposed method.

**Key Words:** Inverse Analysis, Boundary Element Method, Scanning Vibrating Electrode Technique, Localized Corrosion, Polarization Curve, Electric Field Analysis

#### 1. 緒 言

各種機械・構造物においては、全面腐食と同様に孔食や粒界腐食等のような局部腐食による損害を受けることが多い。この局部腐食を評価するために、電解溶液中に浸された金属の表面近傍における電流密度分布を測定する走査型振動電極法<sup>(1)</sup>(Scanning Vibrating Electrode Technique: 以後SVETと略する)が使われ始めている。

試料表面から流れ出る電流密度分布を直接測定することは出来ないため、この方法ではFig.1に示すように試料表面から僅かに離れた場所における電位勾配  $\Delta\phi_{SVET}$  から、溶液の電導度を  $\kappa$  とし、オームの法則により次の近似式を用いて電流密度分布  $q_{SVET}$  を測定する。

$$q_{SVET} = \kappa \frac{\Delta\phi_{SVET}}{2a} \quad (1)$$

測定点が試料表面から離れると腐食評価の精度が著しく低下するため、測定点を試料表面に近づけると、測定プローブ自身が周りの電場を乱し式(1)の近似が成立しなくなる<sup>(2)</sup>。このため、現在のところ孔食が進行している位置を見積もることはできるが、局部腐食による電流密度分布を定量的に評価するには精度が不十分であり、改良の必要があると思われる。

まず、測定プローブ自身による電場の乱れを境界要素法等の数値計算によって見積もることが考えられる。しかし、試料や溶液槽寸法と測定対象領域の大きさの比は  $10^5$  以上になるため、通常の境界要素法では膨大な要素分割を必要とし、測定プローブを走査することまで考えると計算時間が膨大となり解析が事実上不可能となる。本研究では、この問題を解決するために効率的な境界要素法を提案する。さらに、測定プローブ自身による電場の乱れ等の誤差を含んだ金属表面近傍の電位差の分布から、この効率的な境界要素法を用いた逆解析により金属試料表面における電流密度分布を推定することを試みる。

#### 2. 境界要素法による順解析の定式化

##### 2.1 基礎方程式

Fig.2に示すように電解溶液の占める領域を  $\Omega$  とする。電解溶液中には電流のわきだしは無いので、溶液の電導度  $\kappa$  が一様とき、この領域  $\Omega$  中の電解溶液の電位  $\phi$  は次式のラプラス方程式を満足する。

$$\kappa \nabla^2 \phi = 0 \quad (2)$$

\* 非会員, 東京工業大学大学院理工学研究科, 〒152 東京都目黒区大岡山 2-12-1, TEL 03-5734-2856  
\*\* 非会員, 東京工業大学工学部機械宇宙学科, 〒152 東京都目黒区大岡山 2-12-1, TEL 03-5734-2856  
\*\*\* 学識会員, 東京工業大学工学部機械宇宙学科, 〒152 東京都目黒区大岡山 2-12-1, TEL 03-5734-2645

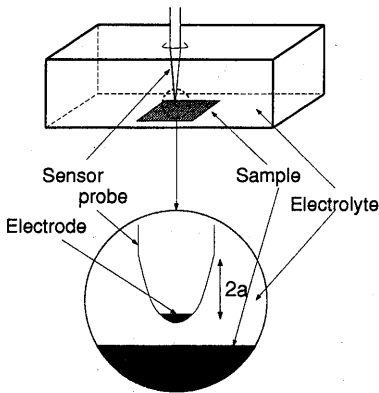


Fig.1 Schematic of SVET

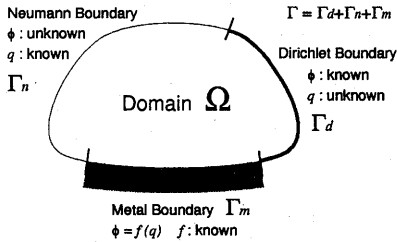


Fig.2 Boundary conditions

電流密度を  $q$  とすると、領域  $\Omega$  は  $\phi$  が指定された境界  $\Gamma_d$  (電極等)、境界を通して流れ出る  $q$  が指定された境界  $\Gamma_n$  (絶縁面で  $q=0$ )、及び金属の境界  $\Gamma_m$  で囲まれるので境界条件は次式となる。

