

© 1991 ISIJ

論 文

亜鉛めっき鋼板の塗膜下腐食に与える複合
環境腐食試験中の乾燥工程の影響伊藤 陽一*・林 公隆*²・三吉 康彦*³The Influence of Drying Process in Cyclic Corrosion Test on the
Underfilm Corrosion of Galvanized Steel Sheets

Yoichi ITO, Kimitaka HAYASHI and Yasuhiko MIYOSHI

Synopsis:

The influence of the drying time ratio on the underfilm corrosion growth of zinc coated steel sheets at the leading edge of corrosion was investigated using salt spray/drying cyclic corrosion test.

The temperature and relative humidity were fixed at 35°C and 60%.

The dependence of the growth of underfilm corrosion on the zinc coating weight changes with drying time ratio. At high drying time ratio (93.8%) the underfilm corrosion rate decreases with an increase of zinc coating weight.

At the leading edge of underfilm corrosion of galvanized steel, anodic dissolution of zinc coating layer occurs from its upper side. This area increases with a decrease of drying time ratio. For salt spray test, the largest zinc dissolution zone was observed.

From these results, an underfilm corrosion mechanism of galvanized steel is thought to be as follows;

There are two kinds of corrosion electric cell. At the leading edge of corrosion, there is an anode followed by a cathode. There is an electric corrosion cell between the scribe and the zinc coating surface under the paint by the scribe. The proportion of these cells changes with drying time ratio, which change the underfilm corrosion ratio and morphological feature of galvanized steel sheets.

Key words: galvanized steel; corrosion; underfilm corrosion; corrosion test; cyclic corrosion test; salt spray test; drying automobile.

1. 緒 言

実走行車体の外観腐食は、走行時のチップングなどにより生じた塗膜の傷部分から始まる。これを防ぐには亜鉛系を主体とした各種防錆鋼板が有効であることが知られている¹⁾。この外観腐食の評価方法としては、ボルボ暴露試験法 (Modified volvo scab test)²⁾に代表されるような、Cl⁻イオンを含む水溶液を散布しつつ行う促進暴露試験の信頼性が高いと考えられている。しかし暴露試験には1年から2年の長期間を必要とすることから、各種の促進試験方法が提案されている^{3)~14)}。その中でも乾燥工程を含んだ複合環境腐食試験法 (Cyclic corrosion test) では、特に亜鉛めっき鋼板の実車での腐食挙動に合うと言われており、メカニズムについても諸説が提示されている^{4)~6)8)9)15)~20)}。更に複合環境

腐食試験法の間では、全体の試験時間中で試料が乾燥している時間の比率が高いものの方が、冷延鋼板に対する亜鉛めっき鋼板の効果がより明確になる⁶⁾¹⁵⁾²¹⁾²²⁾という報告もなされている。しかし、塩水系の試験と乾燥工程とを組み合わせることの意味について系統的に検討された例は少ない。また、数多く提示されている複合環境腐食試験におけるメカニズムについても不明な点が多い。

本研究では、温度、乾燥湿度を固定し、全工程中での乾燥時間の比率のみを変化させた複合環境腐食試験を実施し、特性、腐食形態を詳しく調べた。

2. 実 験 方 法

2.1 供試鋼板

Table 1 に使用した鋼板を示した。すべて、自動車外

平成元年9月 GALVATECH '89 にて一部発表 平成2年11月19日受付 (Received Nov. 19, 1990)

* 新日本製鉄(株)表面処理研究センター (現: 新日本製鉄(株)中央研究本部調整部) (Surface Treatment Research Lab., Now Coordination Div., Central R & D Bureau, Nippon Steel Corp., 2-6-3 Otemachi Chiyoda-ku, Tokyo 100-71)

*² 新日本製鉄(株)表面処理研究センター (Surface Treatment Research Lab., Nippon Steel Corp.)

*³ 新日本製鉄(株)表面処理研究センター 理博 (Surface Treatment Research Lab., Nippon Steel Corp.)

板用の鋼板である。試料サイズは 150 mm × 70 mm × 0.8 mm (板厚) に統一した。

2.2 試料調整

無塗装裸材と、クロスカットしたエポキシ系カチオン電着塗装材を用意した。無塗装裸材は、浸漬型りん酸亜鉛系化成処理の前処理用脱脂剤で脱脂した。

塗膜下腐食試験用材には、脱脂後に浸漬型りん酸亜鉛系化成処理 (2 min) を施し、エポキシ電着塗装 (狙い膜厚 20 μm) を行った。腐食試験直前にカッターナイフ (NT カッター L-500, NT 製) で鉄素地に達するように長さ 70 mm のカット傷を 2 本直交させた。

全試料の縁と裏面を絶縁テープによってシールした。

2.3 腐食試験

複合環境腐食試験の条件を Table 2 に示す。試験は塩水噴霧工程 (SST, JISZ2371) と乾燥工程の 2 種類のみで構成されている。試験時間中での乾燥工程時間の占める比率 " R_{dry} " を表中に示すように定義した。

2.4 裸材腐食減量測定

塗膜下腐食との比較のために用いた裸腐食試験材の 3 週間の試験前後の重量差を測定した。評価に当たっては亜鉛めっき分を補正計算し、下地の鉄の腐食減量のみで表示する方法を用いた。

2.5 塗装下腐食の観察と分析

観察と分析は以下の 3 種の手法で行った。

①各試験 3 週間後の塗装クロスカット材の腐食部を、上方より超音波顕微鏡 (AMS-3200M, 本田電子製) で観察した。媒質は水を用い、周波数は 200 MHz とした。

②各腐食試料のクロスカット部分を切り出し、樹脂に埋め込み、研磨した後に断面を光学顕微鏡で観察した。

③②の断面に対して、EPMA (X 線マイクロアナライザー) で各種元素の面分布観察と線分析を実施した。

Table 1. Materials.

