Ⅱ. 腐食の電気化学測定法の基礎 —電気化学ノイズ—

井上博之*

大阪府立大学大学院 工学研究科

II. Fundamental Electrochemical Methods for Corrosion Study — Electrochemical Noise —

Hiroyuki Inoue*

Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University

*責任著者 (Corresponding Author) 〒 599-8531 堺市中区学園町 1-1 (1-1 Gakuen-cho, Naka-ku, Sakai, 599-8531, Japan)
Email: hiro@mtr.osakafu-u.ac.jp

An introductory review on the techniques for measurement and analysis in electrochemical noise is presented. An outline of the electrode system as well as the requirements for the instruments to be used are delivered on the five representative measuring methods. A training experiment for estimating the polarization resistance of a carbon-steel electrode in acid solution is described as a walk-through of the methods of measurement and the analysis.

Key words : current noise, potential noise, general corrosion, localized corrosion, polarization resistance, noise resistance, power spectrum density, corrosion current, A/D converter, aliasing

1. は じ め に

電気化学ノイズ (electrochemical noise, EN) は、電極上で自然に発生する過渡の酸化反応や還元反応によって、電極全体のアノード電流・カソード電流に重畳する微小な振動成分である。また、これらの電流振動によって生じる電極電位の振動も、同じく EN と呼ばれる。

腐食系での EN 測定の目的は、対象が(1)全面腐食系あるいは(2)局部腐食系かで大きく異なる。(1)全面腐食系では、電流ノイズを信号源として、電極の分極抵抗 R_p を推定する。電極の R_p の推定法には、他に直流分極法や電気化学インピーダンス法がある。しかし、これらの電気化学法では、測定の際に、振幅は微小ではあるが、電極に直流あるいは交流の外部電流を印加しなければならない。EN 法での推定では、電極で自然に生起する酸化還元反応の電流を信号源とし、外部電流は印加されない。このため、電極に電気化学的外乱を与えない、真に自然状態での R_p が推定できる。(2)局部腐食系では、準安定局部腐食(萌芽食孔や微小き裂など)の発生頻度やサイズを EN から推定し、対象環境中での電極への安定局部腐食(孔食や応力腐食割れ)の生成のしやすさを推定する。局部腐食系では、準安定局部腐食の生成から再不働態化の間に発生する過渡の局部電流、あるいはこの電流で電極電位が振動して EN が発生する。環境条件が、安定局部腐食が生成する臨界条件に接近するほど、準安定局部腐食の発生頻度やサイズは増加する。このため、EN の発生頻度や個々の振動の電気量を解析することにより、対象環境中での孔食や応力腐食割れの生成のしやすさを評価できる。

本稿では、腐食系での EN の測定法および測定された信号の解析法を概説する。また、EN 測定に対する読者の

理解の助けとするため、全面腐食している電極の R_p を推定する実習例を示す。実習は EN 測定の経験のない研究室学生に担当してもらった。なお、EN の解析法は、紙面の都合上、実習との関連を考慮し、全面腐食系に絞った。局部腐食系の EN の解析法については、本誌の以前の記事¹⁾を参照されたい。

2. 測 定 法

2.1 種類と対象

図1に腐食系での EN 測定法の一覧を示す。(a)定電位電流ノイズおよび(b)定電流電位ノイズの測定は、実験室での基礎研究に使われる。(c)電位ノイズおよび(d)電流ノイズの測定は、局部腐食系に用いられる。いずれも実験室試験および現場での腐食モニタリングの両方に適用例がある。(e)電位ノイズ・電流ノイズの同時測定は、上記の(c)と(d)を組み合わせた方法で、簡易3極法とも呼ばれる。主に実験室あるいは現場での R_p の推定に使われる。

