◇ENA特集◇

連続型電気化学ノイズの解析による腐食速度の推定*

水流 徹**, 柳 沼 基**

** 東京工業大学 大学院理工学研究科 材料工学専攻

Corrosion Rate Estimation Based on Electrochemical Noise Analysis*

Tooru Tsuru ** and Motoki Yaginuma **

** Department of Metallurgy and Ceramics Science, Graduate School of Science and Engineering
Tokyo Institute of Technology

An electrochemical noise analysis to evaluate corrosion rate of mild steel was studied theoretically and experimentally. It was revealed that a signal source involved in an external measurement system and that in corroding electrode were equivalent to calculate impedance of the electrode. Sudden and large fluctuations in potential and/or current were not suitable to estimate the corrosion rate by noise impedance, however, these should be applicable to monitor occurrence of crack propagation of SCC or initiation of pits. Based on theoretical analysis, both the correlation coefficient of potential and current data in time domain and the coherence of those of power spectrum densities in frequency domain are considered as a fundamental index to estimate the corrosion rate from the impedance spectrum. High correlation coefficient in time domain was required, but not enough to judge the reliability of impedance from noise data. The impedance calculated from noise data, that was measured for a mild steel in sodium chloride solutions, coincided well with that measured by AC method, when both the correlation coefficient and the coherence showed high values. Limits of estimation of corrosion rate from the noise impedance and the noise resistance defined by the ratio of standard deviations of potential and current fluctuations are discussed.

Key words : Electrochemical noise, impedance, corrosion rate, noise resistance, correlation coefficient, coherence, power spectral density

1. は じ め に

腐食系あるいは電極系の電気化学ノイズは、測定システムから発生する雑音とは別に、系のゆらぎや突発的な反応の加速・減速に応じて観測される電流や電位の不規則な変動である。この不規則な変動は系における反応の変化に起因するため、変動を解析することによって系の状態を推定できると考えられている。これらの変動の中で、非周期的な変動を解析する試みは岡本ら¹⁾によって始められ、最近では電気化学的ノイズ解析として多くの研究がなされている²⁾⁻⁵⁾。

腐食系において観察されるノイズには、連続的に微小な変動が続く場合や変動がゆっくりと長時間にわたって続くものと、突発的に大きな変動が明確な周期性を持たずに現れるものとがある。後者は孔食またはその萌芽の生成・消滅あるいは応力腐食割れのき裂進展などに対応することが確認されており^{6), 7)}、前者は全面腐食系の情報を反映していると考えられ、それらのデータを解析することによって腐食速度や腐食状況を推定する試みが続けられている。本稿では、前者の連続型ノイズについて解析し、腐食速度を推定する方法を検討する。

連続型ノイズから腐食速度を推定する試みは多くの研究者によって報告されており、一定期間の電位と電流ノイズの振幅を計測しその標準偏差比をノイズ抵抗 R_N と

定義するもの³⁾ や、電位と電流ノイズをフーリエ変換し各周波数でのそれらの比からインピーダンスを求める方法⁵⁾ がよく知られている。しかしながら、ノイズ抵抗についてはノイズの周波数特性に関する検討が不十分であり、インピーダンスについても腐食速度と対応する場合と対応しない場合があることが報告されている^{3), 4)}。著者らはこれまでに、時間領域におけるノイズデータの相関性とインピーダンス演算におけるコヒーレンスの重要性について指摘した^{8), 9)}。本稿では、ノイズ解析によって腐食速度を求める方法およびインピーダンスとの対応を検討するとともに、腐食速度との対応がつかない原因についても検討する。

2. 理論的な検討

2.1 信号源のスペクトルと腐食速度

電気化学ノイズの解析では、測定された電流あるいは電位ノイズの時間的な特性やスペクトルを解析する例が多い。測定されたノイズあるいはそれらから推定された信号源のスペクトルや時間変動は腐食系の変動や突発事象を反映するとしても、必ずしも腐食速度の情報に結びつかない。しかしながら、腐食系のインピーダンスを単純な等価回路特性がによって説明仮定できる範囲では、これまでの交流インピーダンスの測定結果から多くの場合、腐食速度とインピーダンスを対応させることができる¹⁰⁾。それゆえ測定・解析の目的を電気化学ノイズから腐食速度を推定することに絞ると、超低周波数で測定されたインピーダンス Z_{low} は腐食反応抵抗 (分極抵抗) R_{cor} と溶液抵抗 R_{sol} の和であることから、その目的は Z_{low}

* 材料と環境 2003 (東京, 2003 年) で一部発表

** 〒152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1 (2-12-1, O-okayama, Meguro-ku, Tokyo, 152-8552 Japan)

Fig. 1 Schematic diagram of electrode and measurement system.

を推定することに帰着する。すなわち、信号源のスペクトルにかかわらず、系のインピーダンスが求まれば腐食速度を推定できるといえる。

信号源のスペクトルおよび突発事象に関しては、後節で再び検討する。

2.2 内部と外部の信号源

連続型ノイズは、定常的に腐食している電極での反応がゆらぐことによって発生するものである。測定される電位は参照極近傍の試料極の平均的な電位であり、電流は試料極と対極との間を流れる電流で、局所的な反応か試料極全面の平均値であるかは識別できない。