Name	Material	Coating weight (g/m ²)
CR	Cold rolled steel	—
EG20	Electrogalvanized steel	20
EG40	Electrogalvanized steel	40
GI90	Hot-dip galvanized steel	90

Table 2. CCT conditions.

Salt Spray 35°C		Drying 35°C 60% RH		$R_{dry} = \frac{\text{Time for Drying} \times 100}{\text{Time for one cycle}}$ (%)
I.	8 hr.	0 hr.	0	
II.	4	4	50	
III.	0.5	7.5	93.8	

3. 結果及び考察

3.1 裸材の腐食特性

裸試料の腐食減量と、試験時間中での乾燥工程時間の占める比率 R_{dry} の関係を示したのが Fig. 1 である。腐食減量は R_{dry} に大きく依存しており、冷延鋼板も亜鉛めっき鋼板も R_{dry} が 50% のところで腐食減量は最大となる。これは、塩水噴霧工程から乾燥工程への移行時に腐食が最も促進されることを示しており、冷延鋼板の場合についてすでに報告されている結果⁷⁾²³⁾ と同じ傾向となっている。鋼種間で比較してみると、亜鉛めっきの目付量が多いほど腐食減量は少なくなっている。この傾向は R_{dry} の変化によってもほとんど変わらない。

3.2 塗膜下腐食の超音波顕微鏡観察結果

腐食条件 I. ($R_{dry} = 0\%$, SST) 3 週間後の冷延鋼板のクロスカット近傍に生じた塗膜ふくれの超音波顕微鏡観察結果を、Photo. 1 に示す。(a) はふくれの表面に、(b) はふくれ下の腐食生成物/鋼板界面の部分にそれぞれ焦点を合わせたものである。ふくれの下側まで腐食が進行しているのが観察される。Photo. 1 と同じ腐食条件での電気亜鉛めっき鋼板 (40 g/m²) のふくれ先端部

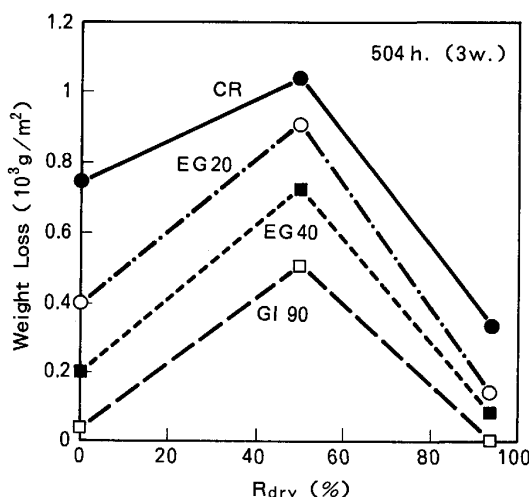
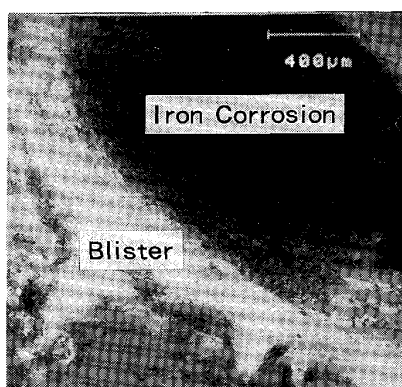
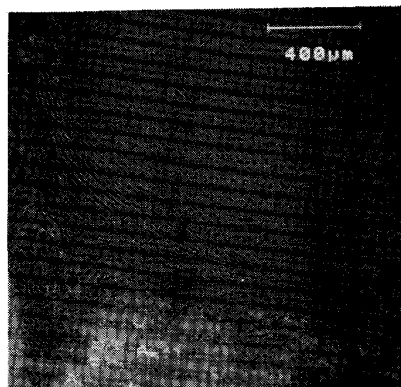


Fig. 1. The influence of drying time ratio (R_{dry}) on corrosion weight loss of unpainted steel sheets after three weeks exposure tests.

