

© 1991 ISIJ

## 論 文

サイクル腐食試験における塗装鋼板劣化の  
光音響法による定量評価水 流 徹\*・宇佐見 明\*<sup>2</sup>Photo Acoustic Method to Evaluate Degradation of Coated  
Steels during Cyclic Corrosion Tests

Tooru TSURU and Akira USAMI

## Synopsis:

Photo acoustic images of coated steels degraded under cyclic corrosion tests were obtained by scanning a chopped and focused Laser beam and detecting the heat wave, which was produced by the beam, at the opposite side of the incidence. Amplitude of the signals was decreased and phase shift (time lag) of the wave measured with the incident beam was increased at the points where the delamination or under film corrosion occurred. The width of the delamination or the under film corrosion from the scribes of the coating was quantitatively evaluated, and it increased with the duration of the tests. The size and the area ratio of blisters formed around the scribes were also determined by this method. The spatial resolution of the images was achieved to 20  $\mu\text{m}$  and discussed related to the measurement conditions, such as chopping frequency.

**Key words:** coated steel; under film corrosion; photo acoustic; delamination; organic coating; cyclic corrosion test; laser; corrosion.

## 1. 緒 言

塗装鋼板、表面処理鋼板の広範な使用に伴って、それらの耐食性・耐久性に対する要求も年々厳しくなっており、その性能を迅速に、また正確に評価することが必要になっている。これまで、塗装・塗膜（有機物塗料による被覆）の劣化、防食性能の低下、塗膜の剝離・ふくれ（Blister）の発生、あるいは塗膜下腐食の発生と成長などに対して多くの研究がなされ、種々の評価法が提案されてきた<sup>1)</sup>。特に塗膜の劣化、塗膜下腐食機構の研究手法あるいは塗膜の剝離・ふくれの評価法として交流インピーダンス法が注目され、多くの報告がなされている<sup>2)3)</sup>。

著者らは、巨視的な欠陥を持たない塗膜の劣化過程において、交流インピーダンスのボード線図の高周波数側に現れる折れ点周波数（Break-point frequency）が塗膜剝離部の面積率に比例することを理論的に示し、実験的にも確認した<sup>4)5)</sup>。これによって、塗膜剝離率 0.1% 以下のごく初期の劣化から 10% 以上までを、定量的に、

また非破壊的に測定できることが示された<sup>6)</sup>。しかしながら、実際の塗装鋼板の腐食試験では、エリクセンあるいは塗装面の X カット後の塩水噴霧またはサイクル試験が行われており、塗膜に巨視的な欠陥を有する状態での塗膜下腐食あるいは塗装の劣化を評価する必要がある。

一方、光音響分光法（Photo Acoustic Spectroscopy; PAS）は分光された光を試料物質（固体、粉末、液体、気体）に照射し、吸収された光エネルギーの一部が熱として放射されることを利用し、入射光のエネルギーと検出される熱との関係から、気体、液体中の微量分析や半導体の不純物準位、バンドギャップ・エネルギー測定などに応用されている<sup>7)8)</sup>。著者らは、この方法を簡便化するとともに、塗膜下腐食、塗装劣化の非破壊的評価法に応用することを試みてきた<sup>9)10)</sup>。本報では、X カットした塗装鋼板のサイクル腐食試験の経過にともなう塗膜下腐食の広がりや光音響（Photo Acoustic; PA）法により定量的に評価した結果およびその場合の問題点について述べる。

平成 2 年 11 月 28 日受付 (Received Nov. 28, 1990)

\* 東京工業大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 Ookayama Meguro-ku, Tokyo 152)

\*<sup>2</sup> 東京工業大学大学院 (Graduate School, Tokyo Institute of Technology)

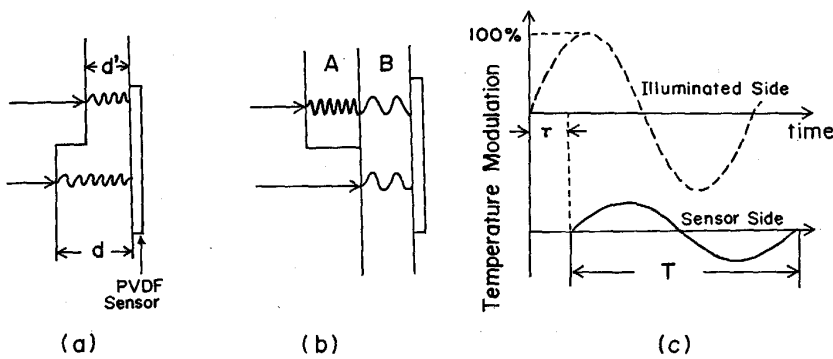


Fig. 1. Scheme of photo acoustic signals detected by PVDF pyropolymer sensor. In case for (a) different sample thickness, (b) different thermal characteristics, and (c) the temperature modulation at the incidental (broken curve) and the opposite surface (solid curve).  $d$  and  $d'$ ; thickness of a sample, A and B; materials of different thermal properties,  $\tau$ ; delay time to reach thermal wave through the sample, and  $T$ ; period of cyclic illumination.

