

## 統計的検定を用いた腐食促進試験の評価に関する一実験

中村 敬\*, 森 大樹\*, 丸林良嗣\*\*

### Comparative Evaluation between Accelerated Corrosion Tests Based on Statistical Significance of Correlations

Kei NAKAMURA, Daiki MORI and Ryoji MARUBAYASHI

Three typical accelerated corrosion tests were comparatively evaluated with statistical tests for correlations: the three typical accelerated corrosion tests were a salt spray test and two kinds of cyclic corrosion tests. As an indicator for measuring corrosion progression, impedance was measured by an AC impedance method before and after the accelerated corrosion tests, and correlation coefficients were calculated between the impedances before/after the corrosion tests and the time lapse. As a result, it was found that each of the three corrosion tests can be individually evaluated, based on the significant probability for the difference between an experimentally obtained correlation coefficient and no correlation. Next, a pair of corrosion-tests can be relatively evaluated, based on the significant probability for the difference between a pair of correlation coefficients experimentally obtained.

Keywords: Accelerated Corrosion Test, Salt Spray Test, Cyclic Corrosion Test, AC Impedance Method, Statistical Test

#### 1. はじめに

屋外構造物の表面を腐食環境から遮断する方法には、塗装、めっき、金属溶射などがあり、その中でも、塗装は安価で防食性が高いことから広く使用されている。塗装の防食性の評価は、実環境で行う屋外暴露試験が望ましいが、塗膜の劣化に長い期間を要する上に、天候の影響を大きく受ける問題がある。そこで、より短い期間で評価でき、再現性に優れた試験方法として、腐食促進試験が用いられている。腐食促進試験は、使用する噴霧液の種類や濃度、サイクル条件などの違いにより腐食挙動が変化するため、様々な試験条件が規定されている<sup>1)</sup>。代表的な腐食促進試験に、塩水を連続で噴霧する塩水噴霧試験 (Salt Spray Test :

SST) や塩水噴霧・乾燥・湿潤のサイクルを繰り返す複合サイクル試験 (Cyclic Corrosion Test : CCT) がある。

腐食促進試験において塗膜劣化を評価する手法として、目視による外観検査が一般的であるが、評価者によって結果がばらつくことから、画像処理を用いた手法<sup>2)</sup>や電気化学的手法<sup>3,4)</sup>が提案されている。電気化学的手法の一つである交流インピーダンス法は、目視では確認できない微小な欠陥部から発生する腐食を評価できるため、塗膜劣化を早期に検知することができる<sup>5)</sup>。しかし、交流インピーダンス法により腐食促進試験を評価する場合、インピーダンスは客観的に測定されていても、その変化量は主観的に評価されているのが実情であり<sup>6)</sup>、これを客観的に評価する手法が求められる。

本研究では、交流インピーダンス法において主

\* ものづくり研究課

\*\* エネルギー技術研究課

表 1 腐食促進試験の試験条件

試験名	試験条件						
SST (30日連続)	塩水噴霧 35 °C 95 %RH						
CCTA (90サイクル/30日)	塩水噴霧 35 °C 99 %RH 2 h	⇒	乾燥 60 °C 25 %RH 4 h	⇒	湿潤 40 °C 99 %RH 2 h		
CCTD (120サイクル/30日)	塩水噴霧 30 °C 99 %RH 0.5 h	⇒	湿潤 30 °C 95 %RH 1.5 h	⇒	熱風乾燥 50 °C 2 h	⇒	温風乾燥 30 °C 2 h

観的に行われていた腐食促進試験の評価に対して、統計的検定を用いることで客観的な評価を行うことを目的とした。腐食促進試験としては、代表的な3種の腐食促進試験を取り上げ、30日間の腐食促進試験を実施し、その前後におけるインピーダンスの変化量を測定した。得られた測定データに基づいて、インピーダンスの経過時間に対する相関を計算し、さらに相関係数に関する統計的検定により3種の腐食促進試験の個別評価、相対評価を行った。具体的には、得られた3つの相関係数について、無相関に対する有意性を検定することで、腐食促進試験をそれぞれ個別に評価した。そして、3種の腐食促進試験の内の2種の腐食促進試験の間の相対的な評価法としては、2種の腐食促進試験で得られた相関係数の差に関する有意性を検定した。