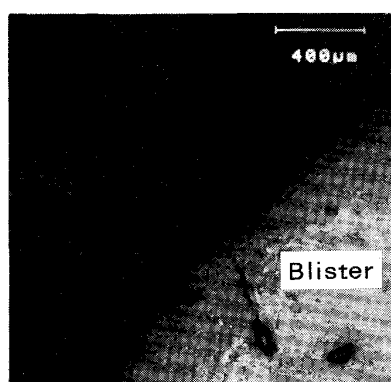


(a) Top Surface

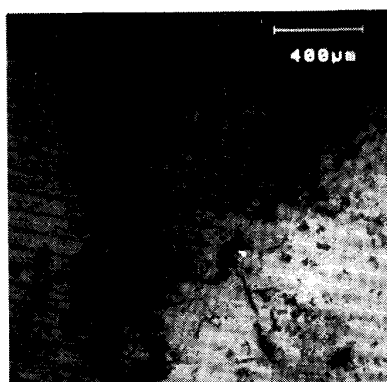


(b) Corrosion/Metal Surface

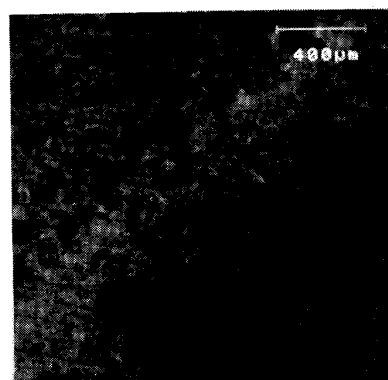
Photo. 1. Scanning acoustic micrographs of C-ED painted cold rolled steel sheet after three weeks exposure test of condition I.



(a) Top Surface

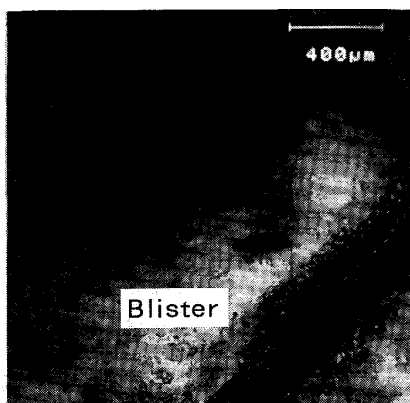


(b) Corrosion/Metal Surface

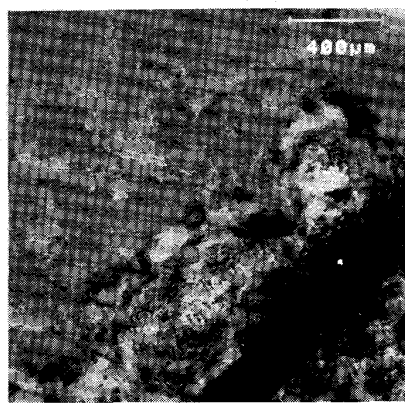


(c) Corrosion Edge/Metal Surface

Photo. 2. Scanning acoustic micrographs of C-ED painted electrogalvanized (40 g/m^2) steel sheet after three weeks exposure test of condition I.



(a) Top Surface



(b) Corrosion/Metal Surface

Photo. 3. Scanning acoustic micrographs of C-ED painted electrogalvanized (40 g/m^2) steel sheet after three weeks exposure test of condition III.

の結果を示したのが Photo. 2 である。この場合は、腐食生成物/鋼板界面の反射強度が高く、光った状態で観察される。電気亜鉛めっき鋼板と冷延鋼板との、反射強度の差の原因は腐食生成物の違いによるものと考えられるが、明確なことはわからない。(c) は、塗膜ふくれの先の塗膜と下地の界面部分に焦点を合わせたものであ

る。ここでは $500 \mu\text{m}$ 程度の幅で、周囲とは異なった層が見える。腐食条件 III. ($R_{dry} = 93.8\%$) の電気亜鉛めっき鋼板 (40 g/m^2) を観察した結果が Photo. 3 である。ふくれの表面、ふくれ下の腐食生成物/鋼板界面の状態はふくれの大きさが小さいことを除けば Photo. 2 と同様である。しかし、この場合には Photo. 2 (c) では 500

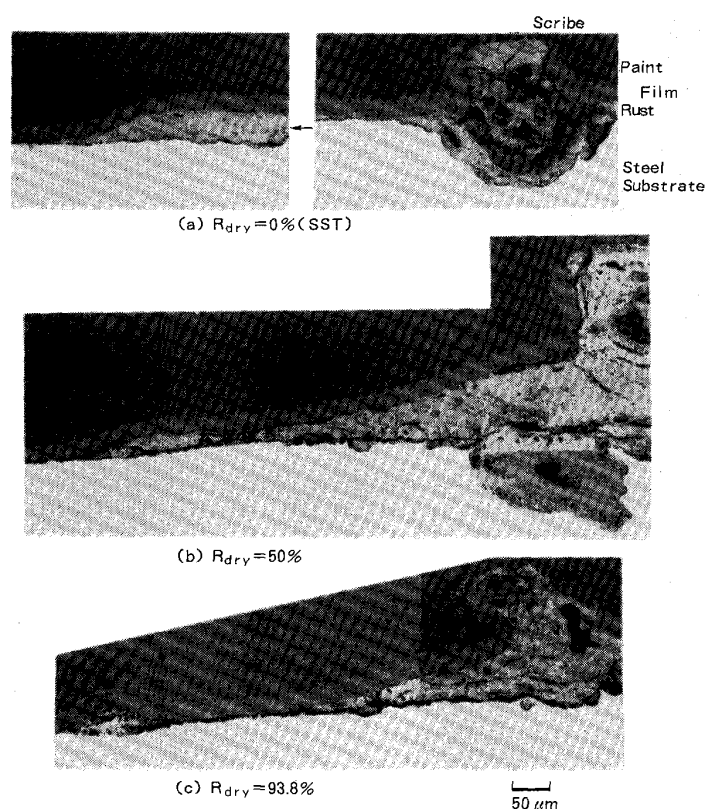


Photo. 4. Optical micrographs of cross section of C-ED painted cold rolled steel sheets after three weeks exposure tests.

