

論 文

陽極酸化, 大気酸化および PdO/TiO₂ 被覆処理
によるチタンの耐食性改善佐藤 広士*・上窪 文生*²・下郡 一利*Improvement of Corrosion Resistance of Titanium by Anodizing,
Thermal Oxidation and PdO/TiO₂ Coating

Hiroshi SATOH, Fumio KAMIKUBO and Kazutoshi SHIMOGORI

Synopsis :

It has already been made clear that corrosion resistance of titanium is improved by change of passive film composition from TiO and Ti₂O₃ to TiO₂. Therefore, in this paper, the effect of TiO₂ coating on corrosion resistance of titanium was investigated. Anodized, thermally oxidized and PdO/TiO₂ coated titanium specimens were used. Anodized titanium showed the same corrosion resistance as polished titanium did. This is due to the fact that anodized film was consisted of hydrated TiO₂ which dissolved in an HCl solution for short time. Corrosion resistance of titanium was significantly improved by thermally oxidation because of formation of TiO₂ which was stable even in a highly acidic solution. PdO/TiO₂ coated titanium showed an excellent corrosion resistance in HCl solutions. Moreover, crevice corrosion was suppressed by the coating. Many cracks were observed in PdO/TiO₂ films and titanium substrate was exposed at the crack. However, titanium substrate is polarized anodically to passive potential region by PdO/TiO₂ film because the coating film has high corrosion potential. This is a reason why PdO/TiO₂ coated titanium shows an excellent corrosion resistance.

1. 緒 言

チタンの優れた耐食性は, 表面に生成する極めて安定な不働態皮膜に由来することは古くから知られた事実である。チタンの不働態皮膜は, TiO, Ti₂O₃, TiO₂ あるいはこれらの水和物から構成されるが¹⁾, いずれの酸化物とも大気中や水溶液中で容易に生成するとともに, 水素イオンや塩化物イオンなどの aggressive ion に対して素地チタンを保護する機能を有している。

著者らは, チタン不働態皮膜を構成する酸化物を光電子分光分析 (XPS) などを用いて同定した結果, 不働態化の初期段階では TiO, Ti₂O₃ などの低級酸化物が主体を成すが, 時間とともに TiO₂ が増大することを見出した。すなわち, チタンの不働態皮膜は, 素地から順に TiO, Ti₂O₃, TiO₂ (それぞれ一部水和している) を主とする酸化物で構成され, TiO₂ の生成とともに耐食性がより向上することを報告した²⁾³⁾。

また, 主として還元性酸溶液中におけるチタンの耐食性を改善した Ti-0.15%Pd 合金についても不働態皮膜中に金属 Pd が濃縮するため, 短時間で合金の電位が noble になり, その結果 TiO₂ が早期に生成するため耐

食性にすぐれることを明らかにした。これらの事実は, あらかじめチタン表面に TiO₂ を強制的に付与すればその耐食性を改善できることを示唆している。

このような背景のもとに, チタンを陽極酸化あるいは大気酸化処理することにより表面に TiO₂ を付与した材料および PdO と TiO₂ を混合被覆した材料 (PdO/TiO₂-Ti と記す) とを調整し, これらの耐食性について検討した。

2. 実験方法

2.1 試験片の調整

供試材料には板厚 1 mm のチタン冷間圧延板 (JIS TP35C) を用いた。この材料の化学組成は, Fe : 0.078 %, O : 0.061 %, N : 0.002 %, H : 0.002 %, Ti : 残部である。この板材を 35×35 mm の大きさに機械加工した後表面を湿式エメリー紙により #400 仕上げを行い, アセトンで脱脂・乾燥したものを研磨処理試験片とした。

陽極酸化処理試験片は, 上記研磨処理試験片を室温の 2% H₃PO₄ 溶液中において, 電流密度 5 mA/cm² にて所定の電圧までアノード分極し, 引き続きその電圧にて定電圧電解を行ったものである。なお, この時対極とし

昭和 60 年 7 月 10 日受付 (Received July 10, 1985)

* (株)神戸製鋼所材料研究所 工博 (Materials Research Laboratories, Kobe Steel, Ltd., 1-3-18 Wakinohama-cho Chuo-ku Kobe 651)

*² (株)神戸製鋼所材料研究所 (Materials Research Laboratories, Kobe Steel, Ltd.)

