

耐食チタン合金と機能性表面処理

屋敷貴司*・上窪文生**

*鉄鋼カンパニー・チタン技術部 **技術開発本部・開発企画部

Corrosion Resistant Titanium Alloys and Surface Treatments for Titanium

Takashi Yashiki・Fumio Kamikubo

The development background, properties and practical applications of corrosion resistant titanium alloys and surface treatments developed by Kobe Steel are explained in this paper. The crevice corrosion resistant titanium alloy, AKOT (ASTM Gr.33, Gr.34) and nitric acid corrosion resistant titanium alloy Ti-5Ta, are described. PdO-TiO₂ crevice corrosion resistant coating and KENI COAT (Kobe Excellent New Ideal Coat) wear resistant coating are also described in relation to surface treatment properties.

はじめに=当社はわが国におけるチタンのトップメーカーとして、数々の高強度チタン合金のみならず、耐食性チタン合金および表面処理技術の開発を手がけてきた。これによりチタンの用途拡大に少なからず貢献してきたものと自負している。本稿は当社開発の耐食性チタン合金として耐すきま腐食性チタン合金 AKOT (エーコット, ASTM Gr.33, 34) および耐硝酸性チタン合金 Ti-5Ta を代表例として取上げる。さらに機能性表面処理として耐すきま腐食性表面処理 PdO-TiO₂ 被覆および耐摩耗性表面処理 KENI COAT (Kobe Excellent New Ideal Coat) を取上げ、これらの開発背景、特性および適用例について概説する。

1. 耐すきま腐食性チタン合金 AKOT (ASTM Grade 33, 34)¹⁾

1.1 開発の背景

純チタンはステンレス鋼や銅合金にくらべ全般的には耐食性に優れているが、基本的に不動態皮膜が安定に維持され難い非酸化性の酸性溶液中では耐食性が十分ではない。また高温高濃度の塩化物水溶液中ではすきま腐食が発生しうる。この弱点の改善方法として合金元素の添加²⁾、環境中への酸化剤の添加³⁾あるいは表面処理⁴⁾などが検討されてきた。この中でも合金元素の添加がもっとも確実な方法であり、Pd, Ru などの白金族元素²⁾、Ni, Co の鉄族元素⁵⁾ および Mo⁶⁾ が有効とされている。このような耐食性合金の設計思想に基づいて Ti-0.15Pd 合金や Ti-0.3Mo-0.8Ni 合金などが開発されている。しかし、これらの合金は Pd 添加による材料コストの増大あるいは Ni, Mo の添加による加工性劣化などの問題点も反面では抱えている。

そこで当社では、コスト増大につながる白金族元素の添加を最小限に抑え、また加工性の劣化を生じさせない程度に Ni を添加した合金系をベースに、さらに極微量の Cr を添加することで一層の耐食性の向上が認められることを見だし、AKOT を開発した⁷⁾⁸⁾。

1.2 Cr 添加による耐食性向上効果

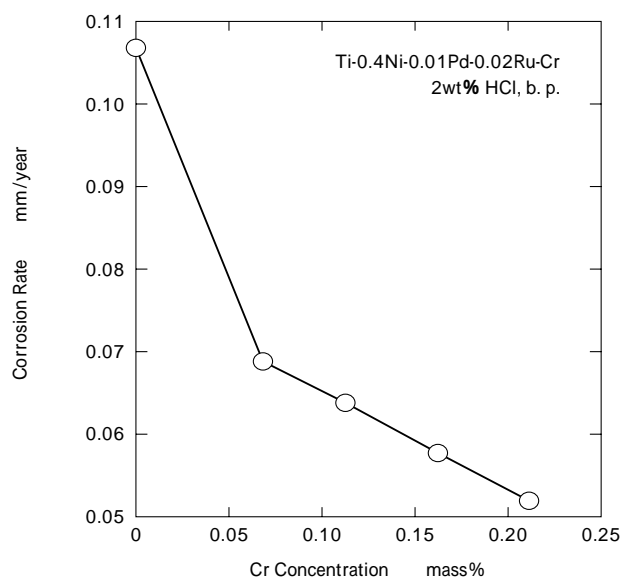
耐食性、加工性およびコストのバランスを考慮して添加元素とその量を決定した Ti-0.4Ni-0.01Pd-0.02Ru 合金