$$\phi = \phi_0 \quad \text{on } \Gamma_d \quad (3)$$

$$q \equiv \kappa \frac{\partial \phi}{\partial n} = q_0 \quad \text{on } \Gamma_n \quad (4)$$

$$\phi = f(q) \quad \text{on } \Gamma_m \quad (5)$$

ここで、 $\phi_0$  および  $q_0$  はそれぞれ指定された電位及び電流密度であり、 $\partial/\partial n$  は外向き法線方向の微分であり、物体表面を通して溶液に流れ込む電流値を正とする。また、 $f(q)$  は分極曲線を表す一般に非線形の関数である。

以上の方程式を解けば電位及び電流密度を求めることが出来る。本研究ではプローブ先端部の電極は高抵抗を介してアンプに接続されているので、絶縁面 ( $q=0$ ) の領域とする。また、観測される交流信号の振幅として振動によるプローブ電極の最下位置と最上位置における電位差をとる。

## 2.2 解析手法

通常の境界要素法の定式化に従えば、式(2)に対応する境界積分方程式は

$$\kappa \phi = \int_{\Gamma} \phi^* q d\Gamma - \int_{\Gamma} q^* \phi d\Gamma \quad (6)$$

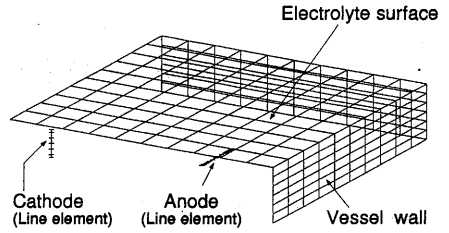


Fig.3 Boundary elements for the 1st stage analysis

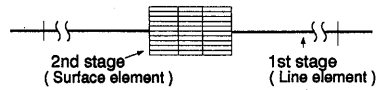


Fig.4 Boundary elements for the 2nd stage analysis

で与えられる。ここで、 $\Gamma = \Gamma_d + \Gamma_n + \Gamma_m$  であり、 $\phi^*$  はラプラス方程式の基本解であり、 $q^* = \partial \phi^* / \partial n$  である。要素内で  $\phi$ 、および  $q$  は一定として離散化し、式(6)は

$$c_i \phi_i + \sum_{j=1}^N h_{ij} \phi_j = \sum_{j=1}^N g_{ij} q_j \quad (7)$$

と書くことができる。ここで、 $x^i$  および  $y^i$  はそれぞれソース点および観測点である。この連立方程式を解くことにより  $\phi$  と  $q$  を求めることができる。しかし、前述のようにSVETの解析を行うためには計算量が膨大となるので解析の階層化を考える。

## 2.3 階層化による詳細解析

注目領域を解析するには、電流わきだし部からの全電流量を把握しなければならない。無限場等の近似を行うと、測定容器の形状を考慮できないため正確な電流を把握する事は出来ない。そこで、第1段階として細長い電流わきだし部を次節で述べる線要素で表し全体をFig.3に示すように要素分割し、測定容器の形状を考慮し、大まかに電場を解析する。ここで、容器壁において要素分割を行っていない部分があるのは対称性を利用しているためである。

第2段階として第1段階で線としていた要素のうちプローブ下部付近をFig.4のように面要素とする。すなわち、式(6)を

$$\begin{aligned} \kappa c_i \phi_i - \int_{\Gamma_{st.2}} \phi^* q d\Gamma + \int_{\Gamma_{st.2}} q^* \phi d\Gamma \\ = \int_{\Gamma_{st.1-st.2}} \phi^* q d\Gamma - \int_{\Gamma_{st.1-st.2}} q^* \phi d\Gamma \end{aligned} \quad (8)$$

と表し、右辺を既知として面要素上の  $\phi$  と  $q$  を求める。ここで、 $\Gamma_{st.1}$  および  $\Gamma_{st.2}$  はFig.3とFig.4に示した第1段階および第2段階における領域である。