ては Ag 板を用いた。

大気酸化処理試験片は研磨処理試験片を大気中にて 400~700°C の間の所定の温度で 10~60 min 間加熱したものである。

PdO/TiO₂-Ti は、既報のように⁴⁾チタン表面に Pd-Cl₂ と TiCl₃ の混合アルコール溶液を塗布し、乾燥後 600°C で 10 min 間加熱し、両塩を熱分解することにより、作製した。

2.2 表面皮膜の解析

陽極酸化および大気酸化皮膜については膜厚をエリプソメトリーにより測定した。すなわち、波長 546.1 nm の水銀単色光を光源として用い、チタン素地および不動態皮膜の光学定数をそれぞれ 3.09-1.11 *i*, 2.25-*k_fi* (*k_f*:皮膜の *k* 値)として SMITH & MANSFELD らの方法⁵⁾を参考にし偏光子の角度および検光子の角度からコンピュータにより膜厚を求めた。

また両試験片の一部を研磨した後室温の 5%Br₂-メタノール溶液中に浸漬し、素地チタンのみを溶解することにより表面皮膜を剝離採取して透過電子顕微鏡で観察するとともに電子線回折を行った。また XPS を用いて皮膜の組成を推定した。

PdO/TiO₂-Ti については、PdO/TiO₂ 皮膜の被覆前後の重量増から膜厚を換算した。皮膜組成は X 線回折と XPS を併用して同定した。

2.3 耐食性試験

全面腐食試験は主として HCl 溶液中で行った。沸点以下の試験には還流冷却式コンデンサーを設けた容量 1 l のフラスコ内に 700 ml の溶液を入れ、その中に同一の試験片各 2 枚を別々に浸漬した。所定の時間後試験片を取出しその重量減の平均値を求め平均腐食速度に換算した。沸点以上の試験には容量 500 ml のテフロン内張りチタン製オートクレーブを使用し、同上の手法により平均腐食速度を求めた。なおこの時の溶液量は 300 ml とした。

すきま腐食試験では、前記試験片の中央に直径 7 mm の穴をあけ、これを 2 枚重ね併せた後テフロンスペーサーを介したチタン製ボルトナットで締めつけたものを試験片として、NaCl で調整した各種 Cl⁻ イオン濃度の溶液中に浸漬した。沸点以下の試験には同様にフラスコを用い、沸点以上の試験にはオートクレーブを使用した。一定の時間浸漬後試験片を取り出し解体した。すきま部を肉眼と光学顕微鏡で観察し腐食の有無を確認した。

電気化学的試験では、照合電極として飽和カロメル電極 (SCE)、対極に白金めつきチタン板を使用し、ポテン

ショスタートにより 50 mV/min の電位走査速度で分極曲線を測定した。HCl 溶液中ではアノード・カソード両分極曲線を測定したが、NaBr 溶液中ではアノード分極曲線のみを測定し、電流が不動態保持電流レベルから急激に増大する電極電位を孔食電位として求めた。

3. 実験結果

3.1 表面皮膜性状

Fig. 1 は陽極酸化皮膜の厚さと印加電圧との関係調べた結果である。膜厚はいずれの陽極酸化時間においても印加電圧を高くすることにより、ほぼ直線的に増大

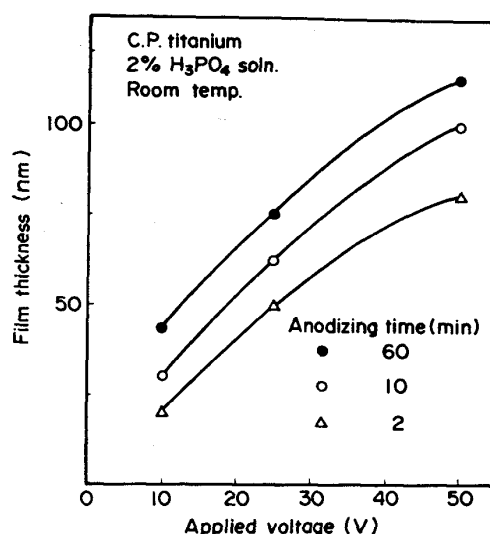


Fig. 1. Relationship between anodizing film thickness and applied potential.