に、Cr を種々の量添加した合金の 2mass% 沸騰塩酸水溶液中における腐食速度を第 1 図¹⁾に示す。Cr 添加により腐食速度が低下し、Cr 量 0.21mass% では Cr 添加なしの場合に対し約 1/2 の腐食速度となる。

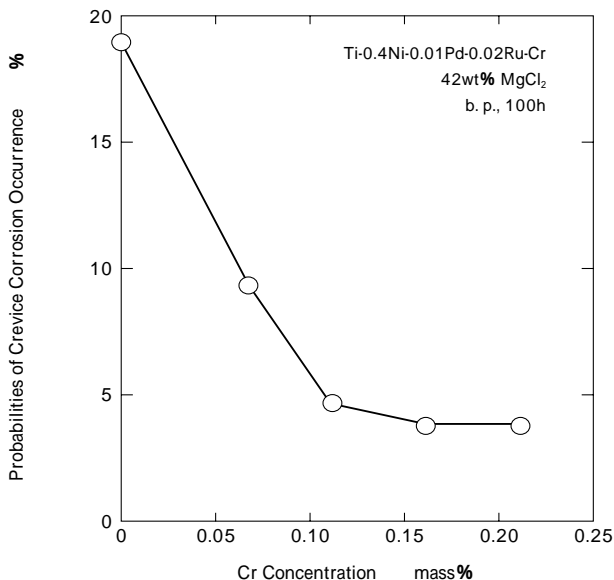
第 1 図でもちいた合金の 42mass% 沸騰 MgCl₂ 水溶液中におけるすきま腐食発生確率を第 2 図¹⁾に示す。Cr 添加量の増加とともにすきま腐食発生確率が低下する。Cr の作用により腐食の初期過程で Ti の選択溶解が生じ、不動態化および不動態保持力に優れた白金族元素である Pd, Ru の表面濃化が促進される結果、耐食性が向上するものと考えられる⁸⁾。この Cr の効果により、チタン中の白金族元素および鉄族元素濃度を既存合金よりも低減することが可能となり、耐食性、加工性およびコストのバランスに優れた耐食・耐すきま腐食性チタン合金 AKOT を開発することができた。本合金の組成分析例を第 1 表¹⁾に示す。

1.3 耐食性およびその他の特性

AKOT、純チタンならびに Ti-0.15Pd 合金の沸騰塩酸水溶液中における腐食速度を第 3 図¹⁾に示す。AKOT



第 1 図 Cr 添加による耐均一腐食性向上効果
Fig. 1 Effect of Cr addition on general corrosion resistance of Ti-0.4Ni-0.01Pd-0.02Ru alloy



第2図 Cr添加による耐すきま腐食性向上効果
Fig. 2 Effect of Cr addition on crevice corrosion resistance of Ti-0.4Ni-0.01Pd-0.02Ru alloy

の腐食速度は純チタンの1/10以下である。また、塩酸濃度が2%と低い場合のAKOTの腐食速度は、白金族元素を約5倍も含有するTi-0.15Pd合金のものにほぼ等しい。

第4図¹²⁾は高温の20mass%NaCl水溶液中におけるAKOT、純チタンならびにTi-0.15Pd合金のすきま腐食発生限界を調べた結果である。AKOTは純チタンにくらべ格段にすきま腐食が発生し難く、その限界はTi-0.15Pd合金に非常に近い。

AKOTの強度レベルは、添加元素の中のNi, Crおよび不純物元素であるO, Feの添加量を制御することで調整できる。第2表¹⁾にJIS 2種クラスの強度に調整されたAKOTの常温での、耐力、引張強さ、伸びを示すが、いずれもJIS 2種純チタンの規格を満たしている。AKOTは純チタン並の機械的性質を有し、純チタンと同様に板、溶接管、線ならびに棒などの製造が可能である。

1.4 適用例

AKOTは上市以来、これまで120ton以上の出荷実績がある。用途としてもっとも多いのは耐食性の要求される化学工業向けであり、熱交換チューブや電解槽構成部材に多く使用されている。純チタンとの溶接も可能であり、すきま腐食対策として純チタン配管にAKOT製のフランジを溶接した使用例もある。