第3段階としてプローブの影響を考慮するために、プローブおよびその直下の部分をFig.5のように要素分割し第1および2段階で得られた結果を式(8)と同様に

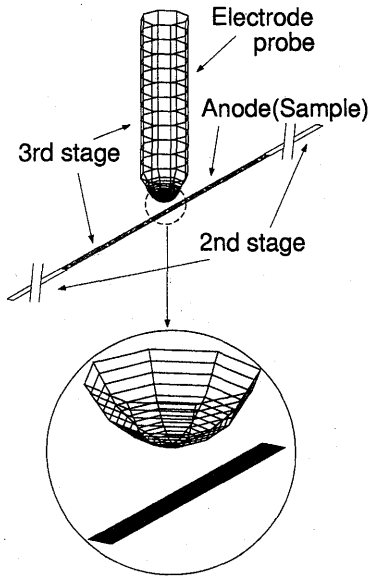


Fig.5 Boundary elements for the 3rd stage analysis

右辺の既知項に含めて解析を行う。このように3段階に分割することで、要素数を著しく減少することができ、また、プローブを走査させる場合には第3段階目の解析のみを繰り返せば良いので、第1および2段階目の結果をそのまま利用でき大幅な計算量の削減が可能となる。

#### 2.4 細長い電流わきだし部に対する近似解析

前報<sup>(3)</sup>において細長い部材を断面が半径  $a$  の円の線状わきだし部として近似する方法を示した。すなわち、式(10)および(11)における  $h_{ij}$  と  $g_{ij}$  を

$$c_i = 1 \quad (9)$$

$$h_{ij} = 0 \quad (10)$$

$$g_{ij} = \int_{l_j} \frac{2\pi a}{4\pi r} dl \quad (11)$$

$$g_{ii} = \int_{\Gamma_i} \frac{1}{4\pi r} d\Gamma \quad (12)$$

と近似した。ただし、 $l$  および  $\Gamma$  はそれぞれ線要素の長さおよび表面である。

本研究では細長い長方形の電流わきだし部を取り扱うため、Fig.6のように電流密度が幅方向に対して大きく分布するので、上記の近似では良い精度が得られなくなる。そこで、次のようにして精度を向上させることを考える。幅  $2c$  の細長い長方形わきだし部を考え、幅方向を  $x$  方向、長手方向を  $y$  方向とする。

まず分極特性を無視できる場合を考える。この場合電流密度分布は次式で与えられる。

$$q(x, \bar{q}) = -\frac{2c\bar{q}}{\pi\sqrt{c^2 - x^2}} \quad (13)$$

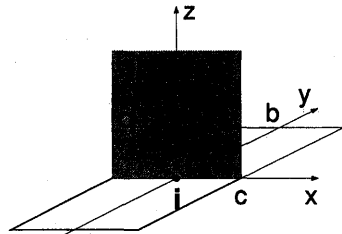


Fig.6 A long rectangle element

ここで、 $\bar{q}$  は電流密度の平均値である。従って、長さ  $2b$  の線要素の成分は式(11)、(12)のかわりに

$$g_{ij} = \int_{l_j} \frac{2c \times 2}{4\pi r} dl \quad (14)$$

$$g_{ii} = \frac{2c \times 2}{\pi^2} \int_0^c \int_0^b \frac{1}{\sqrt{x^2 + y^2}} \frac{1}{\sqrt{c^2 - x^2}} dy dx \quad (15)$$

で与えられる。ここで、 $g_{ij}$  と  $g_{ii}$  において  $2c \times 2$  となっているのは、両面わきだしのためである。しかし、分極特性を考慮した場合や形状によっては式(13)のような解析解を持たない。

次に分極特性を考慮する場合について考える。この場合は式(9)、(10)および(14)はそのまま成立するが、式(13)に相当する解析解が存在しないので、 $x$  方向の電流密度分布を数値計算により求めておく必要がある。そこで、あらかじめ無限場における2次元境界要素解析を行うことによって関数  $\phi(x, \bar{q})$  および  $q(x, \bar{q})$  を数値的に求めておく。この関数は  $\bar{q}$  の非線形の関数となっているので、式(15)の形式の離散化は不可能であるから、式(6)を次式のように書き直す。

$$\begin{aligned} \kappa\phi_i(0, \bar{q}_i) - \int_{\Gamma_i} \phi^* q_i(x_i, \bar{q}_i) dx dy \\ = \int_{\Gamma - \Gamma_i} \phi^* q d\Gamma - \int_{\Gamma - \Gamma_i} q^* \phi d\Gamma \end{aligned} \quad (16)$$