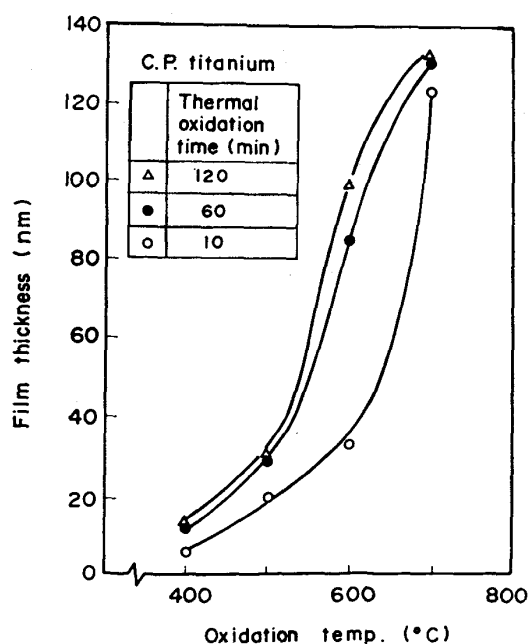
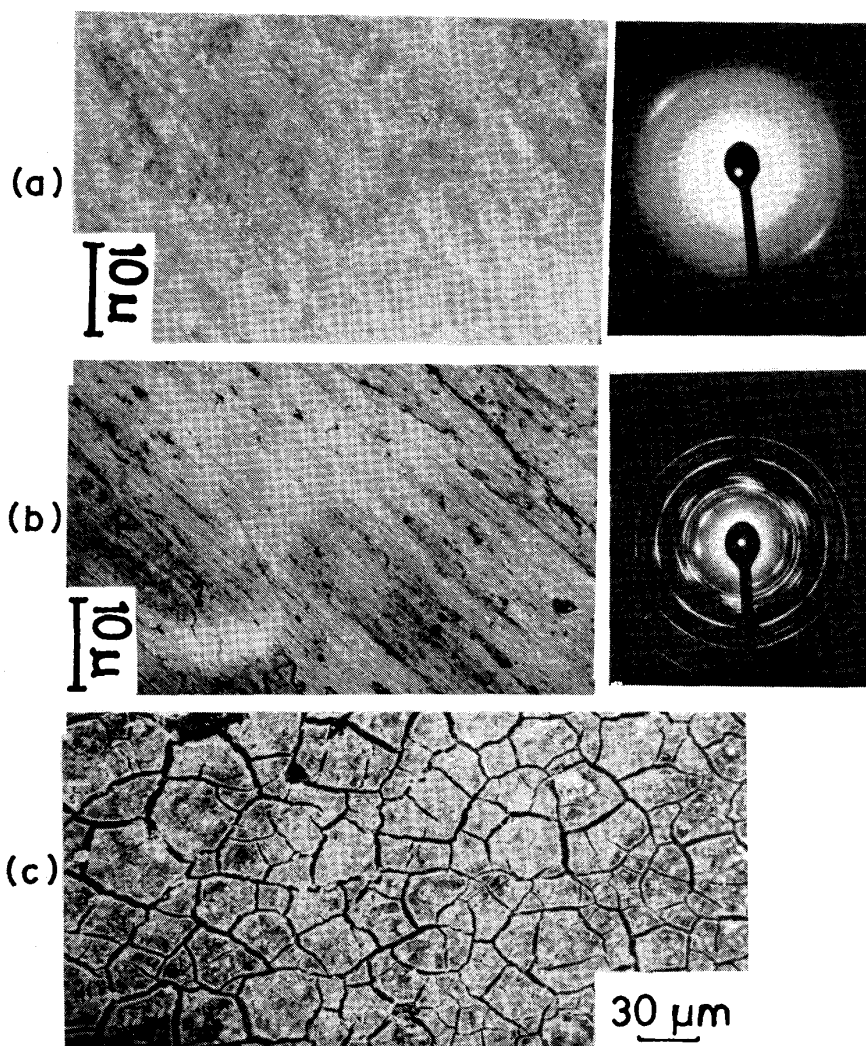


Fig. 2. Relationship between thermally oxidized film thickness and oxidation temperature.



(a) Anodized film (TEM) (b) Thermally oxidized film (TEM) (c) PdO/TiO₂ film (SEM)
 Photo. 1. TEMs of anodized and thermally oxidized films and SEM of PdO/TiO₂ film.

し 50 V の印加では 80~110 nm の膜厚が得られた。なおこの時チタンの陽極酸化皮膜は光の干渉作用に起因する色を呈し、膜厚の変化すなわち印加電圧の変化により各種の色が得られた。印加電圧と色との関係は次のとおりである；10 V：黄金色，25 V：青色，50 V：黄色

Fig. 2 には大気酸化処理皮膜の厚さと酸化温度との関係を示す。膜厚は酸化温度の上昇とともに増大し、特に 700°C では酸化時間の長短にかかわらず 120~130 nm に成長した。大気酸化皮膜もまた干渉色を呈し、400°C：薄黄色，500°C：黄色，600°C：青色，700°C：青緑色が得られた。本図には示していないが、800°C 以上で酸化処理を行うと、皮膜はスケール状に厚く成長し白色粉末状態を示すようになった。

PdO/TiO₂ 皮膜は外部からの被覆法によるのでその膜厚は任意に調整可能である。

Photo. 1 に陽極酸化皮膜 (a) と大気酸化皮膜 (b)

の透過電子顕微鏡像 (TEM) および PdO/TiO₂ 皮膜 (c) の走査型電子顕微鏡像 (SEM) を示す。まず陽極酸化皮膜については、ほぼ欠陥のない様相を呈しているが、電子線回折結果でアナターゼ型 TiO₂ に対応するリングは不明瞭にしか認められない。一方、大気酸化皮膜には局部的に微細な割れが認められ、電子線回折ではルチル型 TiO₂ に対応する明瞭なリングが得られた。

PdO/TiO₂ 皮膜の SEM はこの皮膜が非常に多くの割れを持つことを示している。しかも大きな割れ部では素地チタンが露出しており、その露出率は約 10% にも達する。

これらの皮膜を詳細に解析するために O1s^{1/2} 軌道の XPS スペクトルを測定した。Fig. 3 に示すように、陽極酸化皮膜には O-Ti 結合の他に O-H 結合 (水) を示すピークが得られたが、大気酸化皮膜には O-Ti 結合のピークのみが認められた。電子線回折と XPS の結