ここで、通常の電気化学的測定とノイズ解析の等価性について検討する。通常の電気化学的測定では、Fig. 1の測定システムの信号源 A から定電位、電位走査あるいは正弦波信号を与え、その応答である電流または電位信号を計測し、解析する。この場合、試料極に含まれる信号源 B で発生する信号は小さく不規則であることから無視または積極的に除去される。一方、ノイズ測定では信号源 A は存在せず、信号源 B から出された信号にตอบสนองする電流および電位が計測されることになる。図から明らかのように、信号源 B は測定者によって制御できない点を除けば信号源 A と等価であり、電気化学的な解析の対象となり得ることがわかる。例えば、電気化学的なインピーダンス測定法として、信号源 A に正弦波を用いるのが通常のインピーダンス測定で、白色雑音を用いるのが FFT 法によるインピーダンス測定である。ノイズ測定では、信号源 B の出力が白色雑音であれば FFT 法による解析が適用可能であることを示している。さらに、B からの信号が周期性を持つ場合や不規則に変動する場合でも、それらは電流または電位の時間領域の変動と周波数領域のスペクトルにそれぞれ反映されるもので、周波数領域でそれらの比であるインピーダンスは信号源の特性によらず変化しない。信号源 B の変動が数 10 mV を超える大きな振幅の場合や試料極を構成する抵抗成分や容量成分そのものが変化する場合には、交流インピーダンス法や分極抵抗法の適用範囲外であることは、信号源が外部 A にある一般の測定と同じである。

以上のことから、信号源が測定対象の電極系内にあっても、外部に信号源がある場合と同等の解析が可能であることが確認された。

Fig. 2 Electric equivalent circuit of electrode and noise measurement system.

2.3 電位と電流ノイズの相互相関

ノイズ解析において、電位と電流のノイズを計測するためには 3 電極法が用いられる。測定の簡便さから同一材質・同一形状の 3 本の電極を利用し、2 本を試料極 (WE 1, WE 2) としてそれらの間の短絡電流 $i_{ob}(t)$ を計測し、残りの 1 本を参照極として電位 $v_{ob}(t)$ を計測する場合が多い (以下では $i_{ob}(t)$, $v_{ob}(t)$ を i_{ob} , v_{ob} と表記する)。参照極には通常の銀/塩化銀電極などを用いることも可能であるが、電位のオフセットが大きくなることなどから一般にはあまり使用されていない。

3 電極法の電気的等価回路を Fig. 2 に示す。試料極と参照極を WE 1, WE 2, RE とし、試料極のインピーダンスを Z_1 と Z_2 , それぞれに含まれる信号源を S_1 , S_2 , S_R とした。電流計が入力インピーダンス 0 (理想的電流計) であるとすれば、WE 1 と WE 2 は短絡され同電位である。また、電圧計の入力インピーダンスが無限大 (理想的電圧計) であれば、参照極を通過する電流は無視できるので、参照極のインピーダンスを考える必要はない。

ここで、それぞれの信号源が活動するときに計測される電流信号 i_{ob} と電位信号 v_{ob} の関係を考えてみる。

(1) S_R と i_{ob} : S_R による変動は v_{ob} には含まれるが、電流が流れないため i_{ob} には影響を与えない。 S_R と i_{ob} は本来無関係である。

(2) $S_R \neq 0$ のとき: S_1 または S_2 が活動する場合には電流 i_{ob} が観測されるが、電位 v_{ob} には S_1 または S_2 による変動信号に S_R による変動信号が重畳するため、 i_{ob} と v_{ob} のデータの時間領域における相関は低下する。すなわち、 v_{ob} には腐食反応を反映しない S_R による偽の信号が含まれるため、正しい腐食速度を推定することはできない。

(3) $S_R = 0$ のとき: S_1 または S_2 の一方が活動している場合には電流と電位は活動している信号源の変動信号を反映し、電流と電位のデータは時間領域で高い相関を示す。両信号源が同時に活動している場合でも電位と電流のデータは時間領域で高い相関を示す。両信号源の変動信号を区別する必要がない場合には、 S_1 と S_2 の合成信号と考えることができる。測定されるインピーダンス Z_m は、 Z_1 と Z_2 がほぼ等しい場合にはそれらの和となる ($Z_m \approx Z_1 + Z_2$) (付録 A-1 参照)。また、 S_1 と S_2 は独立しており相関はないが、測定される電流 i_{ob} と電圧 v_{ob} はともに S_1 と S_2 の合成信号に対する応答であり、これらの間には高い相関が期待できる。

(4) 試料極内での電流: 腐食系では、電極系内で生

じた変動に対する電流は対極 (Fig. 2 では他の試料極) だけでなく変動が起こった電極からも供給される。例えば、 S_1 のみが活動し WE 1 のアノード反応が増加した場合を考える。この電流を補償するカソード電流は、WE 1 と WE 2 が等価で溶液抵抗が無視できればそれぞれの電極から等しく供給されることになり、観測される電流 i_{ob} は WE 1 で起こったアノード反応の電流の 1/2 になる。場合によっては、カソード電流のほとんどが WE 1 から供給され、 S_1 の変動に対応する電流のうち外部の電流が極めて小さくなることも考えられる。このようなケースでも、付録 A-2 に示すように、計算されるインピーダンスは前項 (3) の場合と同様に求められる。ただ、外部回路を流れる電流が小さくなるため、ノイズ信号の大きさや信号間の相関は小さくなると予想される。なお、相関係数の正負は、電流と電位の符号の取り方に依存するため、一意的には決まらない。

以上のことから、電流と電位のノイズデータからインピーダンスを算出するためには、少なくとも両データが時間領域で高い相関を示すものについて解析すべきであり、相関のない、あるいは低いデータを解析しても正しい結果は得られないといえる。なお、解析する周波数が高く容量性の電流成分が増加すると、電流と電位に位相差を生じるために時間領域での相関は低下することから、解析する周波数範囲が低いほど時間領域での相関の程度を見分けやすいといえる。

2.4 周波数領域での相関とコヒーレンス

電気化学計測では、反応のゆらぎによって生じた電気化学ノイズに加えて、測定システムが発生する雑音や周囲からの雑音などの非電気化学ノイズ $n(t)$ (以下では雑音という) が含まれる。 $n(t)$ は電位と電流の両データに含まれるが、電位データに押し付けて考えると、

$$i_{ob} = i(t), \quad v_{ob} = v(t) + n(t)$$

測定される現象 $i(t)$, $v(t)$ が周期的であって雑音 $n(t)$ が自己相関性を持たない白色雑音的なものであれば、周期に従って平均操作を繰り返せば雑音の影響を抑制することができる^{11), 12)}。一方、電気化学ノイズは非周期性であるため、データーセットの単純な平均操作で雑音を軽減することはできない。そこで、計算されたインピーダンスについて雑音の影響を調べることを考える。

