

Ti合金の電子論に基づく結合次数と塩酸水溶液中における活性腐食速度との関係

森下 政夫*・筑田 昌宏*²・芦田 喜郎*
森永 正彦*³・湯川 夏夫*⁴・足立 裕彦*⁵

Correlation between Bond Order Based on Electron Theory and Active Corrosion Rate for Ti-based Alloys Attacked in HCl Solution

Masao MORISHITA, Masahiro CHIKUDA, Yoshio ASHIDA,
Masahiko MORINAGA, Natsuo YUKAWA and Hirohiko ADACHI

Synopsis:

In order to understand alloying effects on the corrosion resistance of titanium, polarization curves were measured at 343 K in 10 mass% HCl solution with various Ti-M binary alloys (M=Al, Nb, Ta, Zr, Hf, Fe, V, Cr, Mo, Co and Ni). The results were interpreted using an alloying parameter obtained by a molecular orbital calculation. The parameter is the bond order (*Bo*) which is a measure of the strength of the covalent bonds between titanium and alloying elements. It was found that alloys containing the elements with higher *Bo* values showed a lower critical anodic current density in the polarization curve and hence higher corrosion resistance. It is likely that the *Bo* is a convenient parameter for describing the corrosion rate of titanium alloys in an acid environment such as a hydrochloric acid.

Key words: corrosion of titanium alloys; polarization curve; molecular orbital calculation; bond order (*Bo*); critical anodic current density; hydrochloric acid.

1. 緒 言

Tiは不動態化しやすい特徴をもっているが、塩酸、硫酸など還元性酸環境では腐食されやすい性質がある。そのため、これまでTiの耐食性に及ぼす各種合金元素の影響が調べられている^{1)~12)}。しかしながら、合金元素の添加効果を電子論的に検討したものはない。著者らは¹³⁾、Tiの腐食に及ぼす合金元素の添加効果を明らかにするために、温度343 K、10 mass% 硫酸中における種々の2元Ti-M合金の分極曲線を測定した。そして結果を、分子軌道計算に基づく二つのパラメーターにより評価した。二つのパラメーターは、結合次数^{14)~17)} (*Bo*)と*d*軌道エネルギー準位 (*Md*)¹⁸⁾¹⁹⁾である。*Bo*は、Tiと合金元素の間の共有結合の強さを表すパラメーターであり、*Md*は、元素の電気陰性度と相関をもつパ

ラメーターである。*Bo*を高くする元素を含んだ合金は、活性溶解のピーク電流密度が減少し、高い耐食性を示すということが判明した。一方、*Md*は、合金の腐食電位と相関するということがわかった。本報では、硫酸と同じく、還元性環境の塩酸中でのTiのアノード溶解に及ぼす合金元素の影響を調べ、その結果を電子論によって評価した。

2. 方 法

2.1 試料作製

Tiは同素変態し、低温相は最密六方格子(hcp)の α 相、高温相は体心立方格子(bcc)の β 相である。試験材の化学組成をTable 1に示した。それらは純Tiに、それぞれ、Al, Nb, Ta, Hf, Zrを2~10 at%の範囲で添加した2元 α 相合金、および、Fe, V, Cr, Mo, Coを

平成元年9月日本金属学会にて一部発表 平成2年3月8日受付 (Received Mar. 8, 1990)

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

*3 豊橋技術科学大学 Ph.D. (Toyohashi University of Technology)

*4 豊橋技術科学大学 工博 (Toyohashi University of Technology)

*5 兵庫教育大学 工博 (Hyogo University of Teacher Education)

Table 1. Chemical compositions and parameters of Ti-M binary alloys.

Alloy (at%)	Structure	\overline{Bo}	\overline{Md} (eV)
Ti	hcp	3.513	2.447
Ti-10 Zr	hcp	3.531	2.495
Ti-10 Hf	hcp	3.528	2.500
Ti-2 Ta	hcp	3.517	2.449
Ti-2 Nb	hcp	3.519	2.447
Ti-10 Al	hcp	3.492	2.422
Ti-2 Al	hcp	3.509	2.442
Ti	bcc	2.790	2.447
Ti-22 V	bcc	2.793	2.133
Ti-11 Mo	bcc	2.820	2.394
Ti-12 Fe	bcc	2.773	2.270
Ti-12 Cr	bcc	2.789	2.331
Ti-8 Co	bcc	2.769	2.316
Ti-8 Ni	bcc	2.760	2.309

Table 2. Conditions of heat treatments of hcp Ti-M binary alloys.