## 2. 実験方法

### 2.1 光音響法と測定原理

物質に照射され、吸収された光エネルギーの一部は物質の化学変化、蛍光の発生などに消費されるが、その大部分は光励起された電子の無放射遷移(失活)により熱エネルギーに変化する。光吸収により発生した熱は、試料物質全体に伝播し、均一な温度になろうとする。ここで、試料物質が光学的に不透明な場合、熱発生は試料表面近傍に限定され、厚さ方向への1次元の熱拡散が起こる。絞られた光束を用いた場合、熱発生源は点状となり、厚さの異なる試料 (Fig. 1 (a)) では裏面に到達する熱エネルギー量と到達時間に差を生じる。また、裏面までの熱伝達経路に熱的特性(例えば熱拡散率)の異なる層が存在する場合 (Fig. 1 (b)) にも、到達する熱量と時間に差を生じることになる<sup>11)</sup>。Fig. 1 (c) に示すように、周期  $T$  の入射光を用いた場合、光入射側の表面温度の周期的変化に対して裏面では表面温度変化の振幅減少と位相差  $\theta$  が観測される。ここで遅れ時間を  $\tau$  とすれば

$$\theta = 2\pi\tau/T \dots \dots \dots (1)$$

塗膜下腐食により塗膜/金属界面に腐食生成物層が形成された場合、あるいは塗膜の剝離・ふくれにより水または空気層が形成された場合には、Fig. 1 (a), (b) と同様に考えることができるため、入射光を走査し裏面側の温度変化を測定すれば塗膜下腐食部を検出できることになる。また、温度変化の振幅および位相差は腐食生成物層、水または空気層の厚さおよび熱的特性の関数であることから、それらの種類および厚さを決められる可能性がある。しかしながら本報では、光源をアルゴンガスレーザーとし、温度変化検出をポリフッ化ビニリデン (Polyvinylidene fluoride, PVDF) 有機圧電・焦電膜<sup>12)</sup>を用いているため、厳密には温度変化以外の影響も含まれており、ここでは塗膜下腐食、塗膜剝離およびふくれの広がりを定量的に評価することを目的とした。なお、

検出精度、分解能については考察において述べる。

### 2.2 試料およびサイクル腐食試験

試料は冷間圧延鋼板(厚さ 0.8 mm) に電気亜鉛めっき(めっき量 10 g/m<sup>2</sup>)、浸漬型のりん酸亜鉛化成処理を施し、エポキシ系カチオン電着塗装(20  $\mu$ m) したものにカッターナイフにより X 状の切込みを入れた(以下この切込み部をカット部という)。腐食試験は、塩水噴霧 35°C, 6h, 乾燥 70°C, 相対湿度 60%, 4h, 湿潤 49°C, 相対湿度 95%, 4h, 低温 -20°C, 4h および各サイクルの遷移に必要な 6h を含み、1日を1サイクルとする乾湿繰返し試験を行い、試験前および試験後 1, 3, 7, 28 日経過後の試料を取り出し、測定に供した。

### 2.3 測定装置および測定手順

光音響法による測定装置の概略を Fig. 2 に示した<sup>9)10)</sup>。アルゴンガスレーザー(日本電気, 最大出力 2W)からの光束はチョッパー、反射鏡を経て試料に照射される。図には示されていないが、反射鏡と試料との間に顕微鏡用の対物レンズを挿入し、光束を約 20  $\mu$ m に絞った。試料裏面にはセンサーである PVDF 膜(ダイキン工業)を圧着または接着し、信号をロックインアンプに

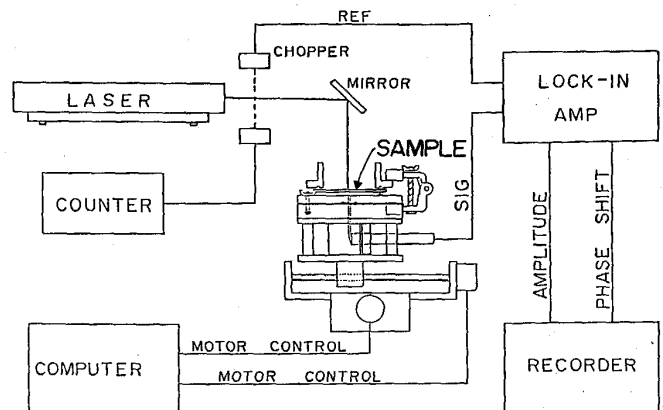


Fig. 2. Schematic diagram of the photo acoustic experiments.

導いた。チョッパーによる断続信号をアンプの参照信号とし、PVDFからの信号の振幅(以下PA信号強度)および参照信号からの位相差(PA位相差)をレコーダーおよびコンピューターに記録した。試料はX-Yステージ上に設置されており、コンピューター制御により10~200 $\mu\text{m}$ ステップで光束が試料面を走査する。測定データはそれぞれPA信号強度および位相差の光音響像として画面またはハードコピーに出力した。なお、レンズにより集光されるため、光出力は100mW以下として塗膜の焼損などが起こらないように注意した。