前節では時間領域のデータについて電位と電流の相関が必要であることを述べたが、意味のある解析を行うためには、周波数領域の電位と電流についてもそれぞれの周波数で相関が高いことが必要であり、相関が低い場合には雑音の混入などを考える必要がある。電流 $i(t)$ と電位 $v(t)$ のフーリエ変換を $I(\omega)$ と $V(\omega)$ 、それらのパワースペクトル密度を $S_{ii}(\omega) = I(\omega)I^*(\omega)$ 、 $S_{vv}(\omega) = V(\omega)V^*(\omega)$ とすると、2つの信号の周波数領域における相関性は次式のコヒーレンス $\gamma^2(\omega)$ *1 で検討できる^{13), 14)}。

$$\gamma^2(\omega) = \frac{|S_{iv}(\omega)|^2}{S_{ii}(\omega)S_{vv}(\omega)} = \frac{|V^*(\omega)I(\omega)|^2}{V(\omega)V^*(\omega)I(\omega)I^*(\omega)} \quad (1)^{*2}$$

ここで $X^*(\omega)$ は $X(\omega)$ の共役項で $S_{iv}(\omega)$ は電位と電流のクロススペクトル密度である。コヒーレンスは、(1) 信号に雑音が含まれない、(2) 入力と出力 (ここでは $v(t)$ と $i(t)$) の間に線形関係がある、(3) 出力に入力以外の影響

がない場合には $\gamma^2 = 1$ となり、(1)~(3)のいずれかが満たされない場合には $0 < \gamma^2 < 1$ となる。すなわち、コヒーレンスは、出力信号の中での入力信号と線形関係にある成分のパワーの比率を表しており、 $1 - \gamma^2$ は雑音などの入力信号の線形伝播では説明できない成分のパワーに対応する。それ故、電位と電流のスペクトルからインピーダンスを計算したとき、コヒーレンスを同時に求め $\gamma^2 = 1$ に近いデータを使えば、雑音の影響を排除できたことを示しており、 $\gamma^2 \ll 1$ のデータは雑音などの影響が大きいデータからの計算で信頼性が低くなるといえる。

一般に時間領域のデータを FFT 変換すると、高周波数側では解析線の数が増え、振幅と位相のばらつきが大きくなる。データのばらつきをできるだけ抑えるためには、周波数領域のスペクトルについてもアンサンブル平均を求める必要がある。しかしながら、電気化学ノイズ測定では不規則信号の処理を目的としているため、通常のアンサンブル平均処理を行ってもばらつきは収まらない場合が多い。そのため、スペクトルを周波数ごとに分割し平均化するか、後節で述べる処理が必要になる。

電気化学ノイズ解析の目的を腐食速度の推定に限定すれば、低周波数でのインピーダンスは $\lim_{\omega \rightarrow 0} Z(\omega) = R_{cor} + R_{sol}$ となることから、周波数ができるだけ低い領域でのインピーダンスが重要であり、高周波数でのインピーダンスを無視することも一つの方法である。

2.5 時間領域での相関性を高める

電気化学ノイズ測定において、計測された $i_{ob}(t)$ と $v_{ob}(t)$ との相関係数 ρ_{vi} を求めると、計算された相関係数はそれ程高くない場合がある。相関性を低くしている原因の一つに、時間領域のデータがすべての周波数成分を含んだままであり、周波数の高い成分の相関が低いために計算された相関係数が全体として低く見積もられることがあげられる。前節で述べたように、低周波数のインピーダンスに重点をおいた解析を行うことにすれば、計測された時間領域データの低周波数成分のみの相関を計算すればよい。電気的には、測定システムに低域通過 (ローパス) フィルターをかければよいことになる。

デジタルデータで高周波数成分の影響を除く最も簡単な処理法は、移動平均による平滑化処理である。付録 A-3 で示したように、移動平均処理はローパスフィルターとして作用し、単純移動平均でもかなり効果的であることがわかる。波形の変形については、5 点の単純移動平均で、サンプリング周波数の 1/10 の周波数で振幅がほぼ 10% 減少することを考慮に入れておく必要がある。計測されたノイズ波形に高周波数の成分の影響が大きい場合には、移動平均法はその影響を低減するには処理が

*1 $\gamma^2(\omega)$ と $\gamma(\omega)$ のいずれもコヒーレンスまたはコヒーレンシーと呼んでおり、混乱がある。ここでは $\gamma^2(\omega)$ をコヒーレンスと呼ぶことにする。関連関数ともいう。

*2 M 組のデータ系列があるとき、コヒーレンスは厳密にはそれぞれのパワースペクトル密度のアンサンブル平均 $E_M[S_{ii}(\omega)]$ で定義される。

$$\gamma^2(\omega) = \frac{|E_M[S_{iv}(\omega)]|^2}{E_M[S_{ii}(\omega)]E_M[S_{vv}(\omega)]} = \frac{|E_M[V^*(\omega)I(\omega)]|^2}{E_M[|V(\omega)|^2]E_M[|I(\omega)|^2]}$$

$M=1$ のときは常に $\gamma^2=1$ であり計算は無意味である。また、 $i(t)$ と $v(t)$ が完全に無相関であっても、コヒーレンスは $1/M$ となるため、データ系列数 M が少ない場合も注意が必要である。