Composition (at%)	Holding temperature (K)	Holding time (ks)
Ti	1093	3.6
Ti-10 Zr	1003	7.2
Ti-10 Hf	1073	3.6
Ti-2 Ta	943	7.2
Ti-2 Nb	943	7.2
Ti-10 Al	1173	7.2
Ti-2 Al	1173	7.2

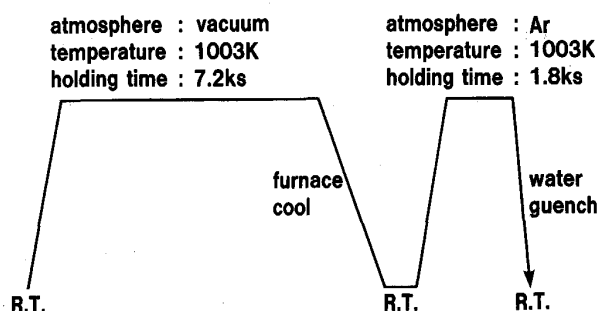


Fig. 1. Condition of heat treatment of bcc Ti-M binary alloys.

8~22% の範囲で添加し、高温相を安定化した²⁰⁾²¹⁾ 2元 β 相合金である。純Tiは純度99.6%、添加金属は純度99.9%のものを用い、Arアーク溶解により $\phi 40 \times 14$ (mm), 100gのインゴットを溶製した。このインゴットを1373K、真空中で86.4ksの均質化焼鈍、1273Kで $25 \times 80 \times 10$ に熱間鍛造、1123Kで $25 \times 90 \times 7$ に熱間圧延を行った後、熱処理した。熱処理後機械加工により、 $15 \times 15 \times 2$ の試験片を各組成について4枚ずつ作製し、エメリー紙により#500番まで表面仕上げした。この試験片を3枚は分極試験、1枚は浸漬試験に供試した。熱処理条件の詳細は、Table 2に示したように、 α 相合金は、 α 域の各温度で真空中に保持後炉冷した。 β 相合金は、Fig. 1に示したように、1003Kで真空中に保持後炉冷し、脱水素処理した後、 β 域の1003Kに再加熱保持後、水冷した。なお、純Tiは室

温ではbcc構造をもたないために、bcc構造の純Tiについては、後述の \overline{Bo} 、 \overline{Md} 値の計算結果のみを比較検討のために用いた。

2.2 腐食試験

分極試験は、腐食液10% HCl水溶液、温度343Kの条件とし、照合電極に銀塩化銀電極を用いて、1.8ks Ar脱気し、さらに1.2ks保持して腐食電位が安定化した後、走査速度0.83 mV/sで、Ar雰囲気中アノード分極を行った。

浸漬試験は、アノード分極試験と同様、10% HCl中、温度343Kの条件で行った。大気中172.8ks試料を浸漬し、そのときの腐食減量を測定し、腐食速度($10^{-6} \cdot \text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)を求めた。なお、本報では、選択溶解等による表面組成変化²²⁾等は起こらないものと仮定して、合金の電子構造を表すパラメーターによって、分極試験、浸漬試験のアノード溶解を検討した。

2.3 電子論による合金元素の評価

DV- $X\alpha$ クラスタ法により計算した原子間の結合の強さを表す結合次数(Bo)^{14)~17)}と、フェルミ準位直上のd軌道の平均値であるd軌道エネルギー準位(Md)¹⁸⁾¹⁹⁾の二つのパラメーターにより、分極測定の結果を評価した。クラスタ計算¹³⁾は、Fig. 2に示したように、中心を合金元素M原子とし、hcpの α -Tiには MTi_{18} クラスタ、bccの β -Tiには MTi_{14} クラスタを用いた。ただし、合金においては、 Md と Bo の平均値をそれぞれ次のように組成平均で定義する。

$$\overline{Md} = \sum X_i \cdot (Md)_i \dots\dots\dots (1)$$

$$\overline{Bo} = \sum X_i \cdot (Bo)_i \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 $(Md)_i$ 、 $(Bo)_i$ はそれぞれ*i*原子の Md 、 Bo 値であり、 X_i は*i*原子の原子分率である。 Md 値は、それ