最も一般的に使用した測定条件は、光断続周波数20Hz、ステップ間隔20 $\mu\text{m}$ 、XおよびY方向の測定点数は各41である。

### 3. 実験結果

#### 3.1 サイクル腐食試験による塗装鋼板の劣化

亜鉛めっき塗装鋼板のサイクル腐食試験についてはこれまでも多くの報告がなされている<sup>13)</sup>が、試験開始数日後には亜鉛の溶解に伴う白錆が流れはじめ、7日後にはカット部から塗膜下腐食が進行しはじめているのが肉眼でも確認できるようになる。28日経過後の試料では、カット部の腐食の広がりと同時に、その周辺に多数の塗膜ふくれを生じているのが確認された。塗膜ふくれはカット部から数mm離れた位置に、カット部を取り囲むように形成していた。また、実験終了後、ナイフカットの方向に垂直に切り出した塗膜/金属界面の断面の走査電子顕微鏡(SEM)観察では、表面からの肉眼観察では全く異常がないと思われる深さまで、腐食生成物の堆積、塗膜剥離が進行しているのが確認された。

#### 3.2 腐食試験前の塗装鋼板の光音響像

Fig. 3は腐食試験前の塗装鋼板のナイフカットの交差部付近のPA信号強度(a)およびPA位相差(b)の光音響像である。図において、位相差は上向きに位相遅れを表示してある。図上のグリッドが20 $\mu\text{m}$ であることを考えると、この方法は塗膜剥離、ふくれの検出に十分な分解能であるといえる。

腐食試験前の試料について、ナイフカットの方向に垂直に切断した断面のSEM観察からその模式図をFig. 4(a)に、Fig. 3のY方向の1回の走査におけるPA信号強度および位相差をそれぞれの最大値と最小値で規格化したものをFig. 4(b)に示す。SEM観察より、ナイフカットによって下地鋼板が塑性変形し、金属、塗膜層ともにカット周辺部で盛り上がっているのがわかる。一方、Fig. 4(b)のPA信号の詳細を見ると、試料の盛り上がりに対応して位相差の遅れが大きくなり、信号強度

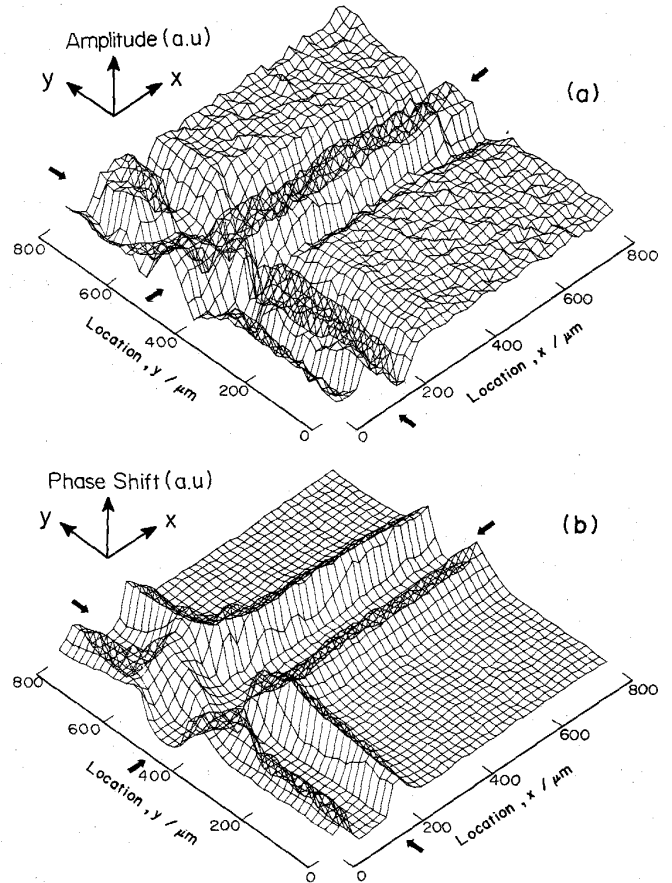


Fig. 3. Photo acoustic images around the crossing point of scribes, (a) amplitude image and (b) phase image (with Z-axis phase lag increases). Before cyclic corrosion test, chopping frequency; 20 Hz, scan step 20 $\mu\text{m}$ .

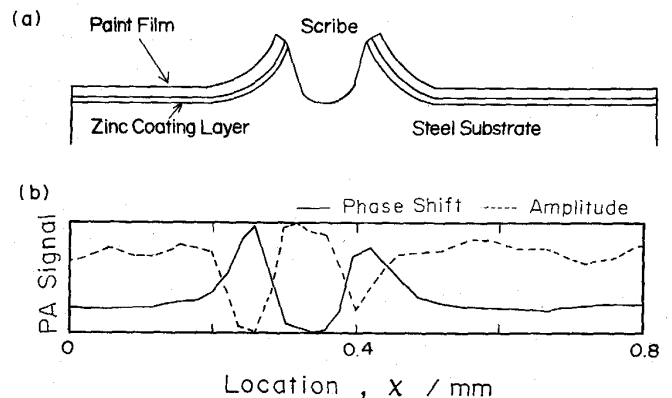


Fig. 4. (a) Schematic drawing of the cross sectional SEM image at the scribe, and (b) PA signals along with a line scan across the scribe. Data picked up from Fig. 3.