容易で効果的な方法である。

3. 実験方法

3.1 試料、セルおよび測定系

腐食速度の比較的大きな腐食系として、食塩水中での炭素鋼の腐食について測定した。

試料： 炭素鋼は SM400B で、同一材質の 3 枚の試験片をエポキシ樹脂に埋め込み、それぞれ 0.5 cm² を電極面として露出させた。試料表面はエメリー紙で 600 番まで研磨し、脱脂・洗浄後測定セルにセットした。

溶液および測定セル： 特級試薬と 2 回蒸留水により 0.5 M NaCl 溶液をつくり、pH を HCl 溶液によって調整した。溶液の脱気は行っていない。3 枚の試料極の 1 つを参照極にするとともに、別に挿入した銀／塩化銀電極（参照極のインピーダンスを低減するために市販電極の外部ガラス管をはずしたもの、または銀線を塩化した電極。以下では SSE）による測定も行った。

測定回路： A/D 変換器を介して無抵抗電流計（北斗電工 HM-103）および電圧計（Syrinx SDAI-204）の出力をコンピュータに取り込んだ。サンプリング間隔は 0.1 s または 1 s である。測定系には電気的なフィルター回路は加えていないものと、電流測定系にアクティブフィルター、電位測定系にパッシブフィルターを A/D 変換器の直前に入れたものとで測定を行った*3。ノイズの測定は、腐食電位が安定する浸漬開始数時間後から 1~10 日間の範囲でデータを収集した。

インピーダンス測定： 計測に使用した試料極について、ノイズ測定終了後に交流インピーダンスを測定した。周波数応答解析装置（FRA, NF 回路 S-5720B）とポテンシオスタット（東方技研 2000）による計測で、印加交流電圧 10 mV、周波数範囲は 1 Hz~1 mHz である。

3.2 データの解析方法

ディジタルフィルタリング、サンプリングとウィンドウ(窓)関数： 0.1 s または 1 s の間隔で測定された電流および電位データは、対象とする領域で直流成分を除去し、必要に応じてトレンドを除去した後（付録 A-4 参照）、5~25 点の単純移動平均または 2 次 3 次多項式適合による平滑化¹²⁾を行った。平滑化されたデータまたはそれらからさらに一定の時間間隔（例えば n 個飛ばし）でサンプリングしたデータについて、電流データと電位データの相関係数 ρ_{vi} を計算した*4。

測定されたデータの波形を歪ませないためには、窓関

*3 パッシブフィルターは CR のローパスフィルターで $f_0=10$ Hz、減衰特性 -20 dB/dec、アクティブフィルターは $f_0=10$ Hz の位相直線型のローパスフィルターで減衰特性は -60 dB/dec である。

*4 2 変数 x, y の相関係数 ρ_{xy} は、

$$\rho_{xy} = \frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2} \sqrt{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2}} = \frac{C_{xy}}{\sqrt{\sigma_x^2 \cdot \sigma_y^2}}$$

ここで、

$$C_{xy} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_i y_i - \bar{x} \bar{y}), \quad \sigma_x^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_i^2 - \bar{x}^2), \quad \sigma_y^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (y_i^2 - \bar{y}^2)$$

で、 $\bar{x}$ と $\bar{y}$ はそれぞれの平均値、 C_{xy} は共分散、 σ_x^2 、 σ_y^2 は x と y の分散である。

数としては矩形窓が望ましい。しかしながら、データの始点と終点が一致しない場合などには関係のないスペクトルが現れる場合がある。一般には、ハニング窓やハミング窓が使用されているが、いずれも波形のひずみが大きいため、ここでは矩形窓または矩形窓の両端 $T/10$ の範囲 (T ; データ利用区間) がコサイン関数で減衰する窓を使用した。なお、後者では得られたスペクトルは 1.143 倍する必要がある¹³⁾。

相関係数が高い時間領域について、窓関数をかけた 1024 点または 4096 点のデータに高速フーリエ変換 (FFT) を施し、スペクトルを得た。インピーダンス $Z_{vi}(\omega)$ は次式により計算し、

$$Z_{vi}(\omega) = \frac{V(\omega)}{I(\omega)} = \frac{V(\omega) I^*(\omega)}{I(\omega) I^*(\omega)} \quad (2)$$

コヒーレンスは (1) 式により計算した。

周波数領域での平均化処理： ノイズ信号は周期関数ではないため、時間領域での平均化処理は適さない。一方、FFT によるスペクトルは高周波数側で推定誤差が大きく激しく振動する。さらに、コヒーレンスの計算は平均化処理が前提になっている。ここでは、(1) 周波数分割による平均、(2) 時間データの分割による平均および (3) 時間をずらすことによる複数データ化による処理を試みた。すなわち、(1) 得られたスペクトルを k 個の部分に分割し、それぞれの部分のスペクトルの平均値を用いる方法、または、 k' 個ずつのスペクトルを移動平均する方法、(2) 時間データを重なりを持つ m 組のデータに分割し、 m 組のスペクトルの平均値を求める方法、(3) n 個飛ばし ($0, n, 2n, 3n, \dots$) でデータを採用した場合、中間のデータ ($j, n+j, 2n+j, 3n+j, \dots, j < n$) を使ったスペクトルを数組求め、スペクトルの平均値を計算する。以下の解析では主に (2) の方法を用いた。

4. 実験結果

4.1 ノイズデータ、コヒーレンスとインピーダンス

pH 3.5 の 0.5 M NaCl 溶液中に浸漬 10 日後の 16000 s 間に測定された電位と電流ノイズを Fig. 3 に示した。16000 s の測定期間全体で電位に約 10 mV、電流に約 3 μ A の直流的な変化（トレンド）があるとみなせる。図中の 6000 s から 10200 s の期間のデータについて、直流

Fig. 3 Potential and current noise measured on a mild steel immersed for 10 days in 0.5M NaCl (pH 3.5). Sampling rate; 1s.

Fig. 4 Potential and current noise selected for 4200s from Fig.3. DC component and trend of data were removed. Correlation coefficient in time domain $\rho_{vi} = 0.98$.