μm 程度の幅で認められた塗膜ふくれの先の部分の塗膜と下地の界面の像は測定できなかった。

3.3 塗膜下腐食最先端部の光学顕微鏡観察結果

3種の腐食試験後の冷延鋼板の塗膜下腐食状況の光学顕微鏡観察結果を Photo. 4 に示した。塗膜を押し上げるように腐食最先端部まで鉄の腐食生成物が塗膜/鋼板界面に詰まっているのが観察される。しかし、その先での塗膜の鋼板表面からの剥離は認められない。これらの傾向は、 R_{dry} が変化しても変わらない。

電気亜鉛めっき鋼板 (40 g/m^2) の塗膜下腐食先端部の光学顕微鏡観察結果を示したのが Photo. 5 である。亜鉛めっきでは、亜鉛めっき層がほぼ完全に溶解し、鉄の腐食生成物と亜鉛の腐食生成物が混在していると考えられる領域 (Zinc dissolution tail) から完全な亜鉛めっきの存在が認められる領域 (Zinc dissolution head) まで、塗膜/亜鉛めっき界面に灰色の腐食生成物らしいものが存在するのが認められる。

しかし、この場合にもふくれの先での塗膜の剥離は認められない。

ここで腐食の状況を整理するために二つのパラメーター D と L を Fig. 2 のように整理する。ここで、パ

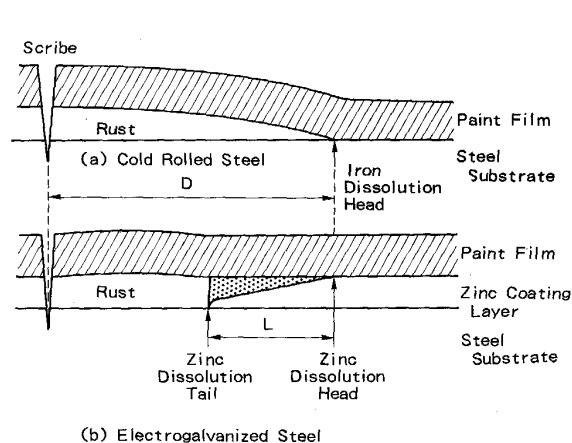


Fig. 2. Schematic figures of underfilm corrosion of (a) cold rolled and (b) electrogalvanized steel sheet.

ラメーター D は、塗膜ふくれや剥離よりも直接的にクロスカット部からの塗膜下腐食進行距離を示すと考えられるパラメーター¹⁸⁾ である。パラメーター L は、腐食先端部での亜鉛めっきの塗膜/めっき界面での溶出特性を示すと考えられるもので、灰色領域として観察される部分の長さである。

3.4 塗膜下腐食の乾燥時間依存性

塗膜下腐食進行距離 (D) のめっき目付量依存性に対する、 R_{dry} の影響を示したのが Fig. 3 である。 D の値は4試料の平均値で示してある。Fig. 1 の裸材の腐食減量結果とは傾向が異なっているのが明確である。いずれの鋼板でも R_{dry} の増加と共に塗膜下腐食進行距離 (D) の値は低下する。 R_{dry} が 0% である塩水噴霧試験環境下では冷延鋼板が亜鉛めっき鋼板より優れ、亜鉛めっき鋼板間でのめっき目付量依存性はほとんど無い。 R_{dry} が 50% になると冷延鋼板と亜鉛めっき鋼板の差はなくなる。 R_{dry} が 93.8% と高くなると塗膜下腐食進行距離 (D) は、冷延鋼板よりも亜鉛めっき鋼板の方が小さく、かつめっき目付量の増加と共にその値は低下する。これらの結果は、腐食試験条件は異なるが、3コートした冷延鋼板と電気亜鉛めっき鋼板 (20 g/m^2) の塗膜ふくれについて調べた黒川ら⁶⁾ の結果と一致する。

塩水噴霧試験と比較して R_{dry} の高い複合環境腐食試験を用いると、亜鉛めっき鋼板の塗膜密着性が冷延鋼板よりも優れているという観察結果は、いくつか報告されている^{6)~8)15)23)}。しかし従来の報告においては、いずれも乾燥工程では湿度を低下させると同時に温度も変化させ (上昇) たものとなっており、乾燥と温度の効果が分離されていない。しかし Fig. 3 の結果によれば純粋な乾燥工程の時間率 R_{dry} が高い場合に、亜鉛めっ