が小さくなっている。さらに、カット部分の中央では信号伝播経路が最も小さくなることに伴って、信号強度が最も大きく、位相遅れは最も小さくなっている。Fig. 4(a), (b)の対応から、カット部の幅は信号強度が極

大を示す 2 点間の路離, または位相差が極小の 2 点間の路離であることがわかる。

### 3.3 劣化した塗装鋼板の光音響像

1 週間のサイクル腐食試験を行った後の試料の光音響像を Fig. 5 に示す. カット部から垂直方向に信号強度の低下, 位相遅れの大きな領域が拡大しているのがわかる. 一方, カット部における信号強度低下, 位相遅れが Fig. 3 に比較してややなだらかになっているが, この部分の SEM 観察により腐食生成物が溝状の部分を埋めつつあることに対応している. Fig. 5 (b) において, Y 方向約 400  $\mu\text{m}$  付近ではカット端部から X 方向に約 400  $\mu\text{m}$  まで位相遅れが観察され, この深さまで腐食が進行していることを示している.

Fig. 6 は同一試料の異なる位置について, 走査範囲を 5 mm  $\times$  5 mm に広げた場合の光音響像である. ステップ間隔が 124  $\mu\text{m}$  であるため, 線状のカット部が明瞭に現れていないが, X 方向約 3 mm の位置 (図中矢印で示した部分) である. この図において注目すべき点は, カット部からの腐食の広がりとともに, それから少し離れた

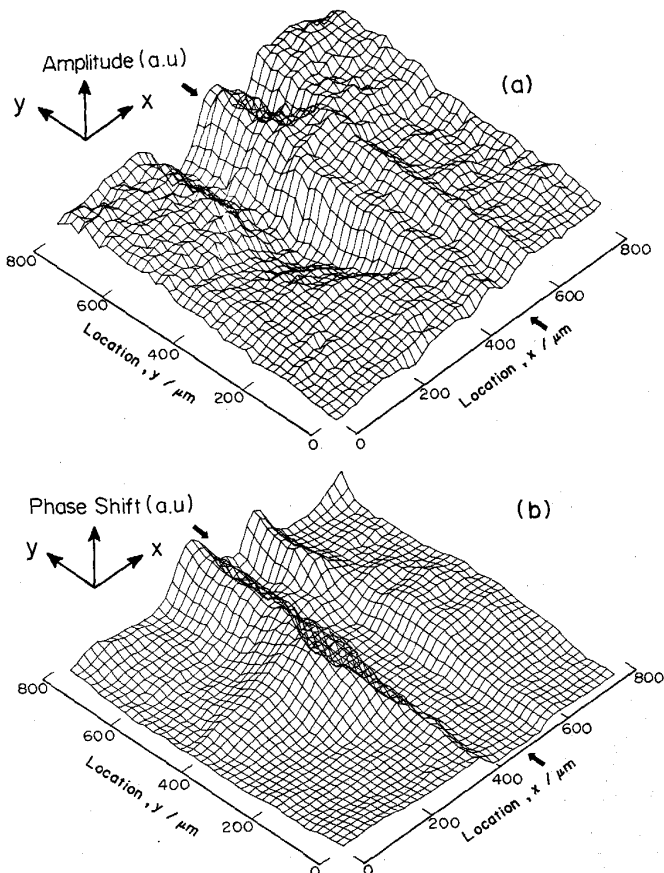


Fig. 5. Photo acoustic images of the coated steel around the scribe. (a) amplitude image, and (b) phase image. After 7 days cyclic corrosion test, chopping frequency; 20 Hz, scan step 20  $\mu\text{m}$ . Arrows indicate knife cut line.

位置に, 図中 A~D で示すように直径 1 mm 前後のふくれがいくつか見られることである.

この方法による塗膜ふくれの位置および大きさの検出については, 巨視的欠陥がない塗膜について著者らは既に報告した<sup>9)</sup>が, Fig. 7 はサイクル腐食試験 28 日後の試料について, カット部から 5 mm 以上離れた位置に見られたふくれを示したものである. 解像度の問題は後で考察することにして, 同図において一定の位相遅れ以上の測定点を塗膜剝離・ふくれ部とすれば, コンピューター内部で容易に剝離・ふくれ率を算出することができる.

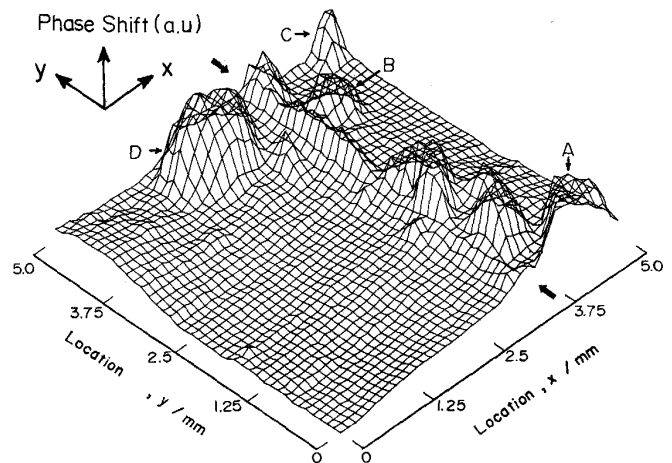


Fig. 6. Phase image of the coated steel after 7 days cyclic corrosion test. Blisters are seen around the scribe. Arrows indicate the knife cut line, and A to D correspond blisters which observed adjacent to the cut line. Chopping frequency; 20 Hz, scan step; 124  $\mu\text{m}$ .