この積分方程式の左辺を一つの関数  $F_i(\bar{q})$  とみなして離散化を行い、非線形連立方程式を解くことにより、各要素からの平均の電流密度を精度良く求めることが出来る。

#### 3. 順解析例

本手法の有効性を確かめるために、以下に示す例題に対して解析を行った。Fig.1に示すように  $100 \times 100 \times 20\text{mm}$  の直方体の実験槽の底に絶縁体に挟まれた幅  $10\mu\text{m}$  の金属箔の試料から電流がわきでるところを走査型振動電極法で測定することを想定し、 $\kappa = 0.1\text{S/m}$  とした。対極に対し試料に  $1500\text{mV}$  の電圧を与え Fig.7 の分極特性を持つ場合について解析した。Fig.3 から Fig.5 のように第1段階を247要素、第2段階を30要素、第3段階を289要素で分割した。比較のために、階層化および線要素を用いない通常の境界要素法による解析も行ったが、この時は715要素となった。

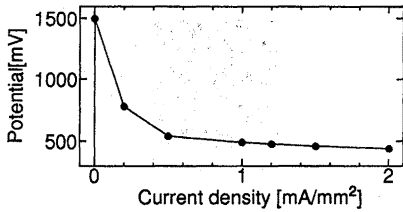


Fig.7 Polarization curve of anode sample

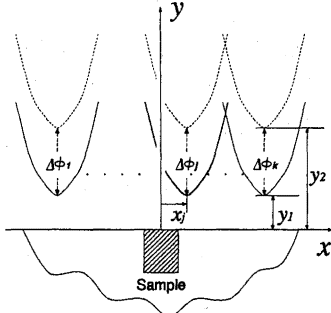


Fig.8 Sensor positions for measuring  $\Delta\phi_{jSVET}$

Fig.8に示すようにプローブを試料表面の上方、 $y_1 = 10\mu\text{m}$  および  $y_2 = 30\mu\text{m}$  で測定プローブを振動させ金属箔の中心から金属箔に対して垂直な  $x$  方向に  $\pm 30\mu\text{m}$  の範囲を、 $5\mu\text{m}$  間隔で  $k = 13$  点測定することを想定した。走査型振動電極法による測定値を想定した結果をFig.9に示す。ここで図中の破線はプローブによる電場の乱れが無い場合の結果である。これらの結果からプローブの存在によって測定値が30%程度過大評価されていることが分かる。また、通常境界要素法の結果(○印)と階層化および線要素を用いた手法(□印)による結果が良く一致していることから、この手法が有効であることがわかる。計算時間は通常境界要素法に対して、階層化および線要素を用いた場合で6分の1であった。

#### 4. 逆解析による電流密度分布の推定

逆解析においては、Fig.2に示すような順解析において与えられていた分極曲線が与えられず試料表面の電位および電流密度が未知となる。

$$\phi, q \text{ unknown} \quad \text{on } \Gamma_m \quad (17)$$

そのかわりに溶液内における電位差が与えられる。

$$\Delta\phi = \Delta\phi_{SVET} \quad \text{at several points in } \Omega \quad (18)$$

ここで、 $\Delta\phi_{SVET}$  は  $\Delta\phi$  の測定値であり測定プローブによる乱れから生じる誤差を含んだものである。この逆問題は式(2)~(4)および(18)から境界  $\Gamma_m$  における電流密度  $q$  を決定する問題となる。