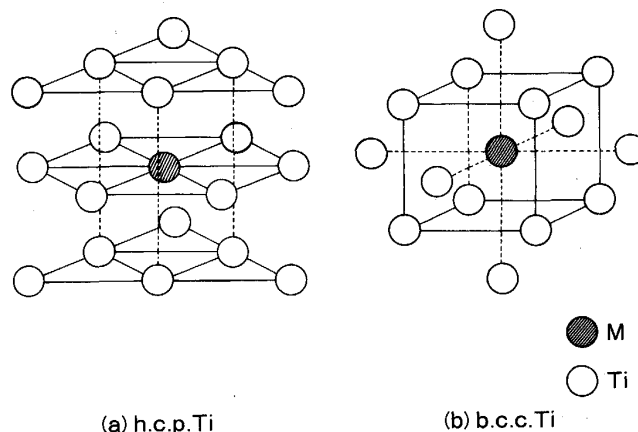


Fig. 2. Cluster models employed in the calculation: (a) (MTi_{18}) cluster for hcp Ti and (b) (MTi_{14}) cluster for bcc Ti.

ほど結晶構造に敏感ではないので、以下の解析では、 α 相合金にも β 相で求めた値を近似的に使った。

Fig. 3は、 α -Tiに、他の元素Mを入れたとき、合金の \overline{Bo} 、 \overline{Md} がどのように変化するかを、 \overline{Bo} - \overline{Md} 線図として示したものである。Table 1に示した作製試料の組成の \overline{Bo} 、 \overline{Md} を図中黒丸で示すと、Zr, Nb, Ta, Hfを入れると、 \overline{Bo} が増加する方向に動き、Alは、 \overline{Bo} が減少する方向に動くことがわかった。

Fig. 4に β -Tiに、Fe, V, Cr, Mo, Ni, Coを入れたとき、合金の \overline{Bo} 、 \overline{Md} がどのように変化するかを示す。この場合も、Table 1に示した作製試料の組成の \overline{Bo} 、 \overline{Md} を図中黒丸で示すと、Mo, Vは、 \overline{Bo} を増加させ、Cr, Fe, Ni, Coは減少させることがわかった。また、これらの β 相安定化元素は、 \overline{Md} を大きく変化させる特徴を示した。以下では、まず、Tiに種々の元素を添加した際のアノード分極曲線の形状変化を示し、得

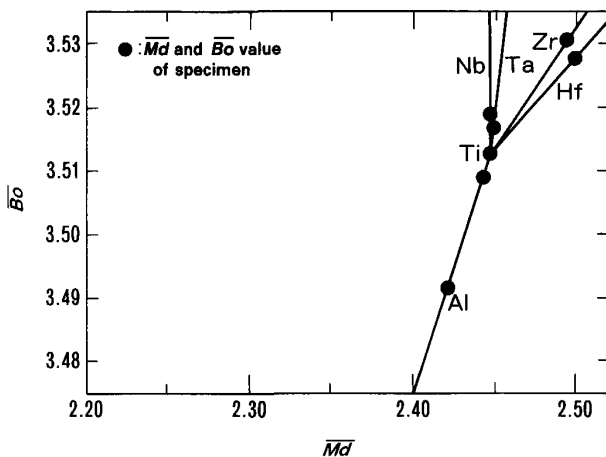


Fig. 3. \overline{Bo} - \overline{Md} lines drawn for various hcp Ti-M binary alloys.

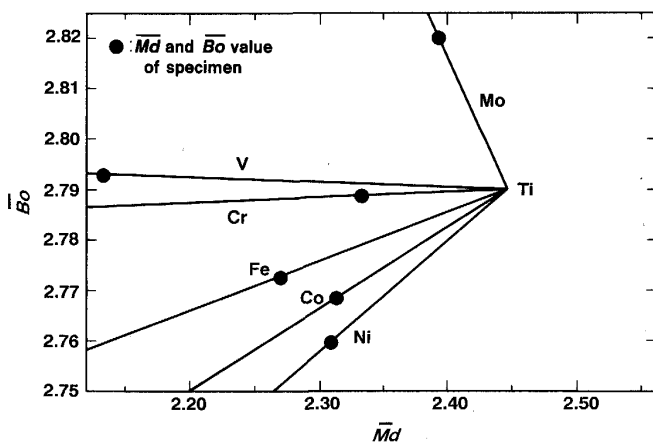


Fig. 4. \overline{Bo} - \overline{Md} lines drawn for various bcc Ti-M binary alloys.

