

論文の内容の要旨

論文題目 マイクロ MHD 効果による、金属腐食に対する磁場効果

氏名 篠原 賢次

Abstract

水溶液中で生じる金属腐食に対する強磁場印加が行われた時、反応に伴って流れる腐食電流と磁場との相互作用による Lorentz 力によって、微視的な電磁流体现象、micro-MHD 効果が生じることが示された。micro-MHD 効果は、反応に伴って熱運動として散逸するエネルギーが磁場との作用によって並進運動に変換された結果生じるものであり、反応界面に攪拌効果による擾乱を与える。反応生成物の体積によって加速される反応においては磁場印加による腐食の抑制が、沖合いからの物質輸送によって反応速度が制限された系では磁場印加による腐食の加速が観察された。また反応界面における電子交換過程が反応を律速する系においては磁場による反応速度変化は見出されなかった。

また、特に反応速度が対流境界層の厚みに非線形に応答する硝酸中における銅の腐食においては、磁場の印加に伴い、反応界面近傍に巨視的かつ動的な溶液流動の秩序が形成されることが見出された。

Key word: MHD, micro-MHD, corrosion, dissipative structure, and nonlinear effects

第 1 章 Introduction

金属腐食に代表される、各種反応プロセスに対する磁場効果は、磁場と人類との非常に古い関係にもかかわらず、詳細な検討が行われていない分野の 1 つである。静磁場によって系に与えられるエネルギーが、熱運動や、化学反応の活性化のエネルギーに比較して僅少であるために平衡論的には磁場が化学反応系に有意な擾乱を与えることは出来ないという常識と、一般的な手段によって人工的に発生することのできる磁場の磁束密度の低さから、反応系に対する磁場印加においては有意な効果が見出されないであろうことがその詳細な検討を阻んできた。

近年、直冷型超伝導マグネットが研究室レベルに普及をはじめた。また磁場が非平衡過程との相互作用によって大きな擾乱を系に与えるのではないかと、との観点から現象の見直しははかられ、様々な分野において磁場による新規な現象が見出されている。本研究においては、旧来よりその存在が不明確であるものとされてきた金属腐食に対する磁場効果に焦点を当て、その電気化学的な反応機構と、非平衡性に着目し定性的な機構の説明を試みた。

第 2 章 強磁場下における、硝酸中での銅の腐食抑制

金属腐食反応の中でも、非常に基本的な反応系の 1 つとして知られる硝酸による銅の溶解を

取り上げ、外部磁場の有無による反応速度変化を検討した結果、外部磁場印加による大幅な腐食抑制が観察された。また磁場中で腐食させた銅は、通常に比較して平滑な腐食面形状を呈した。

硝酸による銅の腐食反応は、反応生成物の体積による自己触媒的な反応加速が内包されており、特に亜硝酸を分解する添加物の混入、及び攪拌による反応生成物の界面からの除去によって激しく抑制される事が知られている。磁場による腐食抑制機構としては、腐食電流と磁場との相互作用によって界面近傍に生じる微視的な電磁流体力学現象、マイクロ MHD 効果による攪拌効果であると推定される。また、腐食面の平滑化は溶液サイドに生じる反応場の揺らぎの成長が攪拌によって阻害されたために生じたと考えられる。

比較のために巨視的な電磁流体力学現象 (MHD 効果) を用いた、磁場中での分極測定によっては、酸化反応、還元反応の両者が外部磁場磁束密度の増加に伴って抑制される事が明らかとなった。これは攪拌による腐食抑制機構に良く一致する。

第3章 拡散律速系の強磁場印加による加速

磁場による腐食反応系への擾乱がマイクロ MHD 効果による攪拌であるならば、拡散律速状態にある反応系は腐食速度の加速を生じることが予想される。プロトンの輸送過程によって律速された状態にある硝酸による銅の腐食と、溶存酸素による鉄の腐食を取り上げた結果、両者ともに外部磁場の磁束密度の増加とともに反応速度が上昇することが見出された。また腐食面の SEM 像からは磁場中で腐食したサンプルでは粒界がより特徴的に腐食しており、溶液サイドに生じる反応場の揺らぎが抑制された結果、金属相中の活性分布が反応速度分布により関与したためであると考えられる。

第4章 硫酸による亜鉛腐食における磁場効果

2章、及び3章で取り扱われた系においては、反応は溶液サイドに生じた不均一性によって律速されており、マイクロ MHD による攪拌が、溶液中の揺らぎの成長を抑えるためにその速度に観測可能な変化が生じた。しかしながら硫酸による亜鉛の腐食のように、反応速度が界面における電子移行と金属結合の脱離によって決定されているような系においては、磁場はその速度に観測可能な擾乱を与えないと考えられる。実験の結果、硫酸中での亜鉛腐食は外部磁場の印加によっては速度変化を生じなかった。