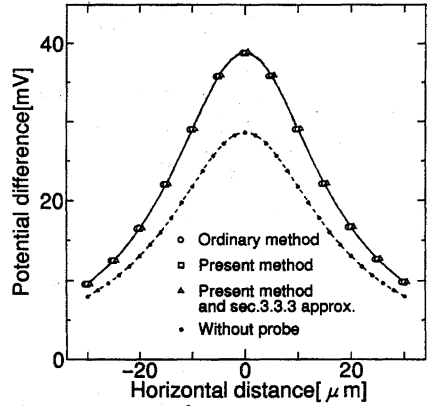


Fig.9 Calculated potential differences

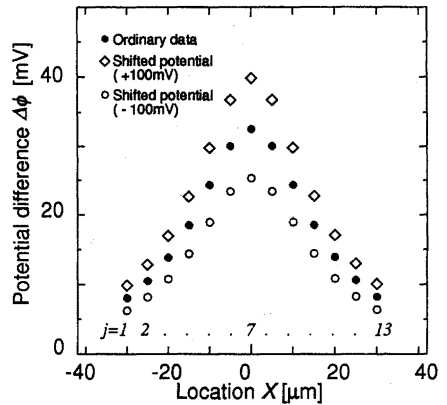


Fig.10 Measurement data  $\Delta\phi_{jSVET}$

#### 4.1 目的関数

この未知境界(試料)上の全ての  $\phi$  および  $q$  を未知パラメータとすると、問題が悪条件となるため激しい振動解が得られることが予想される。そこで、電位  $\phi$  と電流密度  $q$  の関係を表す関数である分極曲線を推定し、この推定した分極曲線を用いて順解析を行い電流密度を求めることを考える<sup>(4)</sup>。

まず、試料の分極曲線を

$$\phi = \alpha \sinh^{-1} q + \beta \quad (19)$$

により近似し、逆解析によってパラメータ  $\alpha$  および  $\beta$  を推定することを試みる。2つのパラメータ  $\alpha$  および  $\beta$  に適当な初期値を代入すると順解析により測定値に対応する  $\Delta\phi_j(\alpha, \beta)$  を求めることが出来る。そこで、次の目的関数  $f(\alpha, \beta)$  の極小化を考える。

$$g(\alpha, \beta) = \sum_{j=1}^k (\Delta\phi_j(\alpha, \beta) - \Delta\phi_{jSVET})^2 \quad (20)$$

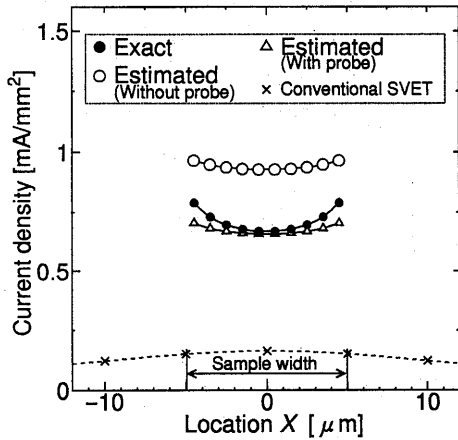


Fig.11 Estimation result

ここで  $\Delta\phi_{SVET}$  は測定値であり  $k$  は測定値の個数である。関数  $g(\alpha, \beta)$  が

$$\left(\frac{\partial g}{\partial \alpha}\right)^2 + \left(\frac{\partial g}{\partial \beta}\right)^2 < \varepsilon \quad (21)$$

を満たすまでパラメータを補正し、繰り返し計算を行う。

極小値が求まれば、次にその時のパラメータを未知境界上の境界条件として順解析を行い、試料表面から流れ出る電流密度分布を推定することが出来る。

#### 4.2 逆解析例

測定値を得るため、 $\alpha = -100$  および  $\beta = 500$  とし分極曲線を式 (19) によって表し(ただし  $mV, mV/mm^2$  を単位とした), 上記の測定を想定した順解析を行なった。測定誤差を模擬するため各測定点における測定プローブ先端の電極部における電位差を3桁に丸め、測定値  $\Delta\phi_{SVET}$  とした。この  $\Delta\phi_{SVET}$  を Fig.10 に示す(●印)。目的関数  $g(\alpha, \beta)$  の極小化に関しては準ニュートン法を用い、収束判定条件は  $\varepsilon = 10^{-8}$  とした。

まず、測定プローブによる乱れを考慮せず、式(20)中の電位差  $\Delta\phi_j(\alpha, \beta)$  を次に示す内点計算によって求める。

$$\Delta\phi_j = \phi_{jLow} - \phi_{jHigh} \quad (22)$$

$$\phi_{jLow} = \frac{1}{\kappa} g_{jLow} q - h_{jLow} \phi \quad (23)$$

$$\phi_{jHigh} = \frac{1}{\kappa} g_{jHigh} q - h_{jHigh} \phi \quad (24)$$

ここで、 $\phi$  および  $q$  は式(7)にの解であり、 $g_{jLow}, h_{jLow}, g_{jHigh}$  および  $h_{jHigh}$  は境界の形状・寸法および測定位置によって決定されるベクトルである。