## 2. 実験方法

### 2.1 腐食促進試験

代表的な腐食促進試験として、JIS K 5600-7-1に規定されている塩水噴霧試験（以下、SSTとする）とJIS K 5600-7-9サイクルAに規定されている複合サイクル試験（以下、CCTAとする）、JIS K 5600-7-9サイクルDに規定されている複合サイクル試験（以下、CCTDとする）を選び、それらの評価を行った。表1に腐食促進試験の条件を示す。腐食促進試験は、塗装条件が異なる4種の試験片を各2枚用意し、30日間行った。ここで、塩水噴霧は5%NaCl水溶液の噴霧液を用いた。

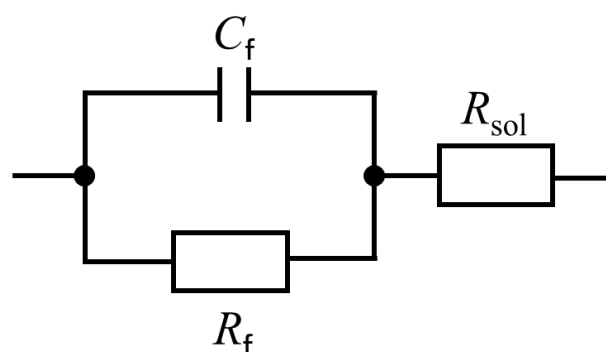


図 1 塗膜の等価回路

### 2.2 インピーダンス測定

交流インピーダンス法により、腐食促進試験前後で試験片のインピーダンスを測定した。ここでは、電気化学測定システム（Princeton VersaSTAT MC）を用いて周波数を0.01 Hzから200 kHzまで変化させ、振幅50 mVの交流電圧を印加した。電極は作用極に試験片、対極にPt電極、参照極にAg-AgCl電極を用いた。また、底部にワセリンを塗布したφ50 mmの亚克力製の円筒容器を作用極表面の中心部に密着させ、内部を24時間電解液（1%NaCl水溶液）で満たし、測定を行った。

図1に塗膜の等価回路を示す。ここでは、塗膜の抵抗を $R_f$ 、塗膜の静電容量を $C_f$ 、溶液抵抗 $R_{sol}$ とした。図1の等価回路でインピーダンス特性を解析すると、塗膜の劣化にともない、 $C_f$ は増加し、 $R_f$ は大きく減少することが知られている<sup>7)</sup>。 $R_{sol}$ は $R_f$ と比べ無視できるほど小さいため、周波数が

低い場合には、 $R_f$ が支配的になり、特に 0.1 Hz におけるインピーダンスは  $R_f$ とみなすことができるため<sup>9)</sup>、本研究では、0.1 Hz におけるインピーダンスを塗膜劣化の指標とした。

## 2.3 相関係数に関する統計的検定

### 2.3.1 無相関に対する相関係数の検定

腐食促進試験前後のインピーダンスについて、腐食促進試験ごとに相関係数  $r$  を求めた。得られた相関係数が無相関に対して（つまり相関係数 0 に対して）統計的に有意であるか、式(1)で検定した。ここで、 $t$  は検定統計量、 $n$  はサンプルサイズ（標本の大きさ、具体的には測定対象についてサンプルとして抽出されたデータの個数）である。

$$t = \frac{|r|\sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r^2}} \quad (1)$$

検定統計量  $t$  は自由度  $n-2$  の  $t$  分布に従う。ここでは、有意確率 ( $p$  値) を  $t$  分布における検定統計量  $t$  の上側確率とする上側検定を用いた。なお、 $p$  値が有意水準 0.05 を下回った場合、無相関に対する有意性が認められるとした。