られた形状変化を、合金の \overline{Bo} 、 \overline{Md} に基づき考察した。

3. 実験結果

3.1 α 相合金

まず、 α 相合金のアノード分極測定の結果を述べる。Fig. 5は、純Ti、およびTiに10at%ずつZr, Hf, Alを添加した合金につきAr雰囲気中で測定したアノード分極曲線である。ZrおよびHfを添加すると、 -0.5 V vs. Ag/AgCl 近傍に現れる活性溶解のピーク電流密度が減少した。一方、Alを添加すると、活性溶解のピーク電流密度が増加した。前報¹³⁾において、硫酸中で腐食試験を行ったところ、結合次数 \overline{Bo} と活性溶解ピークの間には、定量的な関係が認められ、 \overline{Bo} が大きな合金ほど、活性溶解ピークの電流密度が小さいことを見出した。そこで、本報においても、活性溶解ピークを結合次数 \overline{Bo} で整理した。

Fig. 6に、 α 相合金について、2%Al, 2%Nb, 2%Ta合金の結果も含めて、結合次数 \overline{Bo} と活性溶解のピーク電流密度との関係を示す。 \overline{Bo} とピーク電流密度の間には定量的な関係が認められ、 \overline{Bo} が大きな合金ほど、活性溶解のピーク電流密度が小さかった。

Fig. 7に α 相合金の結合次数 \overline{Bo} と、浸漬試験での重量減少量の測定から求めた腐食速度の関係を示す。Fig. 6における \overline{Bo} とピーク電流密度の関係に対応し、 \overline{Bo} が大きな合金ほど腐食速度が小さかった。

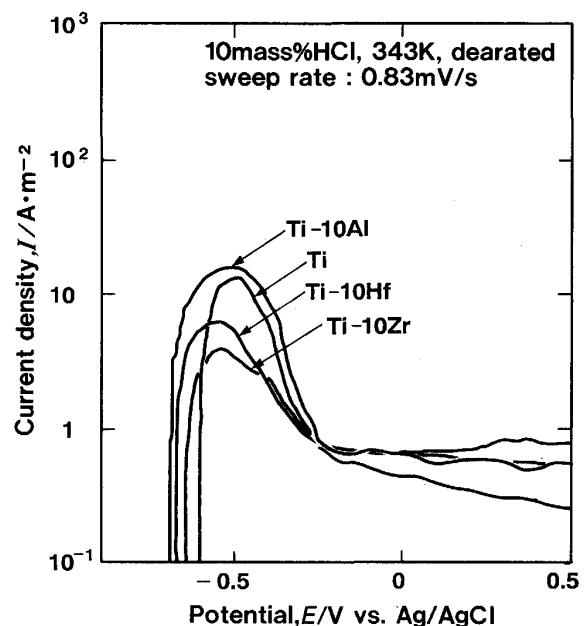


Fig. 5. Anodic polarization curves of pure Ti and hcp Ti-based binary alloys in 10% HCl at 343 K.

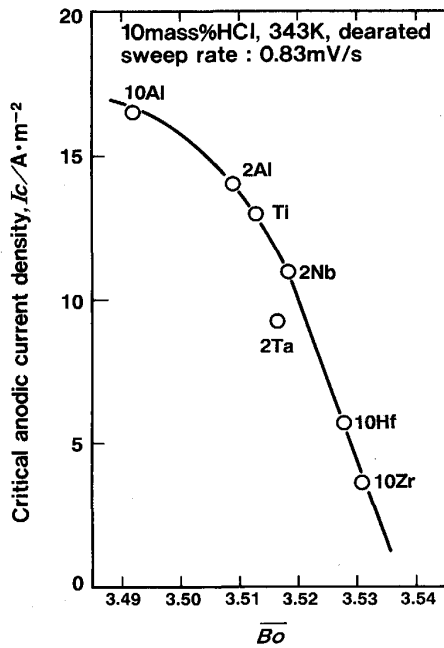


Fig. 6. Change of critical anodic current densities, I_c with \overline{Bo} for hcp Ti-M binary alloys.

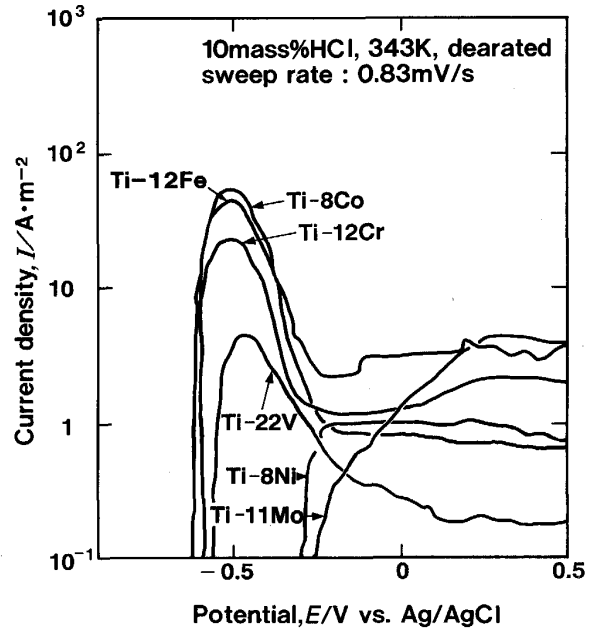


Fig. 8. Anodic polarization curves of bcc Ti-based binary alloys in 10%HCl at 343 K.