2.2 電圧計・電流計

腐食している電極の EN は、定常の腐食電位や短絡電流の重畳成分として観測される。多くの場合、これら定常の電位や電流の強度は、EN の振幅と比較し大きい。このため、EN の波形を目的の解析に支障のない分解能でサンプリングするには、使用する電圧計や電流計は、ダイナミックレンジが広い(測定分解能の高い;有効桁数が大きい)機種が望ましい。加えて、一般の電気化学測定と同じく、高い入力抵抗(電圧計)や低い電圧降下(電流計)が要求される。ただし、EN の測定では、交流インピーダンス法などとは異なり、測定の対象となる周波数成分は、一般に、1 Hz 以下²⁾の低周波数域に限られる。

図1 腐食の電気化学ノイズ測定法の一覧

WE: 試験極, RE: 参照極, CE: 対極, V: 電圧計, A: 電流計, PS: ポテンシostat, GS: ガルバノstat

このため、サンプリング速度については、高い性能は要求されない。以上より、EN 測定の電圧計および電流計には、高精度のデジタルマルチメータやデジタルエレクトロメータ、デジタルアンメータが適している。これらの装置は、一般に積分型を原理とする A/D 変換器を備えている。積分型の A/D 変換器は、サンプリング周波数の上限は低いが、高い測定分解能が容易に得られる。また、2.7 で述べるとおり、微小信号測定で課題となることが多い、商用電源に起因する誘導ノイズを効果的に除去できる。さらに、これらタイプの電圧計や電流計は、いずれも基本的な電気測定器であるため、高性能かつ信頼性に優れる装置が比較的低価格で入手できる。

2.3 定電位電流ノイズ・定電流電位ノイズ

定電位電流ノイズの測定では、試験極(WE)の電位を制御した条件下で、電解電流に重畳した EN を計測する。定電流電位ノイズの測定では、同じく定電流を印加した条件下で、電極電位の重畳成分を計測する。これらの測定では、ポテンシostat の設定電位やガルバノstat の印加電流のゆらぎが、電極界面のインピーダンスを介して、そのまま測定される電流ノイズ・電位ノイズに加算される。このため、これらの測定法で EN を適切に測定するには、装置の選択を含め、一般に高度な電気化学測定技術が要求される。

2.4 電位ノイズ

局部腐食系での電位ノイズの測定では、準安定局部腐食の生成に伴う過渡の局部電流 $I_L(t)$ によって生じた電極電位の EN を計測する。EN は WE の自然電位の重畳成分であるため、参照極(RE)と電圧計を用いて、WE の電極電位変化を、一定のサンプリング間隔で高精度に測定する。EN 測定では、ノイズ信号の波形や発生頻度、周波数成分に注目することから、RE の電極電位の熱力学的可逆性は必ずしも要求されない。したがって、いわゆる擬参照電極でも適切に測定が行える。ただし、WE の水素電極基準での電極電位は、EN の信号源となる電極上での酸化還元反応を推測する際に有益な情報を与え

てくれる。したがって、センサ形状の制約がなく、かつ高入力抵抗の電圧計が使用できる場合は、一般の電気化学測定と同じく、Ag/AgCl などの熱力学的に可逆な参照電極の使用が望ましい。

測定に使用する電圧計の性能については、腐食の EN 測定に関する ISO 規格²⁾では、入力抵抗が $10^9(1G)\Omega$ 以上、分解能が 1V レンジにおいて $10\mu V$ 以上と規定されている。市販のやや高価な(10 万円前後以上の)デジタルマルチメータの多くは、この仕様を満たしている。ただし、塗膜下の金属腐食などのインピーダンスが特に高い系での測定では、さらに入力抵抗が高い装置(高性能のデジタルエレクトロメータ)が必要となる。