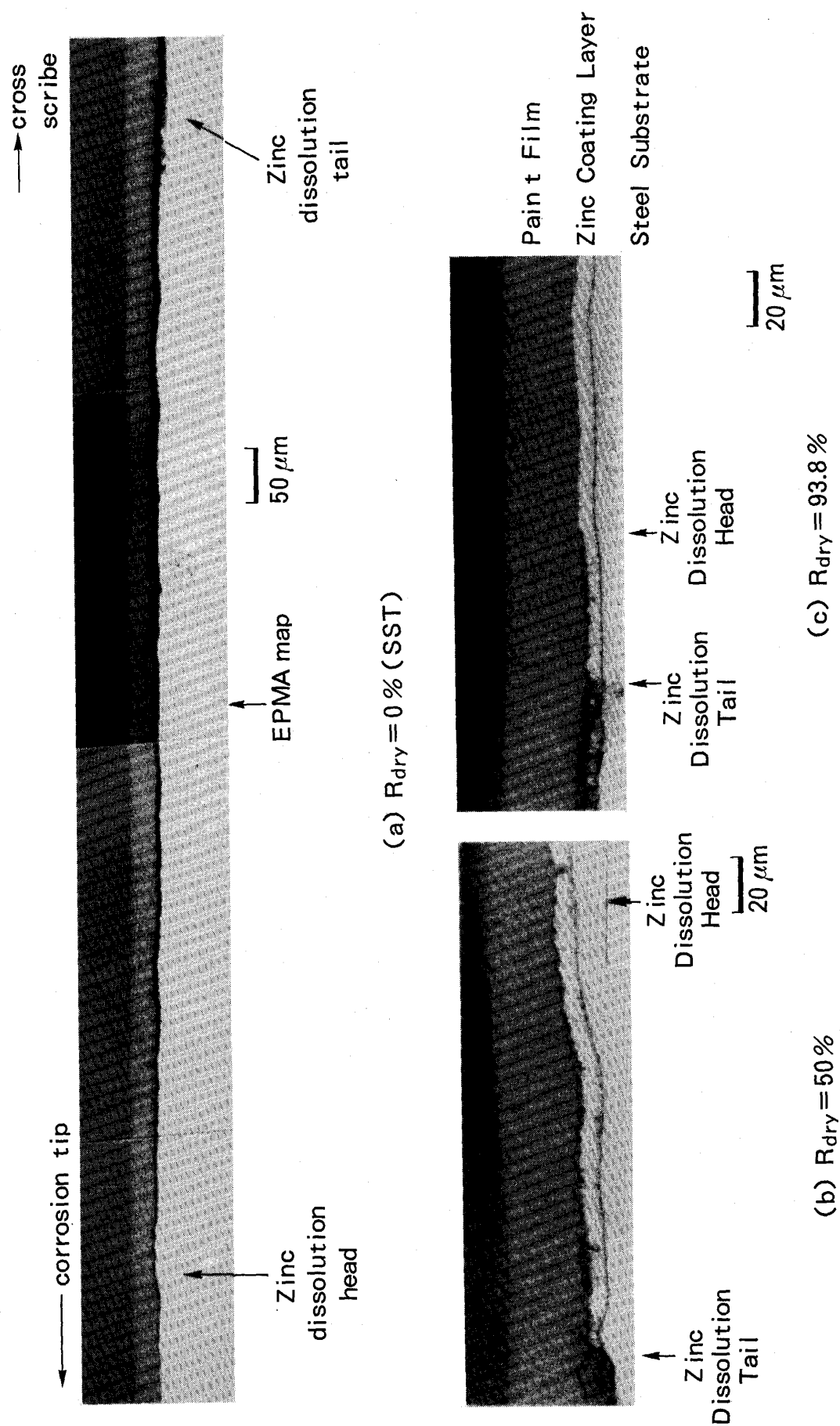


Photo. 5. Optical micrographs of cross section of C-ED painted electrogalvanized (40 g/m^2) steel sheets after three weeks exposure tests.

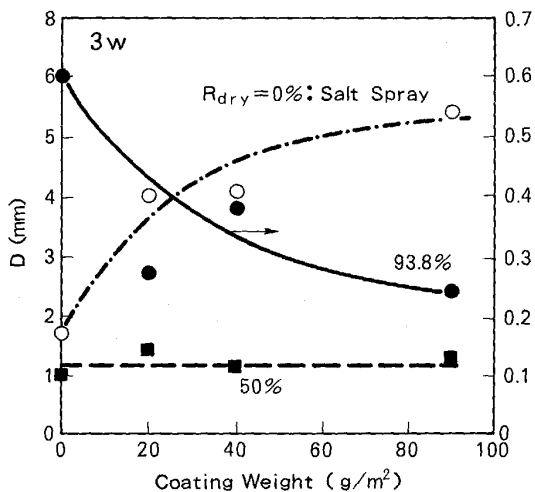


Fig. 3. The influence of drying time ratio (R_{dry}) on the length of underfilm corrosion (D) of C-ED painted cold rolled and zinc coated steel sheets.

き鋼板の塗膜下腐食速度が冷延鋼板の場合に比べて小さくなること、また R_{dry} の程度を制御することで塗膜下腐食に及ぼすめっき目付量の効果が再現できることが明らかとなった。

3.5 塗膜下腐食先端部の分析

$R_{dry} = 0\%$ (SST) の場合の、試料の塗膜/めっき界面の灰色部分の元素分布状況を EPMA で分析した

(Photo. 6). 測定部は灰色領域の中間であり、クロスカットより 3.6 mm、腐食最先端部 (Zinc dissolution head) より 0.6 mm の部位である。灰色部には Cl と、めっき中に比較すると低強度の Zn が重なって存在しているのがわかる。一方、この領域での Fe と O の存在はほとんど認められない。りん酸亜鉛皮膜に起因する P は灰色層/塗膜界面に存在し、カチオン電着塗膜の成分と考えられる Ti は塗膜に重なっている。