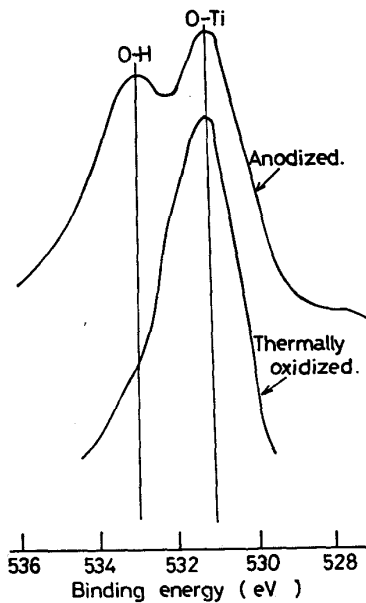


Fig. 3. XPS spectra of O 1s/2 orbital for anodized and thermally oxidized titanium films.

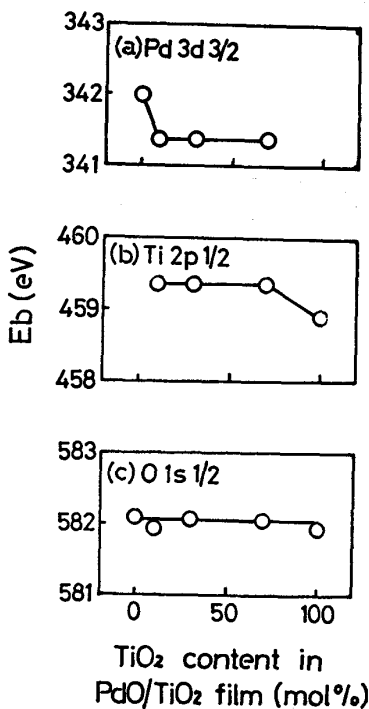


Fig. 4. Relationship between binding energy of Pd 3d^{3/2} and Ti 2p^{1/2} and TiO₂ content in PdO/TiO₂ film.

果を併せて考えると、陽極酸化皮膜は水和 TiO₂ (TiO₂·hyd), 大気酸化皮膜は無水 TiO₂ を主にした酸化物で構成されるものと推定される。

PdO/TiO₂ 皮膜についてX線回折を行つたところ、この皮膜は極く微量の Pd を含む PdO と TiO₂ から成ることが確認された。さらに XPS により PdO と TiO₂ のモル百分率を変えた試料の Pd 3d^{3/2} および

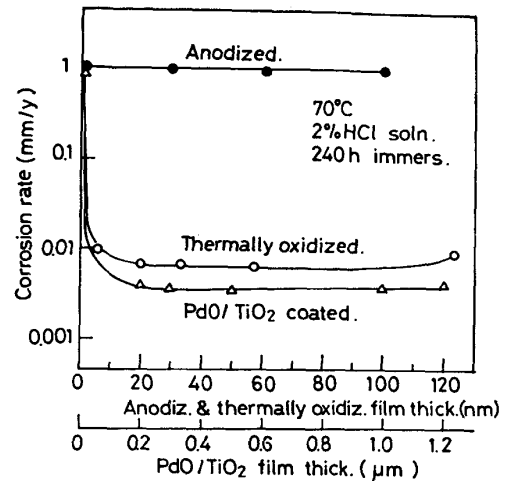


Fig. 5. Effect of surface film thickness on corrosion rate of anodized, thermally oxidized and PdO/TiO₂ coated titanium.

Ti 2p^{1/2} 軌道のスペクトルを測定した。この結果をFig. 4 に示す。PdO 中に TiO₂ を含有させることにより Pd 3d^{3/2} と Ti 2p^{1/2} 軌道の結合エネルギーが互いに変動し、両酸化物が単なる混合物ではなく化合物のような状態になることが推測された。