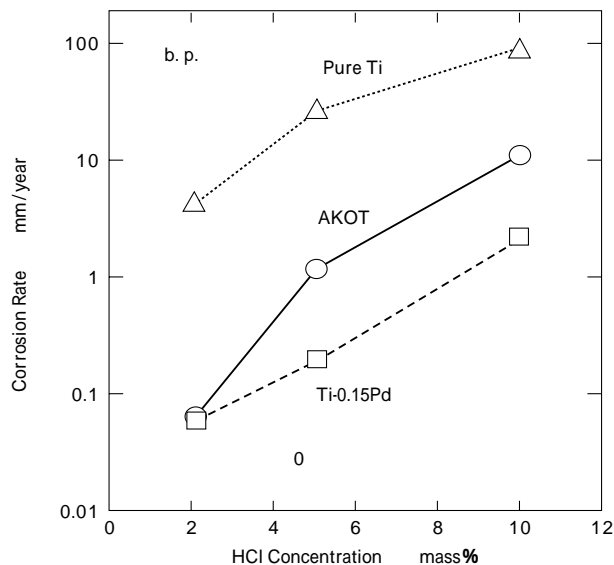
第1表 AKOTの組成分析例

| Ni | Pd | Ru | Cr | O | N | H | Fe | Ti |
|------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|------|
| 0.41 | 0.015 | 0.023 | 0.14 | 0.042 | 0.002 | 0.001 | 0.016 | bal. |

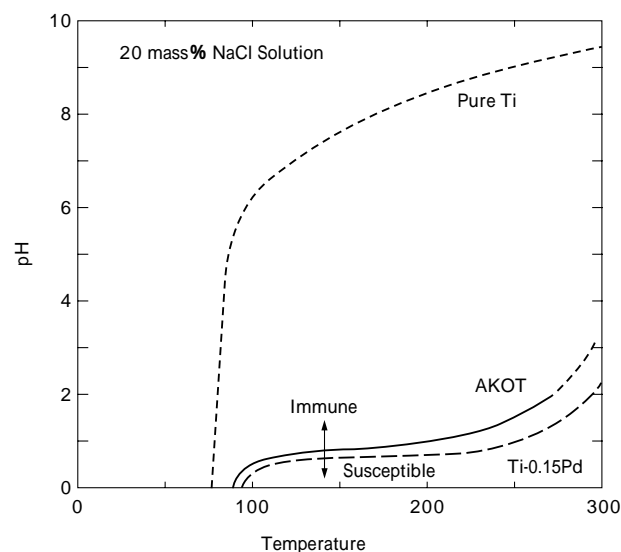
第2表 AKOT (JIS 2種相当)の常温における機械的性質

Table 2 Mechanical properties of AKOT corresponding to JIS class 2 at room temperature

| Materials | 0.2% Offset Yield Strength MPa | Tensile Strength MPa | Elongation % |
|---------------------|--------------------------------|----------------------|--------------|
| AKOT | 279 | 409 | 31 |
| JIS Class 2 Pure Ti | 215 | 340 - 510 | 23 |



第3図 各種濃度の沸騰塩酸中におけるAKOTの腐食速度
Fig. 3 Corrosion rate of AKOT in boiling HCl solutions



第4図 AKOTのすきま腐食発生限界

Fig. 4 Immune region of AKOT from crevice corrosion in 20 mass% NaCl solutions

1.5 まとめ

近年、各種設備類の長寿命化、メンテナンスフリー化のニーズがますます高まりつつあり、高級材料の使用が従来以上に指向される趨勢にある。このような状況のなかでTi-0.15Pd合金に匹敵する耐食性と純チタン並の加工性が純チタンに近い価格でえられるAKOTの適用分野および使用量はますます増えるものと期待される。

2. 耐硝酸性チタン合金 Ti-5Ta⁹⁾

2.1 開発の背景

純チタンは酸化性環境において容易にかつ安定に不動態化するため、強い酸化力を持つ硝酸中において優れた耐食性を示す。これは硝酸中におけるチタンイオンの溶解度がきわめて小さく、極微量溶出したチタンイオンがTiO₂やTi₂O₃などのチタン酸化物となり、チタンの腐食を抑制することによる。逆にチタンイオンが蓄積されない環境ではかなり大きな腐食速度になることもある。