2.5 電流ノイズ

局部腐食系の電流ノイズ測定では、WE 上で発生した準安定局部腐食による過渡の $I_L(t)$ を、対極(CE)との短絡電流の重畳成分から推定する。電流計で測定されるのは、CE 上で生じる、WE での $I_L(t)$ の対反応(I_L がアノード電流の場合はカソード反応)の電流である。対反応の一部は WE 上でも同じく進行する。このため、WE と CE の面積比や極間の溶液抵抗から、両極で生じる対反応の分配比を仮定し、測定した電流ノイズから $I_L(t)$ の波形と強度を推定する。CE の材料は、対反応の電流密度を WE 上と等しくするため、一般に WE と同じものを使用する。また、使用する電流計も、いわゆる無抵抗電流計などの、内部での電圧降下(バードン電圧)が小さい装置が選択される。ISO 規格²⁾では、特殊な電極構成の場合を除き、電圧降下は 1mV 以下、精度は $10^{-9}(1n)A$ 以上と規定されている。

電流ノイズの測定中、WE と CE の電極電位は、両者の材料が同じでも、必ずしも同一とはならない。特に WE と CE が不働態化している場合には、両極のアノード電流密度や界面 pH のわずかな違いによって、極間に比較的大きな電位差が生じる。この電位差を駆動力として WE と CE の間に、長い周期で変動する定常電流が生じる。EN は、この定常電流の重畳成分として観測される。本稿では、電位差がどの程度までならば両電極の電気化学的特性が同一と見なせるかの議論は行わない。ただ、電流計の機種選定の際には、WE-CE 間に一定強度の定常電流が発生することが不可避であることを考慮し、最も高感度のレンジではなく、やや余裕を持ったレンジでの仕様に注目すべきである。

2.6 電位ノイズ・電流ノイズの同時測定

2.4 および 2.5 で述べた電位ノイズと電流ノイズの測定を同時に行う。使用する電極や装置はこれらの節の内容を参照されたい。全面腐食環境での R_p の推定を目的とする測定では、一般に WE と CE には、材料・形状が同じ一組の電極を用いる。RE については 2.4 で述べたとおりであるが、現場での腐食モニタリングでは、センサの構成を単純化するため、RE に WE や CE と同じ材料・寸法の電極を使用している例もある。この場合、 R_p を適切に推定するには、RE 上での腐食反応による EN の影響を考慮した解析が必要となる。詳細は 3 章で述べる。

2.7 アンチエイリアシングフィルタ

連続信号を A/D 変換してデジタルデータ(離散信号)として取り込む場合、一般に、データのサンプリング周波数の半分(ナイキスト周波数)よりも高い周波数の信号成分が、折り返され、低い周波数側に加算されるエイリアシングが生じる。デジタル測定では、このエイリアシングを避けるため、A/D 変換部の前段にナイキスト周波数を越える周波数の信号成分除去するローパスフィルタ(アンチエイリアシングフィルタ)を設置する場合がある。腐食の EN 測定に関する ISO 規格²⁾でも、方法は規定されていないが、エイリアシングを避ける信号処理が必要であることが述べられている。電気化学測定で最も強いエイリアシングを発生させる信号源は、通常、商用電源に由来する誘導ノイズである。幸いにも EN 測定では、2.2 で述べたとおり、積分型の A/D 変換器を持つ測定装置を使用するため、誘導ノイズ影響は実質的には問題とならない。変換器の積分周期を電源周波数(50 あるいは 60 Hz)の倍数とすれば、ローパスフィルタを使用することなく、誘導ノイズ成分が除去された信号を A/D 変換できる。

3. 解析法(分極抵抗の推定)

全面腐食している電極の EN は、電極表面の構造欠陥に沿った突発的溶解(テラスレッジからのバースト溶解)³⁾や酸化剤濃度の溶液温度の局所的な変動⁴⁾などによって発生すると考えられる。自然状態で全面腐食している電極の腐食電流の強度は、電極局所でのアノード電流の電極全体での総和(=カソード電流の総和)となる。電流ノイズも、同じく、上記の機構などで生じた電極の局所でのアノード電流のゆらぎの総和と考えられる。電位ノイズは、この電流ノイズによって生じる電極電位の振動である。