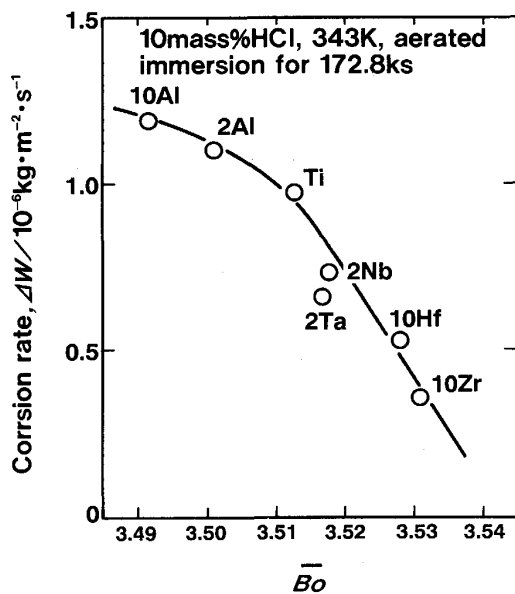


Fig. 7. Change of the corrosion rate with \overline{Bo} for hcp Ti-M binary alloys.

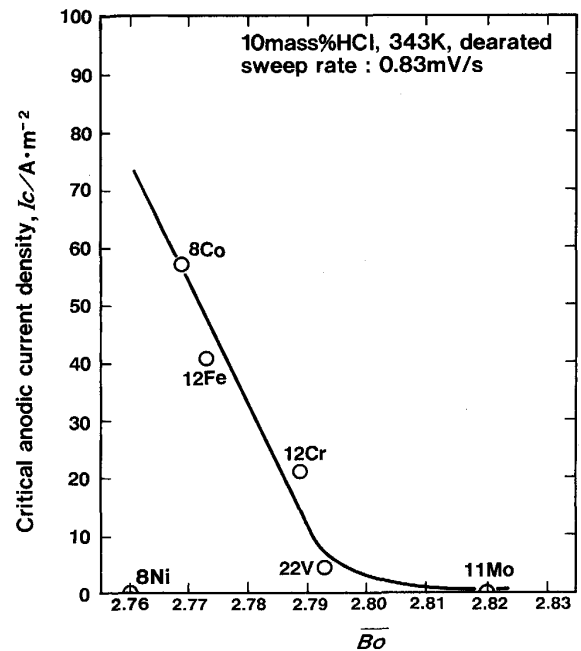


Fig. 9. Change of critical anodic current densities, I_c with \overline{Bo} for bcc Ti-M binary alloys.

3.2 β 相合金

次に、 β 相合金の分極測定の結果について述べる。

Fig. 8 に、Ti に 12%Cr, 22%V, 11%Mo, 8%Ni, 8%Co, 12%Fe を添加した合金のアノード分極曲線を示す。8%Co, 12%Fe および、12%Cr を添加した合金では、活性溶解のピーク電流密度が増加した。一方、22%V を添加した合金では、活性溶解のピーク電流密度が減少した。また、11%Mo, 8%Ni 合金の場合、腐食電位がノーブル

側にシフトし、不働態を示した。

Fig. 9 に β 相合金の結合次数と活性溶解ピークの関係を示した。 \overline{Bo} とピーク電流密度の間には定量的な関係が認められ、 \overline{Bo} が大きな合金ほどピーク電流密度が小さかった。

Fig. 10 に β 相合金の結合次数と、浸漬試験での重量減少量の測定から求めた腐食速度の関係を示す。Fig. 9

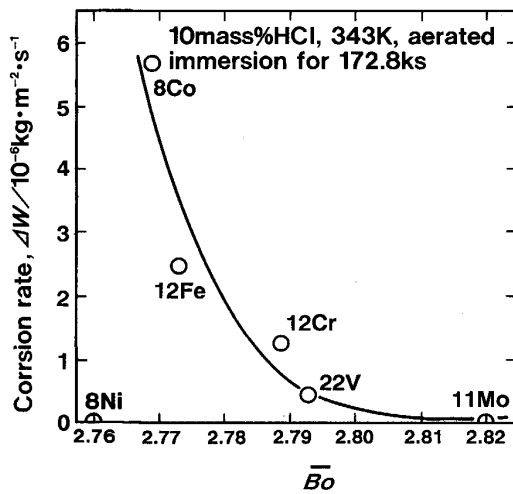


Fig. 10. Change of the corrosion rate with \overline{Bo} for bcc Ti-M binary alloys.