たとえば、アクリルニトリル系合成繊維製造プロセス

における純チタン製硝酸回収装置の一部では腐食が経験されている¹⁰⁾。この部分では絶えず新鮮な硝酸にさらされる環境となり、チタンイオンが欠乏するため、第5図¹¹⁾に示すように腐食速度がいちじるしく大きくなる。

本プロセスでは装置の設計変更や腐食抑制材の添加が検討されたが、いずれも効果が不十分であった。そこで純チタンの不動態皮膜の一層の安定化を目的に、純チタンに各種合金元素を添加し、その耐食性向上効果を調べ、Ta添加が有効であることを見出し、本合金を開発した。

2.2 耐食性およびその他の特性

純チタンにAl, Si, V, Mn, Zr, Nb, Mo, Taをそれぞれ単独で添加し、高温、高濃度の硝酸中において耐食性を評価した結果を第3表¹²⁾に示す。Taを1~8%, Vを1%あるいはNbを1%添加することによって耐食性は改善される。とくにTaの効果がもっとも顕著であり、Taを添加した場合の腐食量は純チタンにくらべ、2%添加で50~60%, 5%添加で15~20%といちじるしく低減することがわかる。耐食性向上効果とコストの兼ね合いから、商用合金としての最適Ta量を5%とした。Ti-5Ta合金の沸騰硝酸溶液中(4hごとに6回溶液を更新)での腐食速度を純チタンとの比較で第6図¹³⁾に示すが、このデータよりTi-5Ta合金の優れた耐食性がうかがわれる。

第7図⁹⁾はTi-Ta合金(1~5%)の母材と溶着金属の引張強さ、伸び、耐力を調べた結果である。Taの添加によりごくわずかに引張強さ、耐力が上昇し、反対に伸びが減少する傾向が見られるが、純チタンとほぼ同等といって差しつかえない。また、溶接性、曲げ加工性、冷間加工性も純チタンとほとんど差異が認められない⁹⁾。

2.3 まとめ

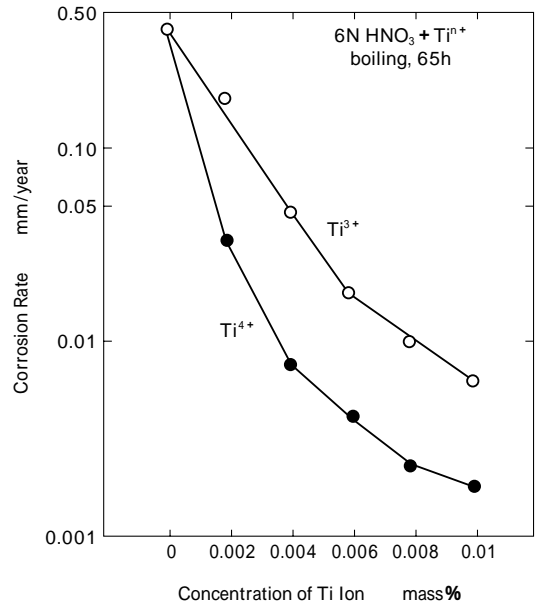
Ti-5Ta合金は溶液がたえず更新される高濃度硝酸溶液中において優れた耐食性を示し、機械的性質、加工性、溶接性も純チタンと変わらない。このため化学工業用機器だけではなく、最近では核燃料再処理プロセスの硝酸回収装置にも大量の使用実績を挙げている。

第3表 沸騰硝酸溶液中におけるチタンの耐食性に及ぼす各種添加元素の影響

Table 3 Effect of alloying elements on corrosion rate of Ti in boiling nitric acid solutions