Fig. 5 Power spectral density of potential and current noise. 7 sets of 1024 points time domain data were selected from Fig. 4, and they were averaged in frequency domain.

成分とトレンドを除去し (Fig.4), 電位と電流の相関係数を計算すると $\rho_{vi} = -0.98$ となった. 図のデータから, 0~1023, 512~1535, 1024~2047, ..., の互いに重なりを持つ 1024 個のデータセット 7 組を切り出し, FFT によって電位および電流のスペクトルを求めた後, それぞれの周波数で平均化した. Fig. 5 は電位と電流のパワースペクトル密度 S_{vv} , S_{ii} を示したもので, 周波数の増加とともにいずれも減少することがわかる. また, アンチエイリアスフィルターを挿入しない場合には, 測定周波数の高周波数域でスペクトルのばらつきが大きい, カットオフ周波数 10 Hz のローパスフィルターを挿入したことによって Fig. 5 に示したように高周波数でのばらつきはほとんど見られない. (1)および(2)式を用いてコヒーレンスとインピーダンスを求めた結果を Fig. 6 に示す. 1~100 mHz でのコヒーレンスの平均は 0.94 でかなり高く, インピーダンスも測定された範囲でほぼ一定で, その平均値は 1~10 mHz で 1.99, 1~100 mHz で 2.04 $\text{k}\Omega\text{cm}^2$ である.

時間領域の相関係数がやや高い場合でも, コヒーレンスが高くない場合がある. Fig. 7 は, pH 5.3 の溶液に 10 日間浸漬した後に測定されたノイズから計算されたコヒーレンスとインピーダンスを示したもので, 時間領域での相関係数は $\rho_{vi} = 0.61$ である. 図より, 最低の周波数域で高いコヒーレンスを示すものの, 4 mHz 付近から急激に減少する. コヒーレンスの 1~10 mHz の平均値は 0.45,

Fig. 6 Impedance and coherence of noise data shown in Figs. 4 and 5.

Fig. 7 Impedance and coherence of noise data observed on a mild steel immersed in 0.5 M NaCl (pH 5.3). The correlation coefficient of potential and current data in time domain $\rho_{vi} = -0.61$.

Fig. 8 Impedance and coherence of noise data observed on a mild steel immersed in 0.5 M NaCl (pH 5.3). The correlation coefficient of potential and current data in time domain $\rho_{vi} = -0.06$.

1~100 mHz では 0.39 であり, インピーダンスの平均値は 4.23 と 4.89 $\text{k}\Omega\text{cm}^2$ である. さらに, 時間領域の相関係数が $\rho_{vi} = -0.06$ のデータでは, Fig. 8 に示すようにコヒーレンスは極めて小さくほぼ 0 (平均値は 0.027 と 0.004) で, インピーダンスの平均値は 5.70 と 6.01 $\text{k}\Omega\text{cm}^2$ である.

4.2 交流インピーダンスの測定結果

pH 3.5 の 0.5 M NaCl 溶液で Fig. 3 に示したノイズデータの測定直後に行った交流法によるインピーダンスの測定結果を Fig. 9 に示す. インピーダンスは 100 mHz 以上の周波数で低下し, 位相差も 10 mHz 付近から変化しているのがわかる. ほぼ一定のインピーダンスを示す 1~10 mHz での平均値は 1.92 $\text{k}\Omega\text{cm}^2$ となった. また, pH

Fig. 9 Impedance and phase shift of corroding mild steel immersed in 0.5 M NaCl (pH 3.5) for 10 days measured by AC impedance method. AC measurement has done just after the measurement shown in Fig. 3.

5.3 の溶液で Fig. 7 のノイズ測定直後に交流法によって測定したインピーダンスの平均値は 2.35 kΩcm² であった。

5. 考 察

5.1 インピーダンスと腐食速度

前節の結果から、電気化学ノイズ解析から求めたインピーダンスは、相関係数とコヒーレンスがともに高い場合には交流インピーダンス法による測定値と極めてよい一致を示すが、コヒーレンスが低い場合には異なった値になることが確認された。

しかしながら、Fig. 6 と Fig. 9 を比較するとインピーダンスの周波数依存性が異なっていることがわかる。Fig. 6 で 100 mHz 以上のコヒーレンスが大幅に低下していることから、ノイズ測定の結果から計算されたインピーダンスに対する信頼性は高いと考えられ、アンチエイリアスフィルターおよび移動平均処理による影響が考えられる。この点については、カットオフ周波数を変えた実験などによって今後確認する必要がある。

5.2 時間領域での相関係数

本法に示した以外の実験で、時間領域での相関係数が比較的高いにもかかわらず、コヒーレンスが小さいケースがいくつか見られた。これについては、以下の原因が考えられる。

(1) 計測値に大きなトレンドが含まれる場合：トレンドは計算対象時間内にそれよりも長い周期の変動が含まれる場合で、ノイズ成分よりも電位と電流のトレンドが大きい場合には、ノイズ成分とは関係なく一般に相関係数は高くなる。

(2) 外来の大きな雑音：本来のノイズは無相関であっても、いくつかの大きな外来雑音の信号によるデータが含まれると、見かけ上の相関係数は高くなる場合がある。

なお、電位と電流の間に本来高い相関がある場合でも、位相差が大きなデータでは時間領域の相関係数は低くなる。

5.3 ノイズ抵抗 R_N に関する考察

Fig. 2 において、信号源 S_1 , S_2 からの信号 e_1 , e_2 が熱雑音と同様に波形の振幅・位相ともに不規則であり、振

幅の瞬時値の頻度分布がガウス分布（正規分布）に従うガウス雑音（白色雑音）であるとき、その波形は平均値 u_m と振幅の標準偏差 σ_e によって特徴づけられる。信号の直流分を除去すると平均値 0 で振幅の標準偏差 σ_e の信号で表される。さらに、雑音信号 $x(t)$ の分散 σ_e^2 と信号のパワースペクトル密度 $S_{xx}(\omega)$ との関係は次式で表される¹⁵⁾。