式(20)の目的関数  $g(\alpha, \beta)$  の極小化を行なった結果、 $\alpha = -515.60, \beta = 983.90$  に収束した。この値を用いて試料表面からの電流密度分布を求め、真の電流密度分布と比較した結果を Fig.11 に示す。○印が本手法によ

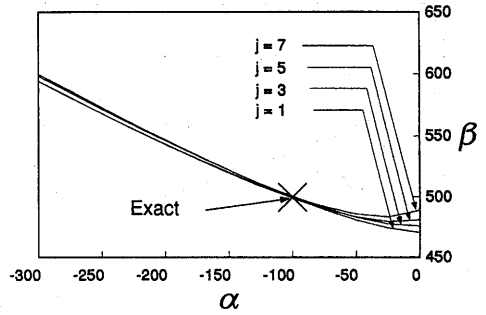


Fig.12 The curves satisfying  $\Delta\phi_j(\alpha, \beta) - \Delta\phi_{jSVET} = 0$

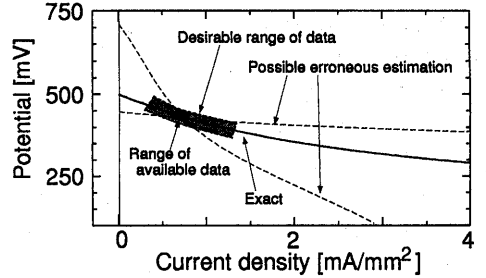


Fig.13 Possible erroneous estimation of polarization curve

る推定値であり●印の真の電流密度分布と比べ電流密度を過大評価し、電流密度分布を平坦に推定していることがわかる。なお、式(1)による従来法の結果を×印で示した。

#### 4.3 測定プローブによる乱れを考慮した逆解析

次に、前節の解析例と同じ問題に対して、内点計算ではなく測定プローブの存在を考慮して  $\Delta\phi(\alpha, \beta)$  を求め、式(20)の目的関数  $g(\alpha, \beta)$  の極小化を行った。 $\alpha = -259.74, \beta = 575.77$  に収束し、この値を用いて順解析を行い、真の電流密度分布と比較した結果を Fig.11 に示す。△印が本手法による推定値であり、電流密度の平均は大略推定出来ていることがわかる。このことは、測定プローブによる電場の乱れから生じる、電流密度を過大評価してしまう問題はほぼ解消されたことを示している。しかし、分布を平坦に推定している。

### 5. 新たな情報の利用

4.3節において、分布を平坦に推定し最大電流密度を小さく評価していることは、実際の粒界での電流密度を評価する上で大きな問題となることが考えられる。そこで、逆解析の精度をさらに高めるために新たな情報を導入することを考える。まず、パラメータ  $\alpha, \beta$  を変化させた場合の  $\Delta\phi(\alpha, \beta)$  の様子を調べてみた。  $j = 1, 3, 5, 7$  番目の測定位置に対して  $\Delta\phi_j(\alpha, \beta) - \Delta\phi_{jSVET} = 0$  を満たす曲線を描いた結果を Fig.12 に示す。各測定位置に対

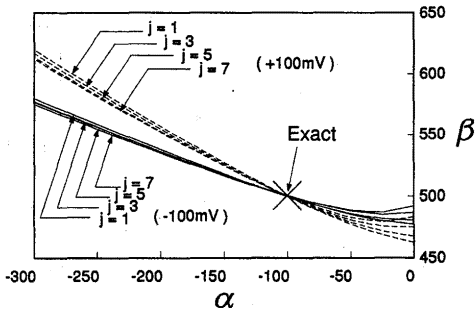


Fig.14 The curves satisfying  $\Delta\phi_{j\pm}(\alpha, \beta) - \Delta\phi_{jSVET\pm} = 0$  する曲線の勾配の差が小さく、 $\alpha$  および  $\beta$  の推定は悪条件の問題であることが分かる。

この原因として、入力として用いたデータは試料からの電流密度の変化幅が小さく Fig.13 に示すように実線の分極曲線の太くなっている部分しかカバーしないため、測定誤差が僅かに含まれれば、破線で示されるような分極曲線を推定しうることが考えられる。Fig.14 中に破線で囲まれた部分に対応するデータも採り入れることが出来れば、分極曲線の推定精度を向上できると考えられる。そこで、ポテンシオスタットによって試料に  $\pm 100\text{mV}$  の電位を与え電流密度分布を変化させたデータを用いて逆解析を行った。