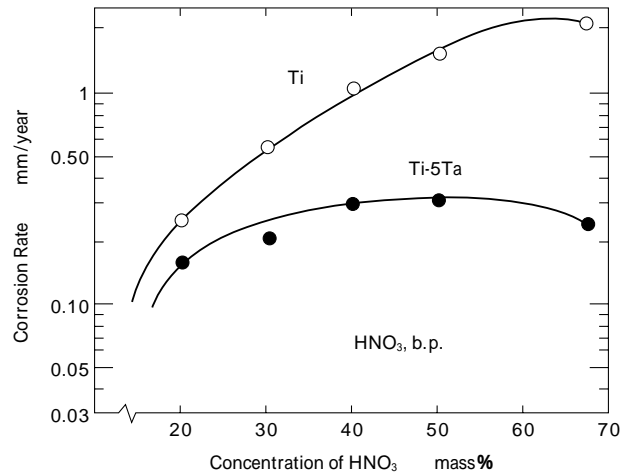
| Alloying Element % | Corrosion Rate mm/y | | |
|--------------------|--------------------------------|--------------------------------|----------------------------|
| | 40% HNO ₃ , 4h x 6* | 65% HNO ₃ , 4h x 6* | 65% HNO ₃ , 95h |
| (Pure Ti) | 0.74 | 1.43 | 0.07 |
| Al 1.05 | 0.94 | 1.76 | — |
| Si 0.23 | 0.88 | 1.89 | 0.06 |
| Si 0.43 | 1.22 | 1.90 | 0.005 |
| V 1.27 | 0.73 | 1.09 | — |
| Mn 3.89 | — | — | 0.13 |
| Mn 8.73 | — | — | 0.19 |
| Zr 1.06 | 0.92 | 1.79 | 0.06 |
| Nb 0.90 | 0.75 | 1.25 | 0.09 |
| Mo 0.36 | 0.65 | 3.11 | — |
| Mo 1.00 | 1.04 | 0.72 | — |
| Ta 0.98 | 0.61 | 0.58 | 0.09 |
| Ta 1.51 | 0.37 | 0.65 | — |
| Ta 1.80 | 0.46 | 0.63 | 0.11 |
| Ta 2.83 | 0.32 | 0.42 | — |
| Ta 4.02 | 0.29 | 0.35 | 0.09 |
| Ta 4.67 | 0.14 | 0.20 | — |
| Ta 6.10 | 0.02 | 0.08 | — |
| Ta 7.97 | 0.05 | 0.07 | 0.01 |

* Solution was replaced with new solution after every 4h, 6 times.



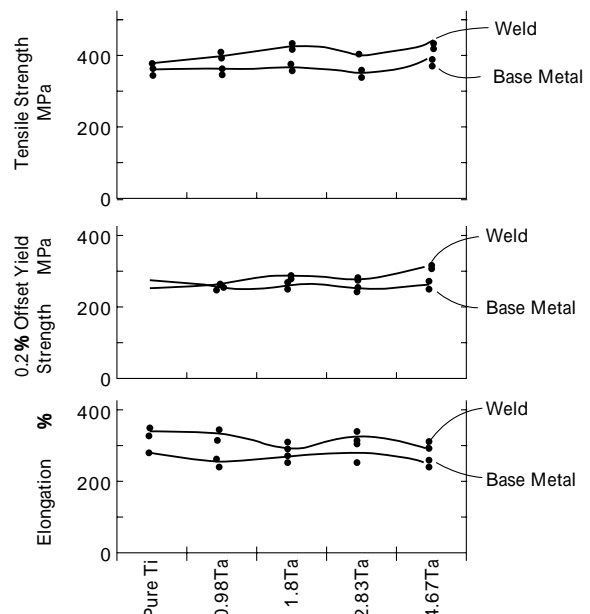
第5図 沸騰6規定硝酸溶液中におけるチタンの腐食速度に及ぼすチタンイオン添加の影響

Fig. 5 Effect of Ti ions on corrosion rate of Ti in boiling 6N HNO₃ solutions



第6図 Ti-5Ta合金とチタンの硝酸溶液中における腐食速度

Fig. 6 Corrosion rate of Ti-5Ta and pure Ti in HNO₃ solutions



第7図 Ti-5Ta合金の機械的性質

Fig. 7 Mechanical properties of Ti-5Ta alloys

3 耐すきま腐食性表面处理 PdO-TiO₂ 被覆¹⁴⁾

3.1 開発の背景

先述のとおり、チタンは高温高濃度塩化物溶液中ですきま腐食を起こすことがあり、その防止対策としては主に Ti-0.15Pd 合金が使用されているが、純チタンより高価であるという欠点がある。一般にチタン伝熱管を例にとると、すきま腐食を受ける場所は、管と管板の装着部、あるいは塩化物スケールが堆積する部分などに限定され、場合によっては必ずしも管全体が Ti-0.15Pd 合金である必要もない。