における、 \overline{Bo} とピーク電流密度の関係に対応し、 \overline{Bo} が大きな合金ほど、腐食速度が小さかった。

なお、8%Niを添加した合金の場合、結合次数は小さいが、自然浸漬状態で不動態化しているために、Fig. 9, Fig. 10のプロットにはのらない。

以上のように、本報では、アノード溶解において、経時変化に伴う選択溶解²²⁾等による表面組成の変化や、酸化物^{23)~26)}あるいは水酸化物²⁷⁾の生成などによる表面状態の変化^{28)~31)}は起こらないものと仮定して、腐食速度を \overline{Bo} で整理した。その結果、酸化物あるいは水酸化物の皮膜が破壊されやすく、活性溶解が活発に起こる本実験の条件では、合金の電子構造の計算によって求めた上記パラメーターのみにより、評価が可能であった。

しかしながら、特に β 相合金では、Fig. 9に示した活性溶解のピーク電流密度の値から予測される腐食速度の値と、Fig. 10に示した腐食速度の実験値との間には差異が認められた。すなわち、例えば、Ti-12Fe合金では、ピーク電流値 (Fig. 9)より予測される腐食速度よりも実測値の腐食速度 (Fig. 10)は小さかった。一方、Ti-8Co合金では、ピーク電流値 (Fig. 9)より予測される腐食速度よりも実測値の腐食速度 (Fig. 10)は大きかった。この原因は Fig. 8に示した分極曲線において、Ti-12Fe合金の不動態域における腐食電流密度は小さく、一方、Ti-8Co合金の不動態域における腐食電流密度が大きいことと関係があるとも考えられる。すなわち、大気中で浸漬試験を行っている間に、選択溶解等による表面組成の変化²²⁾や、酸化物あるいは水酸化物の生成^{23)~31)}などの表面状態の変化が腐食速度に影響を及ぼすと推定され、この問題についてはさらに検討す

る必要がある。

4. 考 察

本報で述べた結合次数 Bo , d 軌道エネルギー準位 Md が、種々の物性と相関をもつことが明らかとなりつつある。原子間結合力を表す Bo は、不純物元素の拡散の活性化エネルギーやマルテンサイトの変態点と相関をもつ¹⁹⁾。一方、 Md は、Fe, Ni, Co合金の固溶限と相関をもっている³²⁾。 Md は、dバンド中の空軌道の平均値である¹⁸⁾¹⁹⁾。Phacomp という合金設計法では、遷移金属からなる母金属に、合金元素 M を添加する場合、アクセプターの母金属の d バンドの電子空孔をドナーとなる合金元素 M の結合電子が満たした時、固溶限を超えて有害相が析出すると考えている。電子構造の定量的計算に基づく、空軌道の平均値準位 Md は、Phacomp 法を高精度化するパラメーターとして、耐熱合金におけるシグマ相などの有害相の予測に有効であることが明らかとなっている^{35)~38)}。

腐食反応と、 Bo , Md の関係について述べる。結合次数 Bo については、腐食反応においても、アノードの活性溶解ピークと良く対応することは、結果に述べたとおりである。

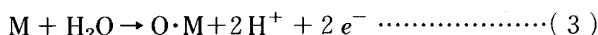
一方、 Md が腐食反応とどのように関係するかについて考察する。

UHLIG は、配子場理論に基づき、遷移金属の不動態化現象が d バンドの電子空孔と相関があると述べている³⁹⁾。不動態化する遷移金属は、一般に、強い酸素の吸着層をもつことが知られている。遷移金属の場合、d バンドの電子空孔が電子のアクセプターとなり、溶存酸素がドナーとなり、d バンドの電子空孔と酸素が化学結合し、不動態皮膜が形成すると考察している³⁹⁾。例えば、Cu は、d バンドに電子空孔をもたないために、不動態化現象を示さないが、d バンドに電子空孔をもつ Ni を合金化することにより d 電子空孔が形成され、Cu-Ni 合金は不動態化するというものである³⁹⁾。