2.6 で述べた(図 1 の(e)に示した)測定系を用いて WE-CE 間の短絡電流およびこれら電極全体の電極電位の時間変化を測定する。測定した短絡電流および電極電位のトレンド成分を除去し、それぞれに重畳している電流ノイズと電位ノイズを抽出する。WE と CE が材料・形状が同じ一組の電極で、かつ RE が EN を発生しないと見なせる電極の場合、任意の周波数 f での電位ノイズおよび電流ノイズのパワースペクトル密度(power spectrum density, PSD)を、それぞれ $\phi_E(f)$ (V / $\sqrt{\text{Hz}}$) および $\phi_i(f)$ (A cm² / $\sqrt{\text{Hz}}$) とすると、WE の電気化学インピーダンス $Z(f)$ ($\Omega \text{ cm}^2$) は次式となる。

$$Z(f) = \phi_E(f) / \phi_i(f) \quad (1)$$

$Z(f)$ の周波数 0 (直流) への外挿値は、直流での電極インピーダンス、すなわち分極抵抗 R_p に相当することから、自然状態での EN の強度と R_p との関係は次式で与えられる⁵⁾。

$$Z(f \rightarrow 0) = R_p = \phi_E(f \rightarrow 0) / \phi_i(f \rightarrow 0) \quad (2)$$

式 2 の $\phi_E(f \rightarrow 0)$ および $\phi_i(f \rightarrow 0)$ は、 ϕ_E あるいは ϕ_i の直流成分であり、測定した電位ノイズおよび電流ノイズを高速フーリエ変換(fast Fourier transform, FFT)して求めた PSD の周波数分布から推定する。PSD の周波数分布は、FFT で求めた $\phi_E(f)$ および $\phi_i(f)$ を f に対してプロットした図となる。図において、 f が 10mHz ないしは 1mHz 未満の低周波数域での $\phi_E(f)$ および $\phi_i(f)$ が、 f にか

かわらず一定の強度と見なせる場合、同部分を直流成分に至るプラトー(平坦域)とし、その平均強度を $\phi_E(f \rightarrow 0)$ および $\phi_i(f \rightarrow 0)$ とする(具体例は 4.3 を参照)。

RE に WE や CE と同じ材質の電極を使用した場合、測定される電位ノイズは、短絡された WE と CE の EN に、RE 自体の EN が加算されたものとなる。RE の表面積が、WE および CE と同一とすると、測定された電位ノイズの PSD は、WE-CE からの EN の $\sqrt{2}$ 倍となる⁶⁾。このため、測定結果の $Z(f \rightarrow 0)$ を $\sqrt{2}$ で除した値が R_p となる。

$$R_p = \phi_E(f \rightarrow 0) / \sqrt{2} \phi_i(f \rightarrow 0) \quad (3)$$

有限な周波数帯域において測定された信号の標準偏差は、同じ信号の PSD を同帯域間にわたって積分した値に等しい。A/D 変換部の前段にローパスフィルタが設置されており、かつカットオフ周波数以下の $\phi_E(f)$ および $\phi_i(f)$ を f について積分した値の単位周波数あたりの平均値が、それぞれ $\phi_E(f \rightarrow 0)$ あるいは $\phi_i(f \rightarrow 0)$ に等しいと確信される場合には、式 2 の $\phi_E(f \rightarrow 0)$ と $\phi_i(f \rightarrow 0)$ は、それぞれ電位ノイズおよび電流ノイズの標準偏差 σ_E および σ_i で置き換えることができる⁶⁾。

$$R_p = \sigma_E / \sigma_i \quad (4)$$

標準偏差は、同じ信号の PSD の周波数分布を FFT で計算する場合と比較し、遥かに少ない計算量で求めることができる。しかし、対象のノイズ信号の周波数分布が計算されないため、 σ_E や σ_i がどの程度の確度で電位ノイズや電流ノイズの直流成分の強度に等しいかを客観的に評価することができない。標準偏差を用いる式 4 の R_p の推定方法は、PC の演算能力が乏しかった時代には、アナログ回路は複雑とはなるものの、デジタル計算を大幅に軽減できるとの観点で極めて有用であった。しかし、PC の演算能力が格段に向上した現在では、少なくとも R_p を推定するとの目的に対しては、周波数解析を前提とした式 2 の方法のほうが、利用範囲が広いと言えよう。