すなわち、すきま構造形成部位が限定されるような使用例では、安価かつ簡便で、しかも局部的に実施可能な純チタンのすきま腐食防止法が望まれてきた。当社では、上記背景から PdCl₂ と TiCl₃ の熱分解法により純チタン表面にパラジウム酸化物とチタン酸化物の混合物を被覆処理した材料(以下、PdO/TiO₂-Ti と略す)を開発した。

3.2 耐すきま腐食性および耐食機構

第4表¹⁴⁾は純チタン表面に、PdO を 70mol%、TiO₂ を 30mol% 含有した皮膜を被覆した板(以下、PdO70/TiO₂30-Ti と略す)同士ですきまを形成させ、各種塩化物溶液中におけるすきま腐食発生の有無を調べた結果である。純チタンはすべての試験溶液中においてすきま腐食が発生したが、Ti-0.15Pd 合金と PdO70/TiO₂30-Ti は、MgCl₂ 溶液を除いてはすきま腐食が認められない。このことから PdO70/TiO₂30-Ti は Ti-0.15Pd 合金と同等の耐すきま腐食性を有していることがわかる。

第8図¹⁴⁾は、PdO/TiO₂-Ti の酸溶液中での耐食性におよぼす表面皮膜中の TiO₂ 含有量の影響を示している。皮膜中に TiO₂ を含有しない PdO100-Ti でも腐食減量は小さいが、TiO₂ が 10~70mol% 含まれることで、腐食減量はほぼ半減する。皮膜中 TiO₂ 含有量が、70mol% 以上になると腐食減量はふたたび増加し、PdO を含まない TiO₂100-Ti の腐食減量は非常に大きいレベルとなる。

このことから PdO/TiO₂-Ti の耐食性は、表面皮膜中に適度の PdO と TiO₂ が共存することにより、優れた耐食性を示すことがわかる。ESCA (X 線光電子分光法) による皮膜解析をおこなったところ、皮膜中の PdO と TiO₂ とは互いになんらかの結合状態にあり、皮膜を強固にしていること、および TiO₂ が基材純チタンと PdO とのバインダーの役割を果たしていることが推察された¹⁴⁾。

第4表 各種塩化物水溶液中における PdO70/TiO₂30-Ti、Ti-0.15Pd および純チタンのすきま腐食試験結果

Table 4 Results of crevice corrosion tests for PdO70/TiO₂30-Ti, Ti-0.15Pd alloy and commercially pure titanium in various chloride solutions

| Test Conditions | | | | Occurrence of Crevice Corrosion | | |
|-------------------|---------|-----|-------|---------------------------------|-----------|-------------|
| Chloride | Conc. % | pH | Temp. | PdO/TiO ₂ -Ti | Ti-0.15Pd | Uncoated Ti |
| NaCl | 10 | 1 | b. p. | No | No | Yes |
| | | 2 | b. p. | No | No | Yes |
| | | 5 | b. p. | No | No | Yes |
| | 20 | 1 | b. p. | No | No | Yes |
| | | 2 | b. p. | No | No | Yes |
| | | 5 | b. p. | No | No | Yes |
| | 30 | 1 | b. p. | No | No | Yes |
| | | 2 | b. p. | No | No | Yes |
| | | 5 | b. p. | No | No | Yes |
| MgCl ₂ | 42 | - | b. p. | Yes | Yes | Yes |
| LiCl | 47 | 4.5 | 120 | No | No | Yes |

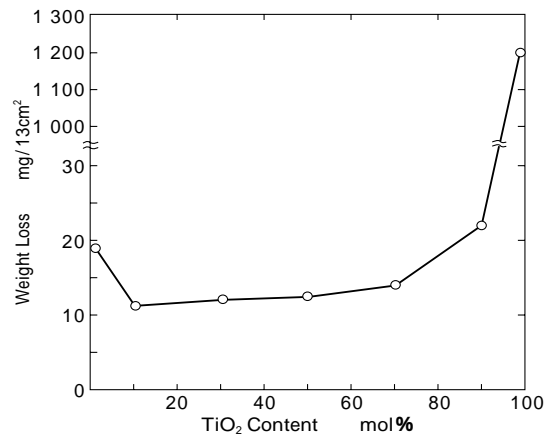
PdO/TiO₂ 皮膜が基材純チタンを防食する理由については、分極曲線測定結果から基材チタンが PdO/TiO₂ 皮膜によりアノード防食されるためと考えられる¹⁴⁾。