この中央部での線分析の結果、灰色部での Zn と Cl の存在比率は 8:1 程度であることがわかった。

以上の結果からこの灰色層は、化学量論的には、 Cl^- イオンの存在下で生成するといわれる $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2^{4)}$ あるいは $\text{ZnCl}_2^{19)}$ には完全には合致しないが、塩水散布促進暴露試験や複合環境腐食試験の場合にも観察されたように¹⁹⁾、めっきからアノード溶出した Zn^{2+} が主として塩化物として、存在しているものと推定される¹⁹⁾²⁰⁾²⁴⁾²⁵⁾。この Cl は、塗膜層には認められないことから、クロスカット部から、塗膜下を H_2O と共に侵入してきたものと考えられる。

めっき上層溶出領域 (L) を R_{dry} に対してプロットしたのが Fig. 4 である。各条件ごとの測定点 4 点をそのままプロットしてある。 L は R_{dry} の増加と共に大きく低下している。 L は、乾燥工程の存在する場合 ($R_{dry} =$

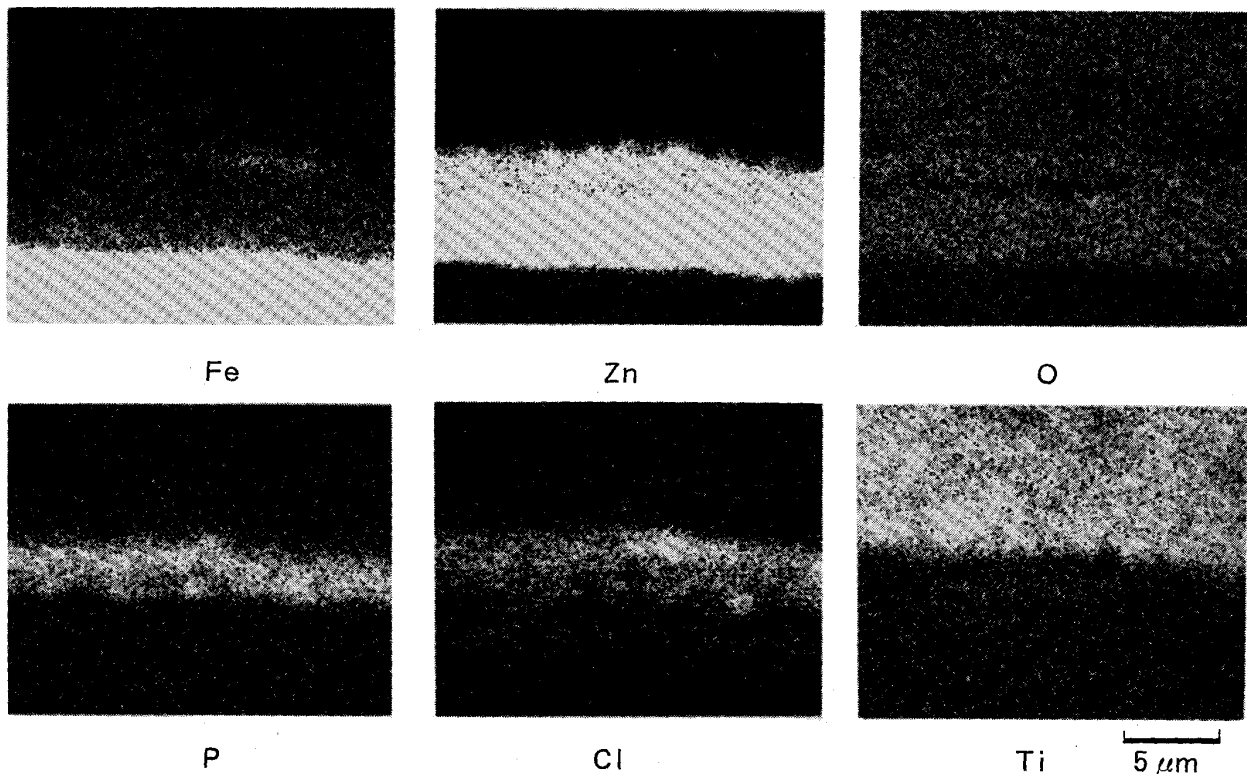


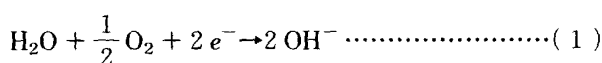
Photo. 6. EPMA maps showing distribution of Fe, Zn, O, P, Cl and Ti in the area shown in Photo. 6.

93.8%, 50%) は短い, 乾燥時間の無い ($R_{dry} = 0\%$, SST) 場合では非常に長い. 超音波顕微鏡で塗膜ふくれの先の塗膜と下地の界面と考えられる部分に焦点を合わせた場合に観察された (Photo. 2(c)) 500 μm 程度の幅の層は, おそらくこのめっき上層溶出領域 (L) であると考えられる.

従来から, 塗膜下腐食のメカニズムについては多くの説が提案されている.

塩水噴霧試験のような, 濡れた状態の長い試験では,

①クロスカット部がアノードに, ふくれの下部分が次式に従ってカソードになるマクロセルの形成によって腐食が進行するというもの⁴⁾⁵⁾⁸⁾¹⁶⁾や,



②最先端部にカソードが, その後方にアノードが位置しカソード先行で塗膜の下を横方向に腐食が進むとするもの⁹⁾¹⁷⁾等がある.