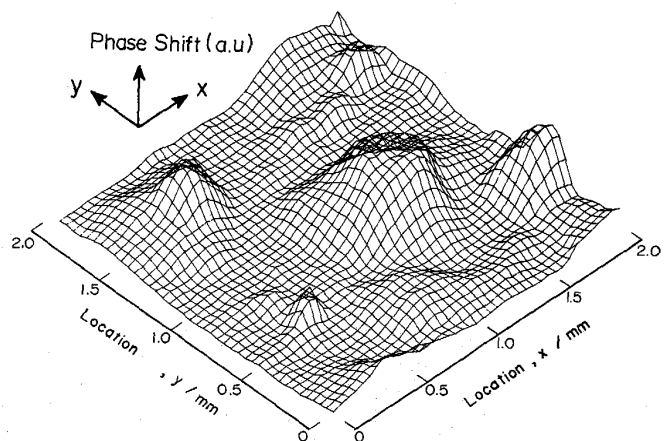


Fig. 7. Phase image of the coated steel after 28 days test. The scribe is out of frame and only blisters are seen. Chopping frequency; 20 Hz, scan step; 500  $\mu\text{m}$ .

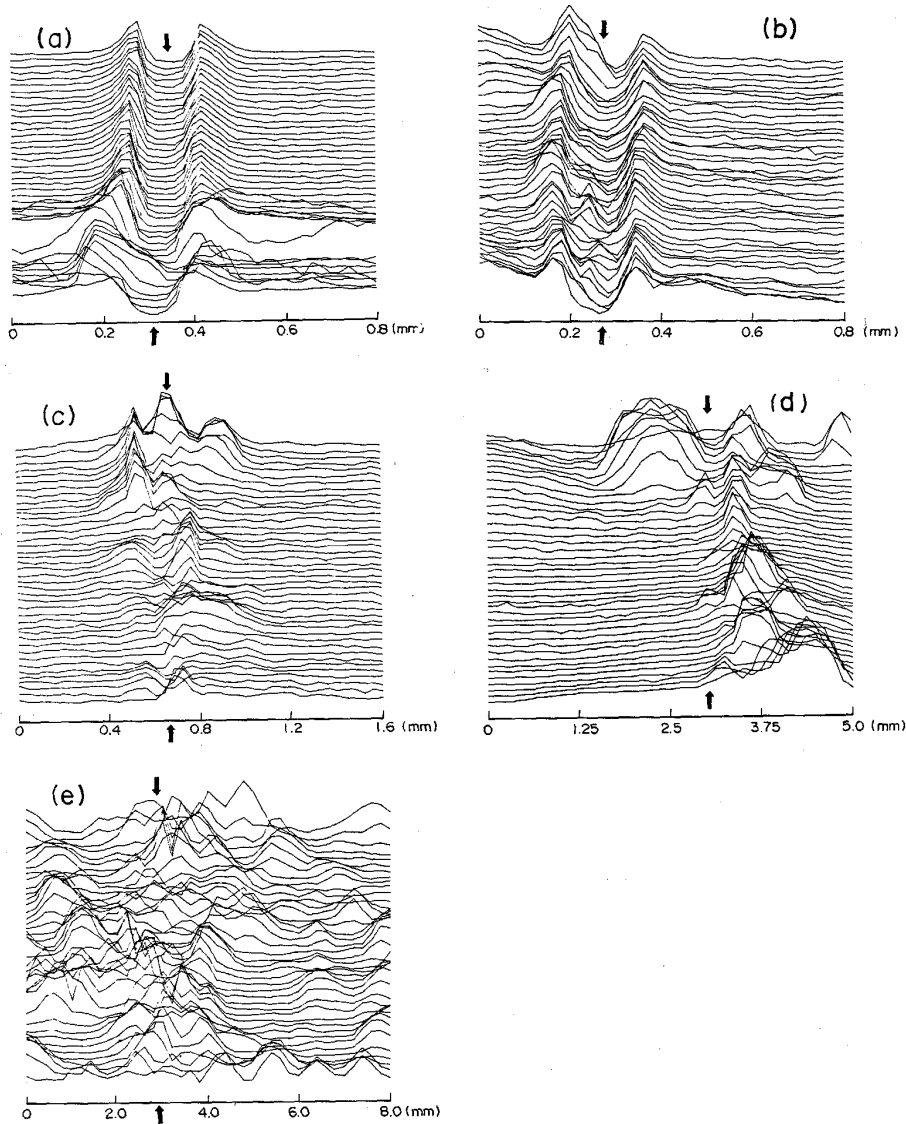


Fig. 8. Change in the phase image around the scribe of the coated steel during the test. (a) before the test, and after (b) 1 day, (c) 3 days, (d) 7 days and (e) 28 days test. Around the scribe, chopping frequency; 20 Hz, scan step (a) 20, (b) 20, (c) 40, (d) 124 and (e) 200  $\mu\text{m}$ . Arrows indicate knife cut line.