$$\sigma_x^2 = \int_0^\infty S_{xx}(\omega) d\omega \quad (3)$$

この白色雑音を信号源とする信号により電流と電位ノイズ i_{ob} と v_{ob} が観測されたとき、それぞれの振幅の標準偏差は $k_i\sigma_e$ と $k_v\sigma_e$ で表され、システムの線形性が成立する範囲では i_{ob} と v_{ob} のフーリエ変換であるスペクトル $I(\omega)$ と $V(\omega)$ （またはそのパワースペクトル密度 $S_{ii}(\omega)$ と $S_{vv}(\omega)$ ）は周波数によらず一定の振幅 $k_i'\sigma_e$ と $k_v'\sigma_e$ である^{*5)}。ノイズ抵抗 R_N は次式で定義されるため、

$$R_N = \frac{\sigma_v}{\sigma_i} = \left(\frac{\int_0^\infty S_{vv}(\omega) d\omega}{\int_0^\infty S_{ii}(\omega) d\omega} \right)^{\frac{1}{2}} = \frac{k_v'\sigma_e}{k_i'\sigma_e} \quad (4)$$

信号源が白色雑音で電流と電位のスペクトル密度が周波数依存しない場合には、 $I(\omega)$ と $V(\omega)$ の振幅 $k_i'\sigma_e$ と $k_v'\sigma_e$ の比からインピーダンスを求めることと、時間領域の電流と電位ノイズの振幅の標準偏差の比からノイズ抵抗 $R_N = \sigma_v / \sigma_i = k_v\sigma_e / k_i\sigma_e$ を求めることは等価である^{*5)}。

一方、腐食系で実際に観測される電流と電位ノイズのスペクトルは、Fig. 5 に見られるように周波数に反比例して振幅が減少する、いわゆる $1/f$ ノイズの場合が多い。 $1/f$ ノイズの振幅あるいはその標準偏差はパワーの大きな低周波数の成分の影響が大きくなるはずで、この場合のノイズ抵抗 R_N は周波数依存性が無視されており、 $Z(\omega) = V(\omega) / I(\omega)$ で求められるインピーダンスと等価ではない。さらに、測定している周波数範囲が高い場合には、電気二重層 C_{dl} の効果によって周波数の高い領域で電流の振幅が増加するため、周波数による振幅の変化を無視した時間領域での振幅の標準偏差から求めたノイズ抵抗は誤差が大きくなる。

信号源の白色雑音はランダム（自己相関関数が $\tau=0$ でのみ値を持ち、 $\tau \neq 0$ では 0）であっても、その応答である電流と電位ノイズの間には時間領域で高い相関係数を持つはずであり、本報で述べた方法では信号源の種類には依存しない解析が可能である。

5.4 信号源のスペクトルと腐食系のインピーダンス

理論的な検討でも述べたように、測定されたノイズおよびそのスペクトルは腐食系のゆらぎや突発事象の特性を時間および周波数領域で反映している。信号源を $e_j(t)$ としたとき、系の伝達関数 $h(t)$ がわかっているれば応答関数である i_{ob} または v_{ob} とのデコンボリューションによって $e_j(t)$ が計算できる。または、それぞれのフーリエ変換が求められていれば、 $I(\omega) / H(\omega)$ または $V(\omega) / H(\omega)$ によって $E_j(\omega)$ が計算され、その逆フーリエ変換によって

*5) k_i , k_i' と k_v , k_v' は信号源の信号（白色雑音）を電流と電位に換算するシステム関数で、それぞれ電流と電位の次元を持つ。また、 k と k' はそれぞれ被測定系の真のシステム関数と見かけ（実測された）システム関数である。

$e_j(t)$ が求まる¹²⁾.

信号源の特性 ($e_j(t)$ または $E_j(\omega)$) と測定されている現象との対応がつけば、信号源の特性から現象のより詳細な検討が可能になる。例えば、腐食におけるアノード溶解の非定常性、不働態皮膜や腐食生成物皮膜の崩壊と修復過程、局部腐食の発生率や発生・死滅過程などの特徴を記述できることになる。一方、腐食系のインピーダンスは電流と電位の線形性が成り立つ範囲内での系の特性を表現したもので、例示した局部腐食の発生・死滅や非定常性を記述するには不十分な場合がある。

5.5 突発型ノイズと腐食速度

突発型ノイズは電流または電位が不規則・不連続に大きく振動する現象で、孔食電位測定で孔食電位より低い電位で観察される電流振動がその典型である。突発型ノイズでは、多くの場合に電流または電位の個々の振動がそれぞれ独立した事象と対応関係を持っており、孔食萌芽の発生・死滅や応力腐食割れ (SCC) の割れ伝播などの事象と対応付けられている^{6), 7)}。しかしながら、著者らは突発型ノイズから腐食速度を推定することはかなり難しいと考えている。

多くの突発型ノイズでは、電位振動が数 10 mV を超え、電流-電位関係の線形性が保証されない。腐食系のインピーダンスあるいは分極抵抗は、電流-電位の非線形性を無視できる微小な変化に対して定義されていることから、大きな電位振動を解析の対象にすることはできない。また、多くの突発型ノイズは電極面の大部分が不働態化した状態で、ごく一部での局所的な反応の急変に対応している。このような系でのファラデーインピーダンス Z_F は不働態面の抵抗 R_{pas} と事象が生じた局所面の抵抗 R_{loc} の並列和となり、 $R_{pas} \gg R_{loc}$ から $Z_F \approx R_{loc}$ とみなせるが、その部分の面積が評価できないことから具体的な腐食速度に換算することは難しい。さらに、突発型ノイズの電流信号を積分するとその事象によって生じたアノード過程の電気量を見積もることができる。ただ、この場合でも同一電極内で流れるカソード電流を見積もることができなければ、かなり精度の低い推定になる。