EN 測定は、第 1 章で述べたとおり、電気化学的外乱のない、真に自然状態での電極の R_p を推定できる。その反面、外部電流を印加する電気化学インピーダンス法とは異なり、単独では電極間の溶液抵抗 R_s を測定できない。溶液の伝導度が低い系に EN を適用する際には、 R_s が無視できる水準となるよう、WE と CE の形状や間隔を工夫することが望まれる。あるいは、EN 測定以外の方法で、あらかじめ WE と CE 間の R_s を推定しておく必要がある。なお、EN 測定で得られるインピーダンスの直流成分 $Z(f \rightarrow 0)$ は、 R_p と R_s を単純に足しあわせた値となる⁷⁾。したがって R_s を無視できない系での式 2 の関係は次式となる。

$$R_p = \phi_E(f \rightarrow 0) / \phi_i(f \rightarrow 0) - R_s \quad (5)$$

4. 電気化学ノイズ測定・解析の実習

4.1 はじめに

EN 測定に対する読者の理解の助けとするため、全面腐食している電極の R_p を推定する実習例を示す。実習であるため、使用する電圧計と電流計は、必要な性能を有している中で、比較的安価な(それぞれ、1 台がおおむね 10 万円以内で購入可能な)装置とした。使用の測定レンジでの電流計の電圧降下と精度の仕様は、それぞれ

5 mV 未満と 10 nA であり、2.5 で述べた ISO 規格²⁾の規定をわずかに満たしていないが、本実習の実験条件での測定では差し支えないと考えられる。また、電圧・電流の測定および PC へのデータ保存は、専用のプログラムは使用せず、電圧計・電流計に付属している簡易ソフトを用いた。データ解析も汎用の表計算ソフトで行った。

4.2 方法

試験極(WE)および対極(CE)には、上面に深さ 5 mm の M3 のタップ穴を加工した、直径 10 mm、長さ 40 mm の円筒型の S45C 製の炭素鋼試料を用いた。表面を 120 番で研磨仕上げた後、外径 10 mm のエチレンプロピレンゴム製の丸ワッシャを介して、厚肉の外径 10 mm のアクリル製パイプに寸切りボルトで取り付けた。参照極(RE)には市販の Ag/AgCl 参照電極を用いた。

測定系の概要を図 2 に示す。WE と CE 間の短絡電流および短絡された両電極の電極電位を、それぞれ電流計と電圧計を用いて測定した。電流計と電圧計には、いずれもテクトロニクス社製の DMM4020 型デジタルマルチメータを用いた。両者の測定レンジは、それぞれ直流電流 2 mA および直流電圧 2 V の固定レンジとした。測定速度はいずれも“低速”とした。これらの設定条件での分解能はそれぞれ $0.01\mu\text{A}$ (10 nA) および $10\mu\text{V}$ となる。電流計・電圧計の制御とデータの保存は USB を介して接続した PC で行った。短絡電流および電極電位とも測定間隔は 5 秒(サンプリング周期 0.2 Hz)とした。プログラムには、デジタルマルチメータに付属していた NI SignalExpress™ Tektronix Edition を用いた。データ解析は、すべてマイクロソフト社製の Excel 2016 で行った。

試験溶液には、支持電解質として 0.5 M の Na_2SO_4 を添加した、0.1 M の H_2SO_4 水溶液を用いた。一組のバブラーを用いて、試験中、大気中の気泡を WE と CE に均等に吹き付けた。