### 3.4 試験時間の経過と光音響像

試験時間の経過に伴う、0, 1, 3, 7, 28日後の光音響像の変化を位相差像だけについて Fig. 8 に示す。1日後の (b) のカット部分のところどころに見られる位相遅れは、亜鉛の溶解に伴う腐食生成物によるものと考えられる。(c), (d), (e) ではステップ間隔を広げ、特に (d), (e) では 124, 200  $\mu\text{m}$  であるため、ナイフカット位置 (いずれも 3 mm の位置) が明瞭に現れていない。しかしながら、(c), (d) ではカット部から左右への腐食の広がり、また、(d), (e) ではふくれの発生と成長が確認できる。

## 4. 考 察

### 4.1 光音響像と塗膜剥離

コーティング層の剥離位置と広がりをもとにするために、BUSSE ら<sup>14)</sup> はグラファイトのコーティング中に熱特性の異なる円盤を挿入し、光音響測定からかなり正確にそれらをもとにできることを示した。著者らはこの方法で、アクリル系塗膜に生じた直径 1~3 mm のふくれを検出し<sup>9)</sup>、光束を絞ることにより 50~100  $\mu\text{m}$  のふくれまで検出できることを示した。さらに、両面をラテックス・コーティングした鋼板の端面からの腐食深さを同じ方法で測定し、非破壊でその深さを決定できることを報告した<sup>10)</sup>。

今回の測定では、Fig. 4 に示されたように塗膜あるいは下地金属の厚さがかなり異なっている場合には、その厚さの変化が光音響像として現れることが示された。また、サイクル腐食試験時間の経過に伴うカット部からの信号強度低下および位相遅れ部の拡大は、塗膜の劣化および塗膜下腐食の進行による光音響像の変化であるといえる。

4.2 光音響像の解像度

測定された光音響像の解像度については、熱拡散長と測定感度の二つの問題点がある。熱拡散長は、いわば伝播する熱波の波長であり、試料物質の熱伝導率  $k$  (J/cm·s·K)、密度  $\rho$  (g/cm<sup>3</sup>)、比熱  $C$  (J/g·K)、熱源の周波数  $f$  (1/s) のとき、熱拡散率  $\alpha$  と熱拡散長  $\mu$  は

$$\alpha = k / \rho C \dots\dots\dots (2)$$

$$\mu = \sqrt{\alpha / \pi f} \dots\dots\dots (3)$$

で与えられる<sup>11)</sup>。使用した 10~100 Hz での  $\mu$  は金属で数 mm 程度となるが、有機物塗膜では正確な熱特性が不明なためその推定は困難ではある。塗膜/金属あるいは塗膜/腐食生成物/金属を伝播する熱波の場合の分解能がどのように決定されるかは今後議論すべき点であるが、断続光周波数を上げれば測定される温度変化の振幅が低下するものの、波長との関係で分解能が理論的に向上することが期待できる。

測定感度からの分解能の向上は位相差において顕著に現れる。Fig. 1 (c) および (1) 式で示されるように、遅れ時間  $\tau$  が一定の場合には周期  $T$  が小さいほど  $\theta$  は大きくなるといえる。Fig. 9 はサイクル腐食試験 28 日後の試料について、10, 20, 80 Hz の光断続周波数を用いて同一のふくれ部を測定した時の位相差を、位相遅れが最も小さい点を基準に示したもので、周波数が高いほど感度が高く、位相差がほぼ周波数に比例して増加しているのがわかる。

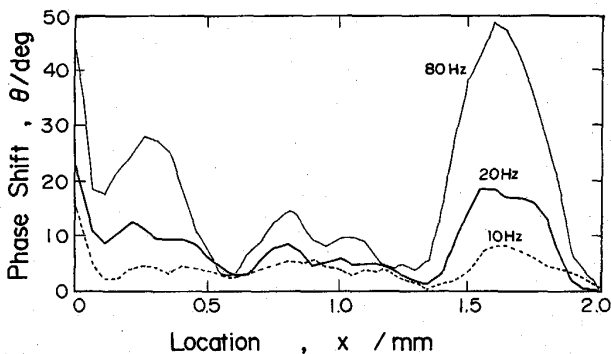


Fig. 9. Effect of the chopping frequency on the phase shift  $\theta$  and the resolution of the signal. Coated steel sample; 28 days corrosion test, scan step; 500  $\mu$ m.

これらのことから、光音響測定においては、高い分解能を得るためにはできるだけ高い光断続周波数を使用することが望ましい。ただ、実験的には、周波数が高いほど 1 周期あたりの光入射エネルギーが小さく、温度変化の振幅 (PA 信号強度) は小さくなるため、信号/雑音比は低下する。

一方、これらの理論的分解能とは別に、入射レーザー光のスポット径および走査ステップ間隔は直接的に光音響像の解像度に影響する。今回使用したレーザー光の波長は約 0.5  $\mu$ m であることから、光束を 1  $\mu$ m 程度に絞ることは可能である。また、走査ステップ間隔を 1  $\mu$ m にすることは容易であり、分解能が数  $\mu$ m の光音響像を期待することができる。