3.2 耐食性試験

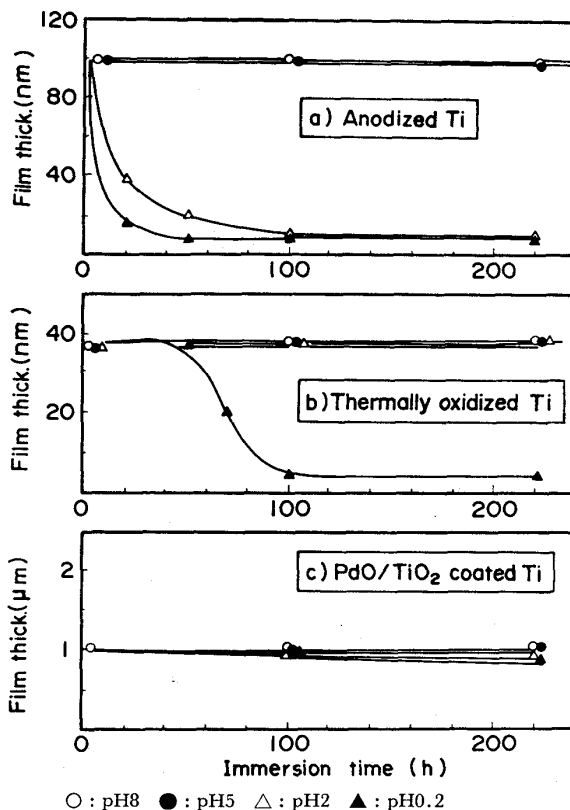
3.2.1 表面皮膜の耐久性

チタンの HCl 溶液中における耐食性におよぼす表面皮膜厚さの影響を調べた結果を Fig. 5 に示す。この図から明らかなように、陽極酸化皮膜では膜厚を厚くしてもチタンの腐食速度は改善されなかつた。一方、大気酸化皮膜では膜厚を厚くするとともに腐食速度を低減できた。しかし 33 nm の皮膜を付与した材料 (600°C×10 min 酸化処理) と 123 nm の皮膜を付与した材料 (700°C×10 min 酸化処理) とでは、わずかに後者の方が腐食速度が大きくなつた。これは皮膜の TEM 観察結果から 700°C 酸化処理で生成した皮膜の方が割れが多くなり、素地の露出率が大きくなつたためと思われる。

PdO/TiO₂-Ti については、皮膜を 0.5 μm 以上付与することにより腐食速度を著しく減少することができた。

以上の結果をもとにして、以下の試験には陽極酸化処理材として 50 V×10 min 処理したもの、大気酸化処理材として 600°C×10 min 処理したもの、PdO/TiO₂-Ti は皮膜を 1 μm 被覆処理したものを供した。

Fig. 6 は陽極酸化、大気酸化および PdO/TiO₂-Ti を pH の異なる沸騰 HCl 溶液中に浸漬し、表面皮膜の厚さの経時変化を調べた結果である。この図より明らかなように陽極酸化皮膜は、pH 5 および 8 の溶液中では 220 h にわたつて初期の膜厚 100 nm を保つが、pH が



○: pH8 ●: pH5 △: pH2 ▲: pH0.2
Anodizing: 50V×10min, Thermal oxidation: 600°C×10min
Fig. 6. Change of film thickness of anodized, thermally oxidized and PdO/TiO₂ coated titanium with immersion time in HCl solutions at boiling point.

2以下では 50 h 程度で皮膜が消失してしまつた。この時溶液中にはなんら残渣は存在しなかつたことから陽極酸化皮膜は化学的な溶解により消失したものと考えられる。

次に大気酸化皮膜については、pH 2~8 の溶液中で安定であり陽極酸化皮膜より耐酸性に優れることが分かる。しかし pH 0.2 の溶液では 100 h 程度で皮膜が消失した。この時の状況を目視観察すると、試験片は 40 h 程度から局所的に H₂ ガスを発生して腐食し始め、次第に皮膜が剝離しやがて全面的に腐食が進行することを認めた。すなわち、大気酸化皮膜は pH 2 の HCl 溶液中でも本質的には溶解せず、何らかの皮膜欠陥部の素地チタンが腐食を受けるため剝離してしまふものと思われる。

PdO/TiO₂-Ti については、pH 0.2~8 の HCl 溶液中ですべて安定であり極めて酸に強い皮膜であることが分かる。

3.2.2 耐全面腐食性

Fig. 7 は各種表面処理チタンの腐食速度におよぼす HCl 濃度の影響を調べた結果である。陽極酸化処理材

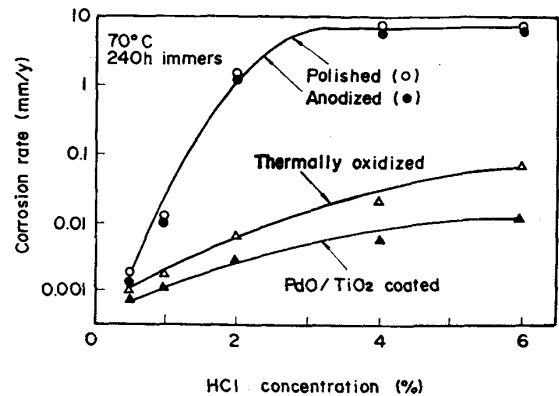


Fig. 7. Effect of HCl concentration on corrosion rate of polished, anodized, thermally oxidized and PdO/TiO₂ coated titanium.

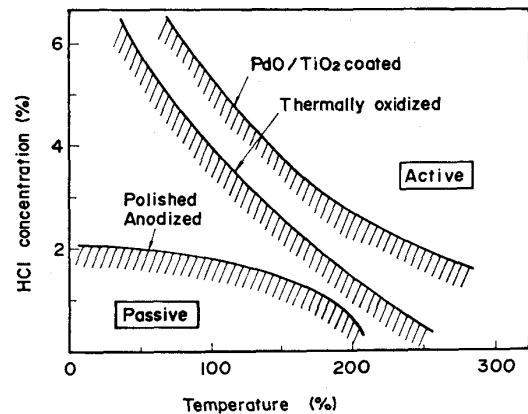


Fig. 8. Critical HCl concentration and temperature of active/passive state for polished, anodized, thermally oxidized and PdO/TiO₂ coated titanium (240 h immersion).