図2 実習に使用した電気化学ノイズの測定系

4.3 結果と解析

図3に短絡電流および電極電位の測定結果を示す。測定は溶液への各電極の浸漬直後から3時間行った。図3の結果で、短絡電流と腐食電位のいずれも、トレンド成分が単調に(おおむね時間の一次関数として)変化してい

る。512点の二つの区間を選びデータを解析した。各512点のデータの回帰直線の傾きと切片をExcelのSLOPE関数とINTERCEPT関数を使って計算した。これらの計算値を用いて、測定した短絡電流および電位に含まれるトレンド成分を除去し、重畳している電流ノイズおよび電位ノイズを抽出した。電流ノイズについては、トレンド成分の除去後に、試験片面積の 13.35 cm^2 で割って密度値に換算した。例として図4に、図3の上段に示した短絡電流の区間②の拡大図とトレンド成分除去して抽出した電流ノイズを示す。

高速フーリエ変換(FFT)を用いて電流ノイズと電位ノイズのパワースペクトル密度(PSD)を計算した。計算はExcelに標準で備わっている“分析ツール”の“フーリエ解析”で行った。計算結果は複素数で出力されるため、

図3 試験極と対極間の短絡電流および両電極の電極電位の経時変化

図4 ノイズ信号抽出操作の一例(上段: 図3の区間②の短絡電流, 下段: 上段の図の短絡電流に含まれるトレンド成分を除去して抽出された電流ノイズ, 抽出後の信号データを試験極の表面積で除し電流密度に換算)

図5 図3の区間①および②の短絡電流と電極電位から抽出された電流ノイズと電位ノイズのPSD $\psi_i(f)$, $\psi_E(f)$

IMABS 関数を用いて強度(パワー)に変換した。FFTの結果は前半と後半で対称となるため、計算後の行番号が $N=1, 2, \dots, 512$ とすると 256 番目まで有効であり、各行のデータの周波数 f は下記となる。

$$f(\text{Hz}) = (N-1) / T \text{ (s)} \quad (6)$$

ここで、 T は変換したデータ測定期間であり、本測定では $5 \text{ 秒} \times 512 \text{ 点} = 2560 \text{ 秒}$ となる。IMABS 関数で計算した、各 f での電流ノイズおよび電位ノイズのパワーを T の平方根で除した数値が、同じく各 f での PSD ($\psi_i(f)$ ($\text{A cm}^{-2} / \sqrt{\text{Hz}}$) および $\psi_E(f)$ ($\text{V} / \sqrt{\text{Hz}}$)) である。

図3の区間①および②の短絡電流と電極電位から抽出した、電流ノイズおよび電位ノイズの $\psi_i(f)$ と $\psi_E(f)$ を図5に示す。いずれの結果も、おおむね 2 mHz ($2 \times 10^{-3} \text{ Hz}$) より低い周波数域での PSD は、 f に依存しない一定値と見なせる。本実験では、この周波数分布から、電流ノイズおよび電位ノイズのいずれも、 2 mHz 未満の周波数域を直流成分に至るプラトーと見なした。 2 mHz 未満の(具体的には、 0.391 から 1.95 mHz の9点の) $\psi_i(f)$ と $\psi_E(f)$ の平均値を、それぞれ $\psi_i(f \rightarrow 0)$ および $\psi_E(f \rightarrow 0)$ の値とした。ところで、図5のいずれの結果も 10 mHz ($1 \times 10^{-2} \text{ Hz}$) 以上の周波数域では、 f の増加とともに $\psi_i(f)$ および $\psi_E(f)$ がやや増加する傾向が見られる。本稿の測定では使用のソフトとインターフェース(USB 接続)の組み合わせによる制限から、サンプリング間隔を 5 秒 とした。このため、ナイキスト周波数が 0.1 Hz と低速になったため、EN の比較的高い周波数成分が折り返され、エイリアシングが生じたと推測される。材料と環境の組み合わせによっては、ナイキスト周波数以上の EN 成分の強度が高く、 1 mHz の低周波数域までエイリアシングが及ぶ可能性も否定できない。もしエイリアシングで $\psi_i(f \rightarrow 0)$ や $\psi_E(f \rightarrow 0)$ の適切な推定が困難な場合は、装置やソフトを検討し、サンプリング周波数の増加をはかる必要がある。