目的関数  $g_{\pm}(\alpha, \beta)$  は式 (20) と同様にして

$$g_{\pm}(\alpha, \beta) = \sum_{j=1}^k (\Delta\phi_{j+}(\alpha, \beta) - \Delta\phi_{jSVET+})^2 + \sum_{j=1}^k (\Delta\phi_{j-}(\alpha, \beta) - \Delta\phi_{jSVET-})^2 \quad (25)$$

とした。 $\Delta\phi_{+}(\alpha, \beta)$  および  $\Delta\phi_{-}(\alpha, \beta)$  はそれぞれ  $+100\text{mV}$  および  $-100\text{mV}$  の電位を与えた場合の計算値であり、 $\Delta\phi_{SVET+}$  および  $\Delta\phi_{SVET-}$  は測定値を表し Fig.10 の◇印および○印で示した。

まず、次式を満たす曲線を計算し、その結果を Fig.14 に示す。

$$\Delta\phi_{j+}(\alpha, \beta) - \Delta\phi_{jSVET+} = 0 \quad (26)$$

or

$$\Delta\phi_{j-}(\alpha, \beta) - \Delta\phi_{jSVET-} = 0 \quad (27)$$

$$(j = 1, 3, 5, 7)$$

電位を加減したことにより曲線の勾配の差が大きくなり、悪条件が緩和されるため、推定精度が向上すると考えられる。次に、式 (25) の目的関数  $g_{\pm}$  の極小化を行った結果、 $\alpha = -98.983$ ,  $\beta = 499.77$  に収束した。真の電流密度分布と比較した結果を Fig.15 に示す。□印が本手法による結果であり、真の電流密度分布と良く一致していることがわかる。

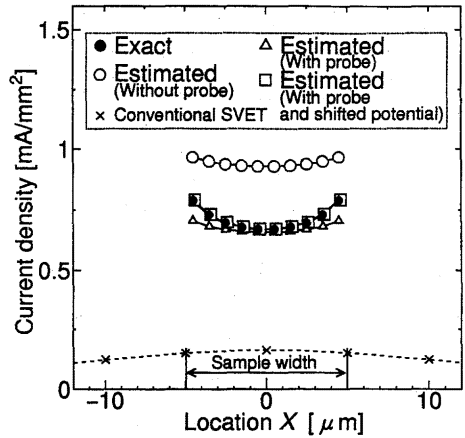


Fig.15 Estimation result by employing new data

## 6. 結 言

走査型振動電極法において生じる誤差を見積もり、試料表面における電流密度分布を推定するために、効率的に電場を解析する手法を開発し、この手法を用いた逆解析を提案した。

新しい線要素を用いて解析を階層化することにより1回当たりの連立方程式の元数を小さくし、大幅に計算時間を短縮した。測定プローブにより測定値が過大評価されることを明らかにし、この誤差を含む測定値から試料表面における電流密度分布を推定する逆解析を行なった。電流密度の平均は大略推定でき過大評価の問題は解決できたが、最大電流密度を小さく評価した。このため、試料に電位を与え、新たにいくつかの異なる電場を測定したデータを用いて逆問題の悪条件を緩和し、真の電流密度分布と良く一致する電流密度分布を得た。

なお、本手法は走査型振動電極法に限らず、種々の測定法に広く応用できると考えられる。

## 参考文献

- (1) 石川雄一, Isaacs, H.S.: アルミニウムに発生したピットの電気化学的挙動について, 防食技術, 33, (1984), pp.147-152.
- (2) Issacs, H.S.: The Effect of Height on the Current Distribution Measured with a Vibrating Electrodes Probe, *J. Electrochem. Soc.*, 138, (1991), pp.722-728.
- (3) 天谷賢治, 青木繁: 細長い部材のガルバニック腐食解析のための効率的境界要素法の開発, 日本機械学会論文集 A, 58, (1992), pp.1234-1238.
- (4) 青木繁, 浦井芳洋: クラスタリングによるガルバニック腐食問題解析, 材料, 40, (1991), pp.619-624.