は研磨処理材と同じ腐食速度を示した。これは前述のように陽極酸化皮膜が HCl 溶液中で溶失してしまうことに起因する。次に大気酸化処理材については、HCl 濃度 6% まで大幅な耐食性改善効果が認められ、皮膜も 240 h の浸漬期間中健全に保たれた。PdO/TiO₂-Ti は、大気酸化処理チタンよりさらに腐食速度が小さくなり、6% HCl 溶液中でも約 0.01 mm/y の小さな値を示した。この値から 240 h 浸漬の厚さ減少量を換算すると 0.27 μm に相当するが、腐食試験後の溶液分析を行うと Pd は極くわずかししか検出されず Ti が多く検出された。PdO/TiO₂ 皮膜中の TiO₂ は不溶性であるので⁷⁾、PdO/TiO₂-Ti のわずかな腐重減量はほとんどが素地チタンの微量溶出に由来することが明らかになった。

同様の試験を HCl 濃度、温度を変えて行い、それぞれの表面処理チタンについて腐食速度が 0.1 mm/y をこえるか/こえないかによつてそれぞれの領域を Active/Passive と表示した結果が Fig. 8 である。この図より大気酸化処理チタンと PdO/TiO₂-Ti は、研磨処理や

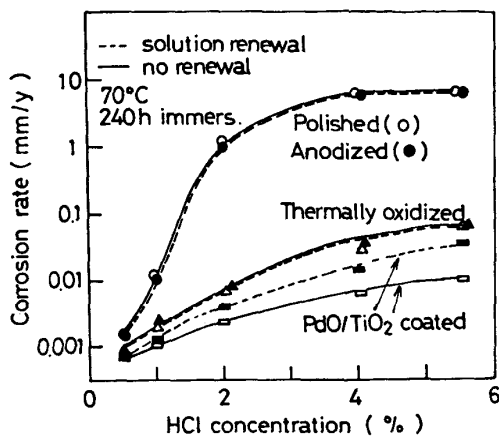


Fig. 9. Effect of solution renewal on corrosion rate of polished, anodized, thermally oxidized and PdO/TiO₂ coated titanium.

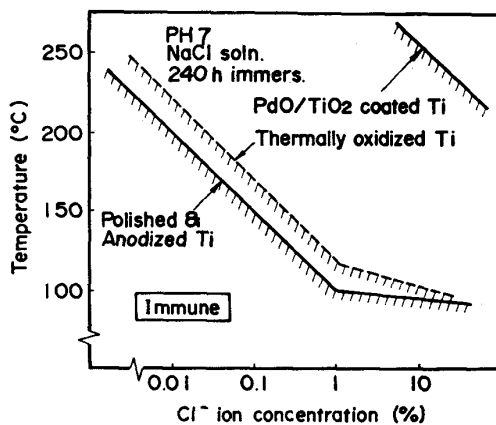


Fig. 10. Crevice corrosion criteria for polished, anodized, thermally oxidized and PdO/TiO₂ coated titanium (metal/metal crevice).

陽極酸化処理チタンに比べて特に低温，低 HCl 濃度側の Passive 領域が広がることがわかる。

以上の腐食試験は静止溶液中において行つたが，一般にチタンの耐食性は液更新により劣化することが知られている⁶⁾。この点について検討するために各種 pH に調整した HCl 溶液を 8 h ごとに更新して各試験片の腐食速度を調べた。その結果を Fig. 9 に示す。陽極酸化および大気酸化処理チタンは液更新に関係なく腐食速度は一定であつたが，PdO/TiO₂-Ti は液更新を行うと腐食速度が増大した。この結果から，TiO₂ 皮膜は液中の Ti イオン濃度に無関係に安定であるが，PdO/TiO₂ 皮膜は液更新によつて液中の Pd イオンが減少すると溶出量が増えるものと推察される。

3.2.3 耐局部腐食性

Fig. 10 に各種表面処理チタンの NaCl 溶液中におけるすきま腐食試験結果を示す。温度と Cl⁻ イオン濃度との関係で示したすきま腐食健全域 (図中斜線部；

Immune) と発生域との境界を求めた。ここで各試験片の金属/金属すきまを観察し明確に白色の腐食生成物が生じたもののみをすきま腐食発生と判定し，単なる干渉皮膜の変色にとどまるものは健全とした。まず，陽極酸化処理チタンについては研磨処理チタンとほぼ同じすきま腐食限界を示すことが分かる。チタンのすきま腐食がすきま内溶液の高 Cl⁻ イオン濃度化，低 pH 化による活性腐食と定義すると，前述のように陽極酸化皮膜は低 pH 溶液中で溶失するためすきま腐食の改善効果がないことも肯定できる。事実試験後のすきま内において着色陽極酸化皮膜は消失しチタン素地の色相を呈していた。