表1に図5の結果から求めた区間①と②の $\psi_i(f \rightarrow 0)$ と $\psi_E(f \rightarrow 0)$ ならびにこれらの数値を用いて計算した WE の R_p を示す。 R_p は式2に従って計算した。表1には、計算した R_p に対応する腐食電流 i_{corr} を、分極抵抗法の

表1 図3の区間①および②の電流ノイズおよび電位ノイズの直流成分 $\psi_i(f \rightarrow 0)$, $\psi_E(f \rightarrow 0)$ の推定結果ならびにこれらの値から計算した分極抵抗 R_p および腐食電流 i_{corr}

	$\psi_i(f \rightarrow 0)$ ($\text{A cm}^{-2} / \sqrt{\text{Hz}}$)	$\psi_E(f \rightarrow 0)$ ($\text{V} / \sqrt{\text{Hz}}$)	R_p ($\Omega \text{ cm}^2$)	i_{corr} (mA / cm^2)
区間①	2.72×10^{-6}	4.98×10^{-5}	18.3	0.95
区間②	2.15×10^{-6}	8.87×10^{-5}	41.2	0.42

式⁸⁾(次の式7)を用いて推定した結果もあわせて示した。

$$i_{\text{corr}} = k / R_p \quad (7)$$

式7の比例定数 k の値は 17.4 mV とした。本測定の環境は強酸溶液であるが、試験極と対極に大気的气泡を吹き付けているため、両電極上でのカソード反応は溶存酸素の拡散律速と推測される。そのためカソード反応のターフェル傾き b' は無限大とした。また、アノード反応のターフェル勾配 b は 40.0 mV とした。これらの b' および b から、上述のとおり $k=17.4 \text{ mV}$ とした。 b および b' と k の関係式については本シリーズの解説⁸⁾を参照されたい。

謝辞

4章の実習は大阪府立大学 大学院工学研究科 1 回生の山口晋平君と同 工学域 4 回生の前田貴俊君に担当いただいた。記して感謝の意を表す。

参考文献

- 1) H.Inoue, *Zairyo-to-Kankyo*, **52**, p.444 (2003).
- 2) ISO 17093:2015. Corrosion of metals and alloys — Guidelines for corrosion test by electrochemical noise measurements.
- 3) R.A.Cottis, NATO ASI Ser. E 266, 369 (1994).
- 4) D.A.Eden and A.N.Rothwell, Proc. Corrosion 92, Houston, NACE, Paper No.292 (1992).
- 5) H.Xiao and F.Mansfeld, *J.Electrochem.Soc.*, **141**, p.2332 (1994).
- 6) R.W.Revie (Editor), *Uhlig's Corrosion Handbook, 3rd Edition*, 86. Electrochemical Noise p.1167 (2011).
- 7) U.Bertocci, C.Gabrielli, H.Huet and M.Keddam, *J.Electrochem.Soc.*, **144**, p.31 (1997).
- 8) A.Nishikata, *Zairyo-to-Kankyo*, **66**, p.341 (2017).

(2017 年 12 月 15 日受理)

要 旨

電気化学ノイズの測定法・解析法の基礎を解説する。代表的な5種類の測定法について、電極の組み合わせや計測器に要求される性能を述べる。電気化学ノイズの測定および解析の実例として、酸溶液中で炭素鋼の分極抵抗を推定する実習を示す。

キーワード 電流ノイズ, 電位ノイズ, 全面腐食, 局部腐食, 分極抵抗, ノイズ抵抗, パワースペクトル密度, 腐食電流, A/D変換器, エイリアシング