4.3 塗膜下腐食のひろがり

Fig. 5 あるいは Fig. 8 のデータをもとに、サイクル腐食試験の時間経過に伴うカット部からの塗膜下腐食の広がりを定量的に評価することを考える。

最も単純な評価法は、Fig. 5 においてカット部から幅方向の位相差遅れが見られなくなるまでの幅を塗膜下腐食および剝離幅と考えることである。この方法では、Fig. 4 に示したように、試験初期にナイフカットによる下地金属の変形に伴う誤差を生じるが、これは 50  $\mu$ m 程度であるとみなすことができる。Fig. 10 は一つの光音響像に含まれるすべての X 方向の走査 (標準として 41 回) についてカット部を含む剝離幅を求め、平均値と標準偏差を示したものである。光音響像を測定した位置によりややばらつきはあるものの、経過時間の増加と

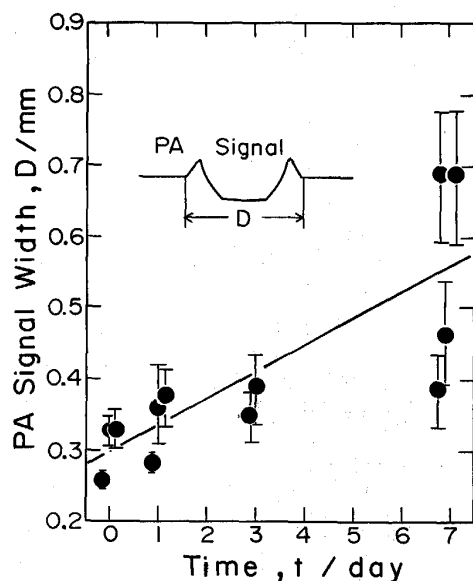


Fig. 10. Change in the PA signal width during cyclic corrosion test. The width, defined in the figure, corresponds to the width of delamination or under film corrosion.

ともに剥離幅が大きくなっていることが認められる。さらに、各測定点での剥離幅の標準偏差も経過時間とともに大きくなっており、塗膜下腐食および剥離が不均一に進んでいることを示している。

塗膜ふくれの位置および大きさについてこの方法による結果と目視観察がよく一致することをすでに報告した<sup>9)</sup>が、この実験によってカット部分からの塗膜下腐食および剥離の幅をより定量的に評価できることが示された。

#### 4.4 より一般的な劣化程度の定量評価

前節で述べた塗膜下腐食および剥離の幅の定量的評価方法は、位相遅れが始まる点を腐食または剥離の先端としてその幅を決める必要があり、超音響像にふくれなどが含まれる場合にはコンピューターによる自動的な判断、処理は困難である。そこで、カット部からの広がりだけでなく、その周辺に存在するふくれを含めて塗膜劣化部の比率を求めることを考える。

ナイフカットによる金属露出部を除いて、塗膜劣化部は塗膜健全部よりも位相遅れが大きくなる。そこで、位相遅れの最小値を基準として、最大値に対してあるしきい値(例えば20%)を超える測定点をすべて塗膜劣化部であるとみなすことにする。この方法であれば、塗膜劣化場所をコンピューター処理により容易に数え上げることができる。塗膜に巨視的な欠陥がない場合に比較して、ナイフカットを与えた試料では塗膜の劣化はカット部に集中し、計測もカット部を含む範囲を行う場合が多

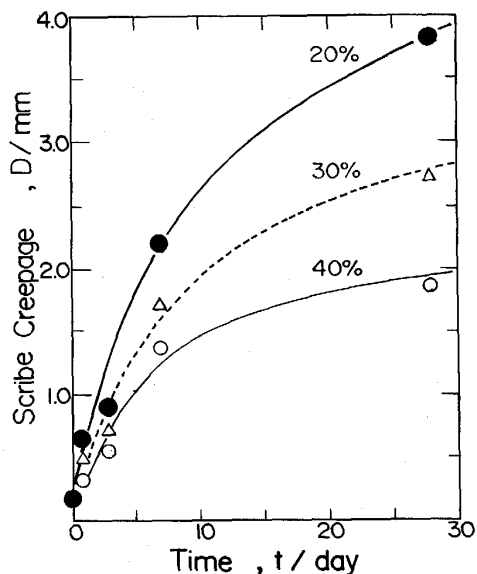


Fig. 11. Change in the scribe creepage estimated from the area where the phase shift exceeded the threshold level. The percentages with the curves are the threshold level determined by the maximum phase shift.

い。そのため、塗膜剥離の平均的な面積率を求めるよりも、カット部からの腐食・剥離の広がりによって評価した。すなわち、計測範囲内で前記のしきい値を超える部分の面積を求め、同範囲内のカット部の長さで割ることにより、広がりの幅(カット部を挟む幅)を求めた。Fig. 11はこのようにして求めた広がりの幅をサイクル腐食試験の経過時間に対して表示したもので、図中の数字は前記のしきい値である。図より塗膜劣化がかなり早くから、広く進行することがわかるが、Fig. 10に比較して2倍以上の剥離幅と計算されており、いずれが実際の塗膜劣化状況により近い指標であるかについて、今後検討する必要がある。

#### 4.5 評価法としての可能性と今後の問題点

超音響法によるデータに基づいて、塗膜下腐食または剥離幅あるいは塗膜劣化程度の定量的評価法について検討した。その結果、超音響像における剥離幅あるいは劣化部の定義の仕方に問題は残るものの、かなりの精度で定量化を行うことができた。今後、実験を重ね従来の方法との比較を行うことによって、新しい定量的評価法としての活用が期待できる。