### 2.3.2 相関係数の差の検定

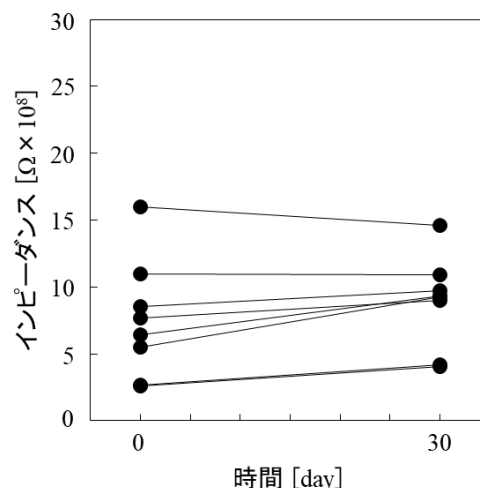
腐食促進試験間でインピーダンスに相関があるか、式(2)で検定した。ここで、 $z$  は検定統計量、 $r_1, r_2$  は比較する 2 つの相関係数、 $n_1, n_2$  はそれぞれのサンプルサイズである。

$$z = \frac{\left| \frac{1}{2} \ln \frac{1+r_1}{1-r_1} - \frac{1}{2} \ln \frac{1+r_2}{1-r_2} \right|}{\sqrt{\frac{1}{n_1-3} + \frac{1}{n_2-3}}} \quad (2)$$

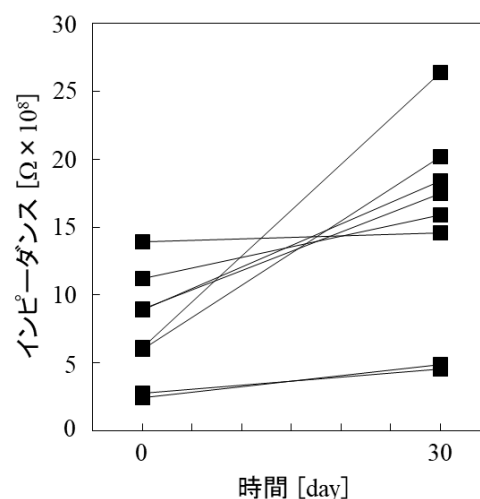
検定統計量  $z$  は  $z$  分布に従う。ここでは、 $p$  値を  $z$  分布における検定統計量  $z$  の上側確率とする上側検定を用いた。なお、 $p$  値が有意水準 0.05 を下回った場合、相関係数間の差に有意差が認められるとした。

## 3. 結果と考察

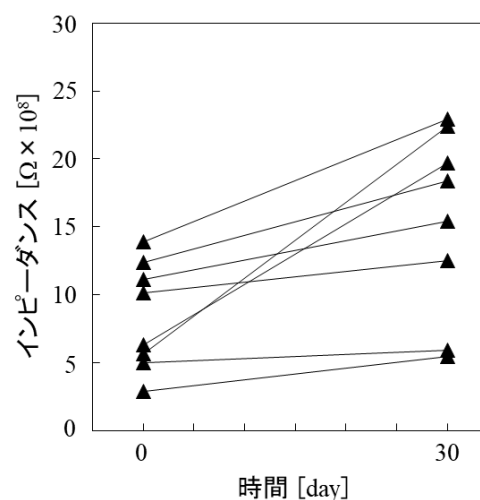
図 2 に腐食促進試験前後の周波数 0.1 Hz におけるインピーダンスの関係を示す。腐食促進試験後では塗膜が劣化し、インピーダンスが低下すると想定されていたが、SST のみ一部でインピーダン



a) SST ( $n=16$ )



b) CCTA ( $n=16$ )



c) CCTD ( $n=16$ )

図 2 腐食促進試験前後のインピーダンスの関係 (周波数 0.1 Hz)

スが減少し、CCTA および CCTD においては全てインピーダンスが増加した。インピーダンスの増加は、塗料中の腐食生成物が塗料の空隙を埋めたことや、緻密な酸化被膜表面に形成した塗膜の吸水量が低下したこと<sup>8)</sup>などに起因すると考えられる。

表 2 に腐食促進試験前後のインピーダンスの相関係数、および式(1)による検定結果として有意確率 ( $p$  値) を示す。SST においては、相関は小さく、無相関に対する有意性は認められなかったが、CCTA および CCTD においては、腐食促進試験前後のインピーダンスの変化と経過時間の間に正の相関があり、有意水準 0.05 未満で無相関に対する有意性が認められた。