しかしながら界面には反応にともなう電解電流が生じているため Lorentz 力は生じていることが考察される。亜鉛粒子を硫酸溶液中で腐食させた結果、磁場の印加に伴って粒子が運動すること、またその速度変化が理論的な予想と一致することから、この系においても電磁流体力学的な効果は生じていることが明らかとされた。

また亜鉛単結晶を用いた実験からは、腐食面に生じた微視的な構造が見出された。これらは反応場の揺らぎとマイクロ MHD 効果が均衡を保った結果、Lorentz 力による流体運動セルが安定化した結果生じたと考えられる。前章までにおいてはマイクロ MHD 効果は溶液側の不均一性の成長を阻害したが、この系においてはマイクロ MHD 効果が微視的な構造を形成しうることを

示していると考えられる。

第5章 マイクロ MHD 流れによる巨視的運動現象

2章において取り上げられた銅の硝酸中での腐食は、反応を構成する酸化反応と、還元反応の両者の速度が、対流拡散層の厚みに非線形に応答した。このような非線形な関係を介在させた反応速度分布と外部場の相互作用はしばしば巨視的な秩序の形成をもたらす。

墨流しによる流体運動の可視化の結果、電極面に垂直に印加された強磁場中では、硝酸による銅の腐食反応に伴って巨視的かつ動的な秩序が形成されていることが観察された。形成された流れは電極平面状に生じた2つの相反する回転方向を持つ回転領域であり、それらは互いに異なる角速度を持ち、電極中心付近を軸にした公転運動を行った。形成されたパターンは安定であり、一時的な乱れを生じても自動的に定常状態へと復帰し、長期間定常状態が保持された。回転方向が磁場の向きに対して非対称性を示すことから、この運動が磁気力由来のものではなく Lorentz 力によって生じるものであることは明らかである。

第6章 まとめ

金属腐食に対する磁場効果の存在が示され、その機構の1つとしてマイクロ MHD 効果が提唱された。マイクロ MHD 効果は反応に伴う局所的な電解電流と外部磁場の相互作用による Lorentz 力によって生じる微視的な電磁流体现象である。マイクロ MHD 効果は溶液側で反応の進行に伴って成長する不均一性を平滑化することで、反応阻害、反応促進を行うことが可能であり、また非常に均一な金属相上においては微視的な構造を界面に生じさせた。

またマイクロ MHD 効果は反応場の揺らぎと流体力学的な安定性とが、磁場の印加によって生じる Lorentz 力による介在で相互作用しあうことによって生じるものであり、それ自体巨視的な散逸構造をとりうるものが、硝酸中での銅の腐食に伴って生じる巨視的かつ銅的な流体運動秩序の観察によって示された。

本論文において繰り返し述べた通り、マイクロ MHD 効果によって生じる反応系への擾乱は、本来熱として反応に伴って散逸するエネルギーが磁場の介在によって並進運動へと変換されることで生じるものであり、例え永久磁石によって発生するような低い磁束密度においても十分に生じうる現象であると結論される。

また腐食反応系はそれ自体が、強い非平衡状態が長期間安定して持続される。またその反応活性点分布はそれ自体が散逸構造として機能している。腐食反応に代表される不均一界面反応系と磁場との相互作用は、全く新しい動的な秩序形成の発現を生じさせうる、今後とも興味深い検討対象であると考えられる。

付録 A : 冷凍機直冷型超伝導磁石

本研究で主に使用され、新磁気科学の推進力となった液体ヘリウム不要の超伝導マグネットについて簡単に述べた。

付録 B : 小面積、テフロン圧入電極による腐食速度測定

反応に対する実験的な擾乱が少なく、より均一な磁場空間利用が可能である小型の電極を用い、2章における反応速度変化の追試を行い、2章の結果の妥当性を確認した。

付録 C : 回転電極による腐食速度測定

硝酸中での銅の腐食反応の対流境界層厚みに対する依存性を検討する目的で、回転電極を用いた腐食速度測定を行い、硝酸中での銅の腐食速度が外的攪拌に対して非線形に応答することを示した。

付録 D : 磁気力と粘性力を用いた磁化率測定

本研究に付随するかたちで磁気力について考察を行った結果として、磁気力と、流体中を相対的に移動する物体にかかる粘性力とのつりあいに基づいた、流体中に分散した粒子の磁化率測定技術を開発した。不均一磁場中を流れる流体中で、粒子の運動を観察することで、粒子にかかる磁気力を算定し、流体磁化率との相対差より粒子の磁化率を求めた。測定結果は文献値と良く一致した。

また、測定に必要とされる磁場の不均一性を高度に高めるための手段として、微小なポールピースの強磁場中への導入を検討し、最大で $10^6 \text{ T}^2 \text{ m}^{-1}$ オーダーの磁束密度勾配と磁束密度の積を持つ空間を形成することに成功した。