現在のところ、突発型ノイズについては井上らが提案するように突発的な事象発生のモニタリング (発生頻度、回数など) に使うのが最適であろう⁶⁾。

5.6 連続型ノイズ解析の適用範囲

本報で述べた解析法は、腐食速度がそれほど大きくない全面腐食系の測定に向いているといえる。すなわち、孔食や SCC の割れ進展などでは前項に述べたように突発型ノイズが主となり本報で述べた方法では腐食速度は求まらない。一方、腐食速度が大きい系においては、系のインピーダンスが小さいため同じ振幅の電流振動であっても現れる電位の振幅は腐食速度に反比例して小さくなる。さらに、大きな腐食速度の系では、個々のゆらぎを起こす現象の振幅が腐食電流に比べ相対的に小さくなること、現象がほぼ連続的に起こり個々の事象の区別がつきにくくなることなどから、測定されるノイズ自体が小さく小さくなるといえる。

腐食速度の小さい方の限界は電流および電位ノイズの測定限界に依存するため、実験室レベルではかなり小

な腐食速度まで可能であろう。フィールドでの測定では非電気化学的雑音との相対的な比で決まるが、交流インピーダンス法に比較して入力信号波形が決まらないだけに外来雑音の除去が難しく、求めうる腐食速度の最小値は大きくなると予想される。

具体的な適用範囲については今後の実験が必要であるが、測定システムが単純で受動的な計測であることから、今後、腐食モニタリングの手法として発展するものと期待される。

6. おわりに

腐食測定に現れる連続型の電気化学ノイズについて、腐食速度のモニタリング手法の観点からその解析法を検討した。腐食系の電流と電位のノイズを同一材質の 2 電極または 3 電極法で測定する場合について、試料極で発生する電気化学的ノイズによって腐食速度を推定できることを示した。ノイズの信号源が試料極にある場合には、測定された電流と電位ノイズの時間領域波形の相関係数が高くなること、フーリエ変換した電流と電位のスペクトルからインピーダンスを計算する場合にも両スペクトルのコヒーレンス (関連度関数) を求め、コヒーレンスが高い領域のデータを採用すること、できるだけ低い周波数でのインピーダンスから腐食速度を計算することによって、より信頼性の高い推定が可能になることを示した。

著者らは、交流インピーダンス法では測定が困難である 0.1 mHz 以下の周波数でのインピーダンスを求めること、非常に小さな腐食速度を測定すること、簡便な装置で大気腐食などのモニタリングに適用することなどを今後予定している。

参考文献

- 1) G.Okamoto, T.Sugita, S.Nishiyama and K.Tachibana, *Boshoku-Gijyutsu* (Presentltry *Zairyo-to-Kankyo*), **32**, 439, 445 (1974).
- 2) K.Hladky and J. L. Dawson, *Corros. Sci.*, **21**, 317 (1981), **22**, 231 (1982).
- 3) F. Mansfeld, Z.Sun, E.Speckert and C.H.Hsu, *CORROSION/2000*, Paper No.418 (2000).
- 4) A.Aballe, A.Bautista, U.Bertocci and F.Huet, *CORROSION/2000*, Paper No.424 (2000).
- 5) U.Bertocci, C.Gabrielli, F.Huet and M.Keddam, *J.Electrochem.Soc.*, **144**, 31 (1997), U.Bertocci, C.Gabrielli, F.Huet, M.Keddam and P.Rousseau, *J.Electrochem.Soc.*, **144**, 37 (1997).
- 6) H.Inoue and N.Oonaka, *Zairyo-to-Kankyo*, **49**, 99 (2000).
- 7) Y.Tsuchiya and N.Saito, *Zairyo-to-Kankyo*, **50**, 323 (2001).
- 8) T.Tsuru, *Proc. 135th Symposium*, p.9, JSCE (2001).
- 9) M.Yaginuma, A.Nishikata and T.Tsuru, *Proc. 48th Jpn. Conf. Materials and Environments*, p.243, JSCE (2001).
- 10) T.Tsuru, *JIM Seminar on Theory and Practice for Corrosion Control*, p.9, *Jpn.Inst.Met.* (1988).
- 11) M.Ito, S.Usui, K.Ito and K.Mita, "Seitai Singou Syori no Kiso", Ohm Co. (1985).
- 12) S.Minami, "Kagaku Keisoku no tameno Hakeideta Syori", p.90, p.122, CQ Press (1986).
- 13) M.Hino, "Spekutoru Kaiseki", p.201, Asakura Syoten (1977).
- 14) J.S.Bendat and A.G.Piersol, "Statistical Analysis on Random Data", (Translated by H.Tokumaru et al), Baifu-kan (1982).
- 15) H.Kanai, "Oto Shindou no Supekutoru Kaiseki", p.261, Corona Co. (2001).
- 16) H.Tokumaru, T.Soeda, T.Nakamizo and K.Akizuki, "Randamu Deta Syori no Riron to Ouyo", Baifu-kan (1992).