表 3 に腐食促進試験間での相関係数の差について検定を行った結果を示す。全ての相関係数間で有意性は認められなかったが、SST—CCTA 間、および SST—CCTD 間においては、 $p$  値は、一般に、「有意傾向あり」と認められている有意水準 0.1 に近い値 0.11、および 0.13 であった。したがって、SST は、CCTA、および CCTD に対して相関係数が小さいことについてはある程度の有意傾向が認められたといえる。この結果は、上記の個別評価、すなわち、CCTA と CCTD は無相関に対して有意に相関が認められた一方で、SST のみ無相関に対して有意差が認められなかったとの個別評価に対応している。

以上の結果より、3 種の腐食促進試験について、個別には無相関に対する有意確率に基づいて、相対的には相関係数の差に関する有意確率に基づいて、客観的な評価が可能であることが示された。

#### 4. まとめ

SST, CCTA, および CCTD の 3 種の腐食促進試験を実施し、交流インピーダンス法により腐食促進試験前後のインピーダンスを測定した。さらに、腐食促進試験の相関係数に関して、個別評価には無相関に対する相関係数の有意性の検定を用い、相対評価には相関係数の差の有意性の検定を用いた。得られた結果の概要を以下に示す。

- 3 種の腐食促進試験の相関係数の個別評価においては、SST は腐食促進試験前後でインピーダンスにほとんど相関がなく、有意性は認められなかった一方で、CCTA および CCTD はそれぞ

表 2 腐食促進試験前後のインピーダンスの相関係数および  $p$  値

試験名	相関係数	$n$	$p$ 値
SST	0.17	16	0.26
CCTA	0.57	16	0.011 *
CCTD	0.55	16	0.014 *

\* :  $p < 0.05$

表 3 相関係数の差の検定結果

試験名	$n$	$p$ 値
SST—CCTA	16	0.11
SST—CCTD	16	0.13
CCTA—CCTD	16	0.47

れ腐食促進試験前後でインピーダンスに正の相関があり、有意水準 0.05 未満で無相関に対する有意性が認められた。

- 3 種の腐食促進試験の相関係数の相対評価においては、CCTA—CCTD 間の差には有意性は認められなかった。また、SST—CCTA 間、および SST—CCTD 間の差には、有意傾向ありといえる有意水準 0.1 に近い  $p$  値が得られた。
- 以上より、各腐食促進試験において求められたインピーダンスと暴露時間の間の相関係数に対して、個別には各相関係数の大きさの検定を適用するとともに、相対的には二つの相関係数の差の大きさの検定を適用することで、各腐食促進試験の促進性について客観的な評価が可能となることを示した。

#### 参考文献

- 1) 日本工業規格 JIS K 5600-7: “塗料一般試験方法—第 7 部: 塗膜の長期耐久性”。(一財)日本規格協会 (2006)
- 2) 藤原 博ほか: “画像処理による鋼橋塗膜の劣化度判定法に関する研究”。土木学会論文集, 598, p85-96 (1998)
- 3) 佐藤 靖ほか: “カレントインターラプター法による塗膜の防食性の評価”。防食技術, 28, p524-531 (1979)

- 4) 小林弘明ほか：“各塗装鋼板の塗膜劣化現象とインピーダンス値との相関関係に関する研究”. 材料と環境, 64, p82-90 (2015)
- 5) 浅利満頼ほか：“塗装鋼板の劣化過程とインピーダンス特性”. 防食技術, 36, p134-141 (1987)
- 6) 小林弘明ほか：“交流インピーダンス法による高耐食性塗膜の耐食性評価”. あいち産業科学技術総合センター研究報告, 1, p6-9 (2012)
- 7) 松岡和巳ほか：“フィールド用交流インピーダンス測定装置による鋼構造物塗装の劣化診断”. 表面技術, 45, p1015-1020 (1994)
- 8) 水島健太郎：“速乾無機ジンクリッチペイントの開発”. 塗料の研究, 157, p59-64 (2015)