本報における、 Md は、Phacomp 法の改良に応用できるように³²⁾³⁵⁾、d バンドの空軌道の平均エネルギー準位であるため、UHLIG の配子場理論に基づけば、酸素の化学結合に関係し、不動態化現象の指標になるものと思われる。 \overline{Md} を低エネルギー側に大きくシフトさせる 11%Mo および 8%Ni 添加合金では、腐食電位が大きくノーブル側にシフトし、自然浸漬状態で不動態を示した。しかしながら 11%Mo, 8%Ni 添加合金と同様に、 \overline{Md} を低エネルギー側にシフトさせる 22%V, 12%Fe, 12%Cr, 8%Co 合金は不動態を示さず、 \overline{Md} だけでは不動態化現

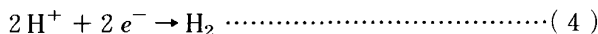
象を説明することはできないものと思われる。

アノードの不働態化反応は、一般に次式で表される⁴⁰⁾。



ここで $O \cdot M$ は、酸素がアノードの表面に吸着した場合、酸化物を作った場合の両方を含む。

一方、カソード反応は、次式で表される⁴¹⁾。



すなわち、(4)式で示したカソード反応が活発化して、 H_2 分子が発生するほど、(3)式に示した反応は、右辺にずれ、 $O \cdot M$ が形成され、不働態化が促進される。したがって、不働態化反応は、単に溶存酸素との反応性の問題ばかりではなく、水素発生反応とも関係するものである²⁾³⁾⁵⁾³⁹⁾⁴¹⁾。水素発生反応の問題は、空軌道の平均エネルギー準位だけでは評価できず、フェルミ準位 (E_f) および、その近傍の電子状態を詳細に調べる必要があるものと推定される。Ti に Pd, Pt などの貴金属元素を添加すると、少量でも不働態化が著しく促進されることが知られている。そこで、著者らは、Ti 中に同期律表の第 5 周期、第 6 周期の貴金属元素を含む場合の電子状態を計算し、フェルミ準位近傍の電子状態と腐食反応との関係について検討しており⁴²⁾、別報で述べる。また、8%Ni 添加合金の場合には、 Ti_2Ni 相が析出しており、腐食反応に及ぼす Ti_2Ni 相の影響についても、今後検討する必要があると思われる。なお、腐食液中に存在する Pd^{2+} イオンや Ni^{2+} イオンはインヒビター⁴³⁾ として働き、Ti の不働態化を促進すると推定され、合金の電子構造のみならず、溶出した合金元素イオンの働きなどについても、さらに検討が必要であると考えられる。

5. 結 言

DV- $X\alpha$ クラスタ法により計算した原子間の結合の強さを表す結合次数 \overline{Bo} と、d 軌道エネルギー準位 \overline{Md} を用いて、塩酸水溶液中における Ti の耐食性に及ぼす合金元素の影響を評価した。

(1) 純 Ti および Ti にそれぞれ Al, Ta, Nb, Hf を 2~10 at% 添加した 2 元 α 相合金の結合次数 \overline{Bo} とアノード活性溶解のピーク電流密度には、定量的関係が認められた。結合次数 \overline{Bo} が大きな合金ほど、活性溶解のピーク電流密度が小さかった。

(2) 純 Ti にそれぞれ Fe, V, Cr, Mo, Co を 12~22 at% を添加した 2 元 β 相合金も、結合次数 \overline{Bo} が大きい合金系ほど活性溶解のピーク電流密度が小さかった。