付 録

A-1 独立した信号源と重ね合わせの定理

信号源 S_1 および S_2 が独立にあるいは同時に作動する場合を考える。Fig. 2 において、信号源 S_k を電圧源とみなし i_{ob} の向きに起電力 e_k であるとし、 $S_R=0$ とする。

まず、 S_1 のみが作動する場合、 $e_2=0$ で $v_{ob}=i_{ob}Z_1-e_1=-i_{ob}Z_2$ となり、 $v_{ob}/i_{ob}=Z_2$ となる。同様に、 S_2 のみが作動する場合には、 $e_1=0$ で $v_{ob}=i_{ob}Z_1=e_2-i_{ob}Z_2$ となり、 $v_{ob}/i_{ob}=Z_1$ となる。

S_1 と S_2 が同時に作動する場合には、 S_2 がいない場合の電流と電圧を i_{ob1} , v_{ob1} とすれば $v_{ob1}=i_{ob1}Z_2$ となり、 S_1 がいない場合には $v_{ob2}=i_{ob2}Z_1$ となる。重ね合わせの定理より、 $v_{ob}=v_{ob1}+v_{ob2}$, $i_{ob}=i_{ob1}+i_{ob2}$ である。ここで、WE 1 と WE 2 が同一材質の電極であることから、 $Z_1=Z_2=Z_m$ とみなせる場合には、

$$v_{ob}=v_{ob1}+v_{ob2}=i_{ob1}Z_2+i_{ob2}Z_1=2i_{ob}Z_m, \frac{v_{ob}}{i_{ob}}=2Z_m \approx (Z_1+Z_2) \quad (A-1)$$

A-2 一部の電流が外部回路を流れない場合

信号源 S_1 によって WE 1 のアノード電流が増加したとき、WE 2 によるカソード電流と同時に、WE 1 においてもカソード反応が起こりアノード電流の一部を補償（消費）することが考えられる。すなわち、Fig. A1(a) に示されるように信号源 S_1 によって i_{11} の電流が生じ、その一部は WE 1 内部で i_{10} として消費され、残りの電流が外部電流 i_{ob} となり WE 2 を流れる。 $Z_{10} \gg Z_2$ のとき $i_{11}=i_{ob}(1+Z_2/Z_{10}) \approx i_{ob}$ となり内部電流は小さくなり、 $Z_{10} \ll Z_2$ のとき $i_{11} \gg i_{ob}$ となり外部電流は小さくなる。Fig. A1(a) は (b) に書き換えることもできる。いずれにしても、観測される電位と電流の比は $v_{ob}/i_{ob}=Z_2$ となり、WE 1 での電流の消費の大小にかかわらず、計算されるインピーダンスはもう一つの電極 WE 2 のインピーダンスであることがわかる。また、 S_1 と S_2 が独立に同時に作動し、それぞれが一部の電流しか外部回路を流れない場合でも、A-1 の解析が適用できる。

A-3 移動平均のフィルター特性

入出力データを x , y として平均化の数を 5 点の単純平均にした場合、データ列を $(x_{k-2}, x_{k-1}, x_k, x_{k+1}, x_{k+2})$ とすれば、移動平均 y_k は

$$y_k = (x_{k-2} + x_{k-1} + x_k + x_{k+1} + x_{k+2})/5 \quad (A-2)$$

Fig. A1 Equivalent circuit for noise measurement system where a part of noise current originated by S_1 was consumed by the same electrode (a) and rearranged circuit (b).

Fig. A2 Low pass filtering characteristics of moving-average. N in the figure indicates number of data for averaging.

で表される。 x_k と y_k の Z 変換を $X(z)$, $Y(z)$ とすると、

$$Y(z) = \{(Z^{-2} + Z^{-1} + 1 + Z^{+1} + Z^{+2})X(z)\}/5 \quad (A-3)$$

伝達関数 $H(z)$ は

$$H(z) = Y(z)/X(z) = (Z^{-2} + Z^{-1} + 1 + Z^{+1} + Z^{+2})/5 \quad (A-4)$$

$H(z)$ の周波数特性は、 $z = e^{j\omega\Delta t}$ とおくと ($j = \sqrt{-1}$)

$$H(e^{j\omega\Delta t}) = (e^{-j2\omega\Delta t} + e^{-j\omega\Delta t} + 1 + e^{j\omega\Delta t} + e^{j2\omega\Delta t})/5$$

$$H(e^{j\omega\Delta t}) = \{1 + 2\cos(\omega\Delta t) + 2\cos(2\omega\Delta t)\}/5 \quad (A-5)$$

で表される。測定周期を 1 s として横軸を周波数でとるとその周波数特性は Fig. A2 の実線となり、低周波数では $H=1$ 、周波数が高くなると減衰する低域通過特性を示すことがわかる。図中の破線は平均化点数を 3 点および 11 点にしたもので、点数が多いほど高域の遮断特性がよくなる。移動平均では、前後の各点に重み付けをした処理も行われている。

A-4 直流成分とトレンドの除去¹⁶⁾

測定データ $u(t)$ に含まれる直流成分は、対象とする区間 T の全データの平均値 u_m を各データから差し引くことで除去される。 $x(t) = u(t) - u_m$

トレンドの除去には平均勾配法と最小二乗法が知られている。平均勾配法では、トレンドが除去されたデータ $x(t)$ は次式となる。

$$x(t) = u(t) - u_m - \alpha_u(t - T/2) \quad (A-6)$$

ここで、 α_u は $u(t)$ の t についての平均勾配であり、直流成分が除去されたデータでは $u_m=0$ である。離散データでは、 α_u は次式で計算される。

$$\alpha_u = \frac{1}{\Delta M(N-M)} \left\{ \sum_{n=M-N}^N u_n - \sum_{n=1}^M u_n \right\} \quad (A-7)$$

$n=1, 2, 3, \dots, N$ で、 Δ はサンプリング間隔で $T=N\Delta$, M は $N/3$ またはそれより小さく最も近い整数である。最小二乗法ではトレンドを多項式であらわせるため、より正確な除去が可能であるが計算が複雑になり、低周波数のスペクトルに影響を与える場合がある。トレンドが $a_0 + a_1t$ の直線で表せる場合の係数 a_0 , a_1 は次式で求められる。

$$a_0 = \left\{ 2(2N+1) \sum_{n=0}^{N-1} u_n - 6 \sum_{n=0}^{N-1} nu_n \right\} / \{N(N-1)\},$$

$$a_1 = \left\{ 12 \sum_{n=0}^{N-1} nu_n - 6(N+1) \sum_{n=0}^{N-1} u_n \right\} / \{\Delta \cdot N(N-1)(N+1)\} \quad (A-8)$$