一方, 乾燥工程を含んだ試験, すなわち, 複合環境腐食試験や (促進) 暴露試験などでは, ①pH 測定や⁵⁾⁶⁾, 断面の観察などから^{17)~19)}, 腐食の最先端部はアノードであり, その先行により腐食は進むとする考え方や, 断面観察で腐食に先行してみられる塗膜の剝離部分に注目し, ②メカニカルな力によって生じた塗膜剝離部がアノードとなりその後方にカソードがあるとするもの¹⁵⁾¹⁰⁾, ③塗膜の剝離は浸透圧あるいは, 塗膜剝離のすぐ後方に位置するアノードでの亜鉛の溶解によって生じるわずかな酸性液によって塗膜が溶解するために生じるとするもの²⁰⁾, ④先行するカソード反応によって生じた OH^- イオンによるりん酸亜鉛皮膜の溶解が原因とするもの²⁶⁾ などがある.

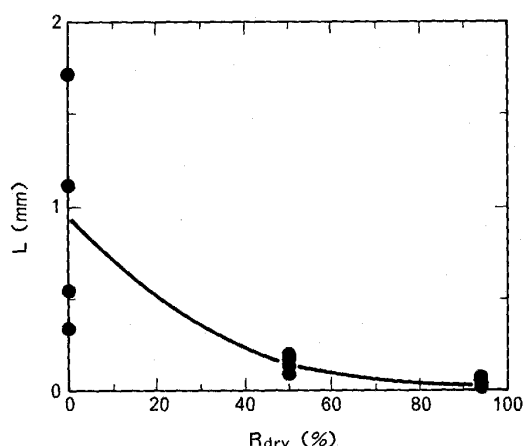


Fig. 4. Effect of drying time ratio (R_{dry}) on the length between the head and tail of zinc dissolution (L) of C-ED painted electrogalvanized (40 g/m²) steel sheets after three weeks exposure tests.

しかし, 塗膜下腐食最先端に着目した今回の結果では, 上記の説のいくつかでよりどころとする, 先端部での塗膜剝離現象が全く認められず, 腐食が進行していく先端部のめっき層では, 塩水噴霧試験の場合でも複合環境腐食試験の場合と同様なアノード溶解が生じていること, その面積は R_{dry} が高くなるほど小さくなることが見いだされた. 従って従来の知見と今回の結果とを総合すると, Fig. 5 に示したように最先端はアノード, その後方のふくれ部はカソードでありクロスカット部はアノードとなるような複合的なセルによって全体が形成され, これらの比率が R_{dry} と共に大きく変化するというように考えられる.

塩水噴霧試験をはじめとする R_{dry} の低い試験で, 冷延鋼板に比べて亜鉛めっき鋼板の塗膜下腐食が大きくなるのは, ①腐食最先端部では, Zn が塗膜/亜鉛界面側からアノード溶解しこれが進行方向に容易に広がっていくため, また②その後方の塗膜ふくれ部ではカソード反応により生じた OH^- により, めっき上層の Zn, 塗膜およびりん酸亜鉛皮膜が溶解するためと考えられる. これら二つのメカニズムはいずれも塗膜/亜鉛めっき界面で生ずるものであり, そのために亜鉛めっきの目付量が変わっても塗膜下腐食進行度がほとんど変化しなかったものと推定される.

一方, R_{dry} の高い場合には, 乾燥工程時には塩水噴霧試験に比較すると, H_2O と Cl の供給が途絶え, 塩水噴霧開始前の状態にいったん後退する²⁷⁾. この結果上記の二つのセル, 特にふくれ部とクロスカット間のセルは縮小される. 塩水噴霧の再開と共にこれら二つのセル

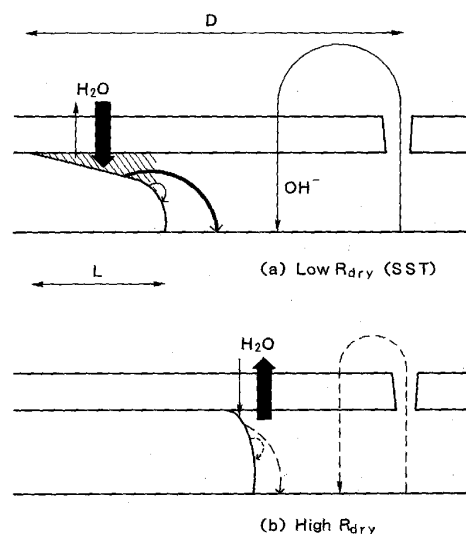


Fig. 5. Schematic figures of underfilm corrosion of zinc coated steel sheet in (a) low R_{dry} (SST) and (b) high R_{dry} corrosion test condition.