3.3 適用例

PdO/TiO₂-Ti は純チタンのすきま腐食が懸念される機器の構成材料に適用されている。たとえば石油精製プロセスの常圧蒸留塔の塔頂熱交換器における伝熱管および管板に PdO/TiO₂-Ti が適用されている。これは通常の純チタンを使用すると、ナフサ中に含まれる NH₄Cl や NaCl などの塩化物が管外面に堆積して、純チタンにすきま腐食が発生することが懸念されるためである。このほか、脱硫装置の反応塔や、電気集塵装置の電極などに PdO/TiO₂-Ti が適用されているが、これらはいずれも、濃度の薄い硫酸溶液中に不純物としての塩化物が含まれる環境中で使用されるためである。

3.4 まとめ

PdO/TiO₂-Ti は、従来材である Ti-0.15Pd 合金と同程度の耐すきま腐食性を有し、その特徴は皮膜により基材純チタンを防食するとともに、皮膜自身の耐食性および基材への密着性を向上させるため皮膜構成物質として PdO と TiO₂ という二つの酸化物を組合わせた点にある。この被覆処理は、簡便なすきま腐食防止策として、今後もすきま構造の形成が限定された部位にとどまる場合の



第8図 PdO/TiO₂-Ti の耐食性に及ぼす皮膜中 TiO₂ 含有量の影響 (酸化焼成: 500 × 30min, 70 の 10% H₂SO₄ 溶液中に 240h 浸漬)

Fig. 8 Effect of TiO₂ content in surface film on corrosion resistance of PdO/TiO₂-Ti (Oxidation: 500 × 30min., immersion in 10% H₂SO₄ solution at 70 for 240h)

局部的対応策として 利用されていくものと考えられる。

4 耐摩耗性表面処理 KENI COAT (Kobe Excellent New Ideal Coat)⁶⁾

4.1 開発背景

チタンは元来活性な金属であり、かつ熱伝導率が低い
ため、焼付きを生じ易く耐摩耗性に劣る。このため、構
造体として十分な強度を持つにもかかわらず、耐摩耗性
の面で採用に至らない場合がある。この点の改善には表面
硬化が有効と考えられ、湿式めっき¹⁷⁾やPVD,CVD
等の乾式めっき¹⁸⁾、ガス窒化¹⁹⁾、肉盛り²⁰⁾などの表面
処理法が試みられている。これらの中でも大面積処理、
複雑形状処理、厚膜化、高速処理、および低温処理が可
能であり、さらに低コストであることから、湿式めっき
がチタン合金の耐摩耗性改善用表面処理法として有効と
考えられた。

そこで、当社では湿式めっきの中でも成膜速度が速く、
めっき浴の安定性に優れた電気 Ni-P めっきによる実用
的な表面硬化技術の研究をおこない、鉄系材料と同等以
上の耐摩耗性を発揮する硬質電気 Ni-P めっき技術 (KENI
COAT) を開発した。