大気酸化処理チタンは研磨処理チタンに比べてすきま腐食健全域がわずかに広がった。この改善効果は Fig. 7 あるいは Fig. 8 に示した全面腐食速度の改善効果に比較して小さい。この理由については後の考察で述べる。

PdO/TiO₂-Ti は極めてすぐれた耐すきま腐食性を示した。これはすでに耐すきま腐食性材料として評価の高い Ti-0.15%Pd 合金の耐食性にほぼ匹敵するものである⁸⁾。

次に Br⁻ 溶液中における孔食試験の結果について述べる。チタンはハロゲン溶液中における耐孔食性が非常にすぐれた材料であるが高温の Br⁻ 溶液中においては比較的低い孔食電位を示す。pH 7 に調整した沸騰 0.8% NaBr 溶液中において陽極酸化および大気酸化処理チタンのアノード分極曲線を測定し，孔食電位 V_c' を求めた結果を Fig. 11 に示す。なお本環境中では PdO/TiO₂-Ti は PdO の触媒作用により Br₂ 発生反応 ($2Br^-$

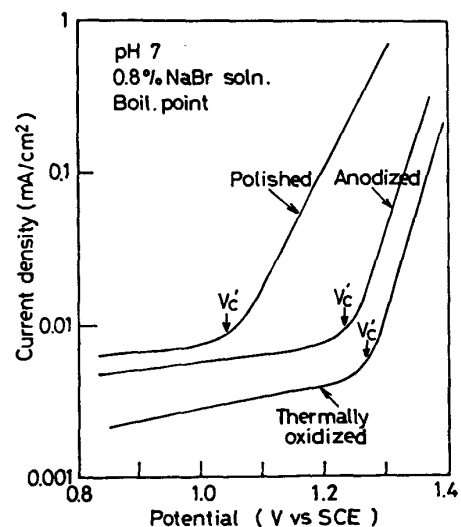


Fig. 11. Anodic polarization curves and pitting potential of polished, anodized and thermally oxidized titanium.

→ $\text{Br}_2 + 2e$)が起るため試験から除外した. Fig. 11 より陽極酸化および大気酸化処理材とも孔食発生電位は研磨処理材に比べて約 0.2 V 向上し耐孔食性が改善されることが判明した.

4. 考 察

陽極酸化皮膜は主として $\text{TiO}_2 \cdot \text{hyd}$, 大気酸化処理皮膜は TiO_2 で構成されることが分かった. 両酸化皮膜の化学的性質については POURBAIX⁹⁾により $\text{TiO}_2 \cdot \text{hyd}$ は pH 3 以下の酸性溶液中で電位に関係なく溶解するが, TiO_2 は電位さえ noble に保たれば酸に不溶性である一たとえば, pH 0 では約 -0.6 V (SCE) より noble であれば TiO_2 は安定であることが明らかにされている. 従つて Fig. 6 に示したように陽極酸化皮膜は pH 5~8 の領域で経時的に皮膜厚さは一定であるが, pH 0.2~2 では短時間内に皮膜が溶失することになる. また大気酸化処理チタンの沸騰 HCl 溶液 (pH 0.2) 中における自然電位を実測したところ $-0.2 \sim 0 \text{ V}$ であり, この環境中で大気酸化皮膜が溶失しないことも理解される.

大気酸化処理により酸溶液中におけるチタンの耐全面腐食性は大幅に改善されたが, 耐すきま腐食性については改善されなかつた. この理由については, 全面腐食試験片の場合極く小さい面積の割れ部がアノード, ほとんどの面積を占める皮膜健全部がカソードとなり両者の混成電位は全面積のほとんどを占める皮膜健全部の電位に近い値となる. 皮膜健全部の電位は $0 \sim -0.1 \text{ V}$ (SCE) 程度の noble な電位を有するので結局割れ部の素地チタンは不動態域の電位までアノード分極されるため研磨処理チタンに比べてより高 HCl 濃度および高温側まで耐食域が広がるものと考えられる.

一方, すきま腐食試験片の場合はすきま内がアノード, すきま外がカソードを分担するが, 両者の間には狭いすきま内溶液抵抗に起因する電位の IR 降下が生じるため, すきま内はすきま外の noble な電位まで分極されない. 従つて, すきま内溶液の高 Cl^- イオン濃度化, 低 pH 化が進行すると, すきま内における大気酸化皮膜欠陥部からチタン素地で腐食を起し皮膜を剝離しやすくするため腐食はより起こりやすくなる. 以上のことから大気酸化処理がチタンのすきま腐食防止に対しさほど効果的でないことが理解される.