がゆっくりと再形成されていくものと考えられる。

R_{dry} の増加と共に亜鉛めっきの塗膜下腐食が冷延鋼板より少なくなる理由としては、 H_2O と Cl の総供給量が減少するために①先端部でのセルサイズが縮小し、塗膜/亜鉛界面側からの Zn のアノード溶解面積が減少して、めっき上層溶出領域 (L) が低下する。同時に後方の塗膜ふくれ部/クロスカット部のセルもさらに速い速度で縮小しカソード溶解が低下し先端部でのセルの方が支配的になること、② Zn がこれらの腐食環境からいったん隔離され、乾燥状態におかれるために Zn 自身の保護皮膜が形成されやすくなり亜鉛めっき本体の腐食速度が低下すること、③総 Cl^- 供給量の低下²⁸⁾、すなわち腐食先端部での Cl^- 濃度の低下による Zn のアノード溶解速度が減少すること²⁹⁾、が考えられる。

4. 結 言

温度と乾燥時の湿度を固定し、全試験時間中での乾燥時間比率のみを変化させた複合環境腐食試験での亜鉛めっき鋼板の塗膜下腐食の解析の結果以下のことが明らかになった。

①亜鉛めっき鋼板の塗膜下腐食最先端部では、めっき上方から亜鉛がアノード溶解し、これが塩化物として存在していると考えられる領域が認められた。試験時間中の乾燥工程時間の比率が高いほど、この面積は小さくなる。

②塗膜下腐食は、a)最先端がアノード、その後方がカソードとなるものと、b)クロスカット部がアノード、その近くの塗膜下の亜鉛めっき層がカソードとなるものの2種類のセルによって形成されると考えられる。これら二つのセルの比率が R_{dry} と共に大きく変化するため亜鉛めっき鋼板の塗膜下腐食形態と速度が変化すると考えられる。

文 献

- 1) 沼田充弘, 鬼沢浩二, 石田 亘: 自動車技術, **41** (1987), p. 738
- 2) C. STROM: SAE Technical Paper Series, 890704 (1989)

- 3) Y. MIYOSHI, M. KITAYAMA, Y. ITO and H. KOYAHARA: SAE Technical Paper Series, 840210 (1984)
- 4) Y. MIYOSHI, M. KITAYAMA, K. NISHIMURA and S. NAITO: SAE Technical Paper Series, 850007 (1985)
- 5) 西村一実, 三吉康彦, 羽田隆司: 鉄と鋼, **73** (1987), p. 892
- 6) 黒川茂男, 伴 典二, 市田敏郎, 入江敏夫: 鉄と鋼, **70** (1984), A96
- 7) Y. MIYOSHI, Y. OIE, M. AMANO and H. KOYAHARA: SAE Technical Paper Series, 820334 (1982)
- 8) T. HONJO, S. KUROKAWA, H. KIMURA and T. IRIE: SAE Technical Paper Series, 820334 (1982)
- 9) 三木賢二, 下郡一利, 佐藤広士, 池田貢基, 野村伸吾, 寺田 誠: 鉄と鋼, **72** (1986), p. 1090
- 10) 安谷屋武志, 原 富啓, 鷺山 勝, 本間俊之, 渡辺 勉: 鉄と鋼, **70** (1984), A92
- 11) H. E. TOWNSEND: SAE Technical Paper Series, 892569 (1989)
- 12) L. L. FRANKS: SAE Technical Paper Series, 892581 (1989)
- 13) F. BLEKKENHORST and E. N. SOEPENBERG: SAE Technical Paper Series, 892570 (1989)
- 14) M. L. STEPHAN: SAE Technical Paper Series, 892569 (1989)
- 15) D. M. SMITH and G. W. WHELAN: SAE Technical Paper Series, 870646 (1987)
- 16) W. FUNKE: Proc. Ord. Coatings, **9** (1981), p. 29
- 17) C. R. SHASTRY and H. E. TOWNSEND: Corrosion, **45** (1989), p. 103
- 18) 林 公隆, 伊藤陽一, 加藤忠一, 三吉康彦: 鉄と鋼, **76** (1990), p. 1496
- 19) 林 公隆, 伊藤陽一, 加藤忠一, 三吉康彦: 鉄と鋼, **76** (1990), p. 1317
- 20) W. J. van OOIJ, H. ANDERSON and G. STROM: Corrosion **88**, Paper No. 51, NACE (1988)
- 21) E. T. NOWAK, L. L. FRANKS and G. W. FROMAN: SAE Technical Paper Series, 820427 (1982)
- 22) J. V. STANDISH, G. W. WHELAN and T. R. ROBERTS: SAE Technical Paper Series, 831810 (1983)
- 23) 中山武典, 泊里治夫, 佐藤廣士: 材料とプロセス, **1** (1988), p. 1653
- 24) 羽木秀樹, 井口孝介, 林 安德, 東 敬: 鉄と鋼, **73** (1987), p. 1730
- 25) W. J. van OOIJ and T. JOSSIC: SAE Technical Paper Series, 870647 (1987)
- 26) T. JOSSIC, J. C. CHARBONNIER and D. DAUCHELLE: Corrosion **88**, Paper No. 50, NACE (1988)
- 27) 北山 実, 三吉康彦, 米野 実, 内藤 茂, 西村一実, 伊藤陽一: 鉄と鋼, **71** (1985), p. 885
- 28) 孫 旭臨, 辻川茂男: 材料とプロセス, **3** (1990), p. 668
- 29) 井口孝介, 鷺山 勝, 小池哲弘, 本間俊之, 渡辺 勉: 材料とプロセス, **1** (1988), p. 699