(3) d 軌道エネルギー準位 \overline{Md} は、不働態化現象と

関係をもつものと推定されるが、不明な点が多く、不働態化現象とフェルミ準位近傍の電子状態との関係について、さらに検討が必要である。

文 献

- 1) 森口康夫: チタニウム・ジルコニウム, **27** (1979), p. 3
- 2) M. STERN and H. WISSENBERG: J. Electrochem. Soc., **106** (1959), p. 755
- 3) M. STERN and H. WISSENBERG: J. Electrochem. Soc., **106** (1959), p. 759
- 4) 鈴木修二郎: 防食技術, **15** (1966), p. 12
- 5) 福塚敏夫, 下郡一利, 佐藤広士: 防食技術, **29** (1980), p. 622
- 6) 下郡一利, 佐藤広士, 泊里治夫: 日本金属学会誌, **42** (1978), p. 567
- 7) 津森芳勝, 伊藤英男, 佐藤広士, 降矢 喬: 神戸製鋼技報 R & D, **38** (1988) 4, p. 57
- 8) 滝 千博, 作山秀夫: 日本金属学会会報, **27** (1988), p. 290
- 9) 滝 千博: チタニウム・ジルコニウム, **36** (1988), p. 29
- 10) M. STERN and C. R. BISHOP: Trans. ASM, **54** (1961), p. 286
- 11) 大谷四郎, 西垣 実: 神戸製鋼技法 R & D, **21** (1971) 2, p. 54
- 12) C. R. BISHOP and R. L. POWELL: Corrosion, **1** (1962), p. 205
- 13) 森下政夫, 河合仲泰, 吉川克之, 森永正彦, 湯川夏夫, 足立裕彦: 日本金属学会誌, **54** (1990), p. 568
- 14) R. S. MULLIKEN: J. Chem. Phys., **23** (1955), p. 1833
- 15) R. S. MULLIKEN: J. Chem. Phys., **23** (1955), p. 1841
- 16) R. S. MULLIKEN: J. Chem. Phys., **23** (1955), p. 2338
- 17) R. S. MULLIKEN: J. Chem. Phys., **23** (1955), p. 2343
- 18) M. MORINAGA, N. YUKAWA and H. ADACHI: J. Phys. Soc. Japan, **53** (1984), p. 653
- 19) 森永正彦, 湯川夏夫, 足立裕彦: 鉄と鋼, **72** (1986), p. 555
- 20) 木村啓造: 熱処理, **21** (1981), p. 29
- 21) L. N. GUSEVA and L. K. DOLINSKAYA: Proc. Third Int. Conf. on Titanium, Moscow (1982), p. 1559 [Plenum Press]
- 22) H. SATOH, K. SHIMOGORI, H. TOMARI and A. AOKI: Titanium and Titanium Alloys, ed. by J. C. WILLIAMS and A. F. BELOV (1976), p. 881 [Plenum Press]
- 23) 佐藤教男: 日本金属学会会報, **24** (1985), p. 724
- 24) 大塚俊明, 佐藤教男: 日本金属学会会報, **24** (1985), p. 724
- 25) 佐藤教男: 防食技術, **25** (1976), p. 35
- 26) 原 信義, 杉本克久: 日本金属学会誌, **44** (1980), p. 1312
- 27) 村山順一郎, 幸 英昭, 工藤越夫: 日本金属学会誌, **52** (1988), p. 1127
- 28) 橋本功二: 日本金属学会会報, **23** (1984), p. 297
- 29) 杉本克久: 日本金属学会会報, **24** (1985), p. 754
- 30) 服部成雄, 深井 昌, 正岡 功, 佐々木良一: 防食技術, **35** (1986), p. 435
- 31) 佐藤広士, 福塚敏夫, 下郡一利, 泊里治夫: 防食技術, **28** (1979), p. 379
- 32) 湯川夏夫, 森永正彦: 金属学会セミナー・状態図の基礎から応用まで (1987), p. 39 [日本金属学会]
- 33) W. J. BOESH and J. S. SLANEY: Met. Prog., **86** (1964), p. 109
- 34) L. R. WOODYATT, C. T. SMIS and H. J. BEATTIE, Jr.: Trans. AIME, **236** (1966), p. 519

- 35) 森永正彦, 湯川夏夫, 足立裕彦: 日本金属学会会報, **23** (1984), p. 911
- 36) 森永正彦, 湯川夏夫, 足立裕彦: 日本金属学会会報, **27** (1988), p. 165
- 37) M. MORINAGA, N. YUKAWA, H. ADACHI and H. EZAKI: Proc. the 5th Intern. Symp. on Superalloys (1984), p. 523 [The Met. Soc. AIME]
- 38) N. YUKAWA, M. MORINAGA, Y. MURATA, H. EZAKI and S. INOUE: Proc. the 6th Intern. Symp. on Superalloys (1988), p. 225 [The Met. Soc. AIME]
- 39) H. H. UHLIG: Z. Elektrochem., **62** (1958), p. 700
- 40) H. H. UHLIG: 腐食反応とその制御 (岡本 剛監修, 松田誠吾, 松島 巖共訳) (1979), p. 61 [産業図書]
- 41) 佐藤教夫: 材料科学, **23** (1987), p. 213
- 42) 森下政夫, 筑田昌宏, 芦田喜郎, 森永正彦, 湯川夏夫, 足立裕彦: 日本金属学会誌, **54** (1990), 掲載予定
- 43) H. H. UHLIG: 腐食反応とその制御 (岡本 剛監修, 松田誠吾, 松島 巖共訳) (1979), p. 246 [産業図書]