以下に、この方法を発展させるにあたって、今後検討を要する問題点をいくつか挙げ、簡単に検討を加える。

まず、測定範囲と測定所用時間について検討する。本報の測定点数は41×41点のマトリックスに固定して測定を行ったが、本来ならばXカット部全体についてできるだけ細かいステップ間隔で測定し剥離幅を求めること、あるいは試料全面を測定し塗膜劣化部の面積率を求めることが必要であろう。しかしながら、現状では1個の測定点に2s程度の時間(試料の移動時間を含む)を必要とし、測定点数を桁違いに増やすことは測定時間が長時間になるため、望ましい方向とはいえない。1か所の測定時間は、XYステージの移動時間と待ち時間、熱波の伝播が定常になるまでの待ち時間、ロックインアンプの時定数による待ち時間、平均化処理に必要なデータを取るための測定時間などから成っており、光断続周波数を高くして待ち時間を最適化すれば、数分の1に短縮することは可能であろう。また、太い光束と粗い掃引間隔で大まかな情報をとらえ、細い光束と細かい掃引間隔で詳細な情報を得るなどの組合せを工夫することが必要であろう。

次に、現在アルゴンガスレーザーを使用しているが、熱特性に注目した測定法であることを考えると、赤外または近赤外線半導体レーザーを使用すれば、小型で効率の良い装置を組み上げることができるものと思われる。また、試料裏面の温度変化の検出にPVDF膜をセ

ンサーとして使用しているが、より高感度で、応答の速いセンサーを探すことも重要である。

さらに、位相遅れの絶対値および信号強度の減少量は熱伝播経路の長さ、すなわち腐食生成物の厚さ、剝離の間隙の大きさおよびふくれの高さなどを反映しているはずである。現在、塗膜と金属の間に存在する物質の熱特性が不明なため、これらによる定量的評価は困難であり今回は検討しなかったが、今後、塗膜の劣化あるいは塗膜下腐食の程度を表す指標にすることが可能であると思われる。

最後に、光音響像から剝離部先端あるいは劣化部分を区別し、剝離幅あるいは劣化部面積率として表示するためのデータ処理法を検討する必要がある。

## 5. 結 言

塗装鋼板の試料面上をレーザー光で照射し、塗膜表面で発生する熱の伝達特性から塗膜下腐食、塗膜剝離・ふくれを検出する光音響法を開発し、サイクル腐食試験の時間経過に伴う劣化の進行を定量的に評価することを試みた。この方法により、塗膜下腐食・剝離の X カット部からの進行深さ（幅）および塗膜ふくれを含む塗膜の劣化程度を定量的に評価することができた。光音響法を今後発展させるために解決すべき問題点をいくつか取り上げたが、塗膜にダメージを与えない非破壊的手法であり、プログラムを工夫すれば自動的な定量評価システムにすることが可能であると考えられる。

本報の研究を行うにあたり、試料の提供およびサイクル腐食試験にご協力いただいた新日本製鉄富津研究グ

ループ表面処理研究センター三吉康彦博士に、また PVDF 膜の使用に便宜をはかっていただいたダイキン工業新規商品開発部鳥場利郎氏に深く感謝いたします。

## 文 献

- 1) *Advances in Corrosion Protection by Organic Coatings*, ed. by M. KENDING and D. SCANTLEBURY (1989) [Cambridge]
- 2) 例えば *Corrosion Protection by Organic Coatings*, ed. by M. W. KENDIG and H. LEIDHEISER, Jr. (1987) [Electrochemical Society]
- 3) Ext. Abs. 1st Int'l Symp. Electrochemical Impedance Spectroscopy, ed. by C. GABRIELLI (1989)
- 4) 水流 徹, 浅利満頼, 春山志郎: 金属表面技術, **39** (1988), p. 2
- 5) S. HARUYAMA, M. ASARI and T. TSURU: *Corrosion Protection by Organic Coatings*, ed. by M. W. KENDIG and H. LEIDHEISER, Jr. (1987), p. 197 [Electrochemical Society]
- 6) 浅利満頼, 水流 徹, 春山志郎: 防食技術, **36** (1986), p. 134; **38** (1989), p. 429
- 7) 光音響分光法とその応用-PAS (沢田嗣郎編) (1982) [学会出版センター]
- 8) 国府田隆夫, 柊元 宏: 光物性測定法 (1983) [東京大学出版会]
- 9) 服部哲也, 西方 篤, 水流 徹, 春山志郎: 腐食防食 '88 講演集 (1988), p. 93; 腐食防食 '89 講演集 (1989), p. 141
- 10) 水流 徹, S. ALKHARRAZ, 西方 篤: 第 36 回腐食防食討論会予稿集 (1989), p. 203
- 11) G. BUSSE: *Photoacoustic, Photothermal and Photochemical Processes at Surface and Thin Films*, Topics in Current Physics Vol. 47, ed. by P. HESS (1989), p. 251 [Springer-Verlag]
- 12) 村山直広: 化学と工業, **35** (1982), p. 861
- 13) 林 公隆, 伊藤陽一, 加藤忠一, 三吉康彦: 鉄と鋼, **76** (1990), p. 1309, p. 1317
- 14) G. BUSSE and A. OGARABEK: *J. Appl. Phys.*, **51** (1980), p. 3576