$\text{PdO}/\text{TiO}_2\text{-Ti}$ については, PdO/TiO_2 皮膜に多数の大きな割れが存在し素地チタンが露出しているにもかかわらず全面腐食, すきま腐食ともすぐれた抵抗性を示した. この現象を説明するために沸騰 2% HCl 溶液中

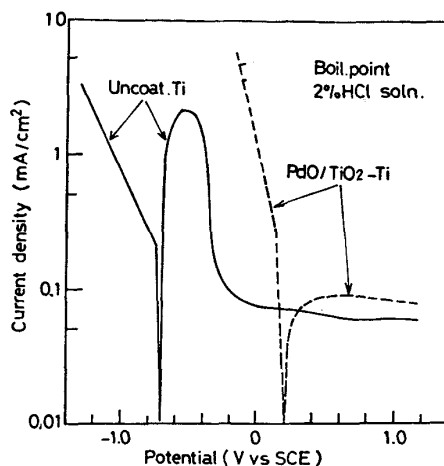


Fig. 12. Polarization curves of polished and PdO/TiO_2 coated titanium in 2% HCl solutions at boiling point.

において研磨処理チタンと PdO/TiO_2 30-Ti の分極曲線を測定した. その結果 Fig. 12 に示すように研磨処理チタンの自然電位は -0.7 V (SCE) と低く, アノード分極曲線には明瞭な活性態溶解電流ピークが認められた. しかし PdO/TiO_2 30-Ti は自然電位が $+0.2 \text{ V}$ (SCE) と素地チタンの不動態域にあり, アノード分極曲線には活性態電流が認められない. このことから, PdO/TiO_2 -Ti については, 約 0.2 V の noble な電位を有する PdO/TiO_2 皮膜健全部により割れ部の素地チタンが不動態域までアノード分極されることによりすぐれた耐食性を示すものと考えられる. この機構は大気酸化処理チタンと類似しているが PdO/TiO_2 皮膜健全部の方が大気酸化皮膜健全部より noble な電位を有し, しかもカソード分極が小さいため素地チタンのアノード防食効果が大きいという違いがある.

Fig. 9 に示したように PdO/TiO_2 皮膜は液更新が頻繁に行われる場合には溶解速度が大きくなるという特徴がある. 従つて耐全面腐食材料として PdO/TiO_2 -Ti を適用する場合にはこの点に留意する必要がある. しかし耐すきま腐食材料として適用する場合には, すきま内溶液が更新され難いことを考えると PdO/TiO_2 -Ti の寿命は極めて長いものと予想される.

5. 結 言

陽極酸化, 大気酸化および PdO/TiO_2 被覆処理によりチタン表面に強制的に TiO_2 を付与することによりチタンの耐食性改善を図つた. その結果は次のようにまとめられる.

(1) 陽極酸化皮膜は $\text{TiO}_2 \cdot \text{hyd}$ を主とする酸化物で構成されるため, 酸溶液中では皮膜が溶失しチタンの

耐全面腐食性や耐すきま腐食性は改善されない。しかし中性溶液では TiO₂·hyd 皮膜は健全に保たれ、Br⁻ イオン溶液中における孔食電位の向上効果が認められた。

(2) 大気酸化皮膜は酸にも不溶性の TiO₂ で構成されるため全面腐食, すきま腐食, 孔食ともに改善された。しかしすきま腐食の改善程度はさほど大きくない。

(3) PdO/TiO₂-Ti は大気酸化処理チタンよりもさらに全面腐食, すきま腐食が改善された。PdO/TiO₂ 皮膜には多数の割れが存在し素地チタンが露出しているが, PdO/TiO₂ 皮膜健全部により素地チタンが不働態域までアノード分極されるため優れた耐食性を示す。

文 献

- 1) A. M. SUKHOTIN and Z. I. TUMGUSOVA: *Protect. of Metals*, 11 (1970), p. 573
- 2) K. SHIMOGORI, H. SATOH, H. TOMARI and A.

AOKI: *Titanium and Titanium Alloys*, ed. by J. C. WILLIAMS and A. F. BELOV (1981), p. 881 [Plenum Press]

- 3) 佐藤広士: 日本材料学会第 28 回腐食防食部門委員会資料 (1984)
- 4) 福塚敏夫, 下郡一利, 佐藤広士, 上窪文生: *防食技術*, 28 (1979), p. 429
- 5) T. SMITH and F. MANSFELD: *J. Electrochem. Soc.*, 119 (1972), p. 663
- 6) A. TAKAMURA, K. ARAKAWA and Y. MORIGUCHI: *The Science Technology and Application of Titanium*, ed. by R. I. JAFFEE (1970), p. 209 [Pergamon Press]
- 7) チタンニウム懇話会編: *チタン・ジルコニウム・ハフニウム* (1965), p. 233 [アグネ]
- 8) J. B. COTTON: *Localized Corrosion (NACE)* (1971), p. 623
- 9) M. POURBAIX: *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions* (1966), p. 213 [Pergamon Press]