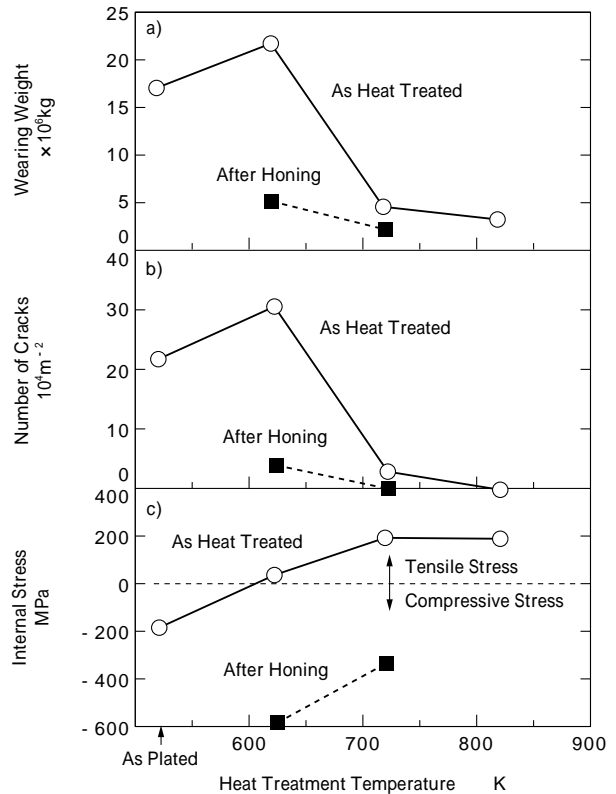
4.2 ブレークスルー技術

一般にめっき材の耐摩耗性向上には皮膜の高硬度化が
有効と報告されている²¹⁾が、当社の研究^{22), 23)}により
電気 Ni-P めっきによるチタンの耐摩耗性改善には基材
との密着性確保およびめっき膜の高硬度化と高靱性化の
両立が必要であることが判明した。密着性に関してはアン
カー効果と表面活性化に効果的な基板エッチング条件
やめっき/基材の結合力を高める適正中間層を抽出する
とともに、靱性改善への寄与の大きいめっき層の引張応
力低減を図った。

Ni-P めっきに引張応力が生ずるのは Ni の原子半径
0.244nm が P のその 0.220nm に比べて大きく、P が
置換型に固溶して格子が収縮するためである。従来の電
気 Ni-P めっきの P 含有量は通常約 5mass% であり、無
電解めっきレベルにまで P を高めれば (P=8mass% 以上)
アモルファス化して内部応力が低減する。しかし、当社
の研究により靱性向上には、P 低減化 (2~3%) の方向で
応力を低減させ、S などの不純物量制御 (P と同様め
っき応力や配向に関与) と結晶配向制御 (<111> / <200>
比が高いほどよい) を併用する方法が格段に優れること
が判明した。

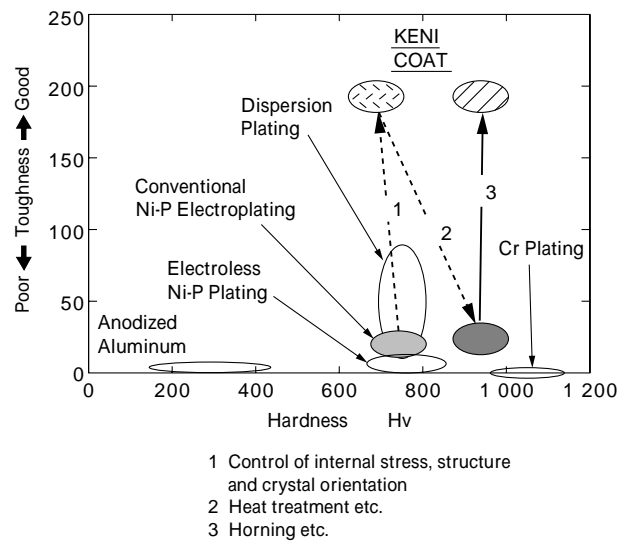
また、靱性のさらなる向上のためにホーニング処理の
適用も図った。第 9 図²²⁾ a) に示すように、ホーニング
処理によって熱処理を施した電気 Ni-P めっきチタン合
金の耐摺動摩耗性が大きく向上する。第 9 図 b), 同 c)
はホーニング処理後のめっき皮膜の割れの面密度 (皮膜
の靱性に対応) とめっき皮膜の内部応力を調べた結果で
ある。ホーニング処理により割れ発生密度が大きく低減
するとともに内部応力が引張から圧縮に転じている。

したがって、ホーニング処理はピーニング効果によ
つてめっき皮膜を圧縮応力化して皮膜靱性を高めて耐摩
耗性向上に寄与するものと考えられる。以上の手段を組合



第 9 図 電気 Ni-P めっき処理した Ti-6Al-4V 合金の a) 摺動摩耗量、b) クラック発生密度および、c) めっき内部応力に及ぼすホーニング処理の影響

Fig. 9 Effect of honing on a) wearing weight, b) number of cracks and c) internal stress of electroplated Ni-P films as a function of heat treatment temperature



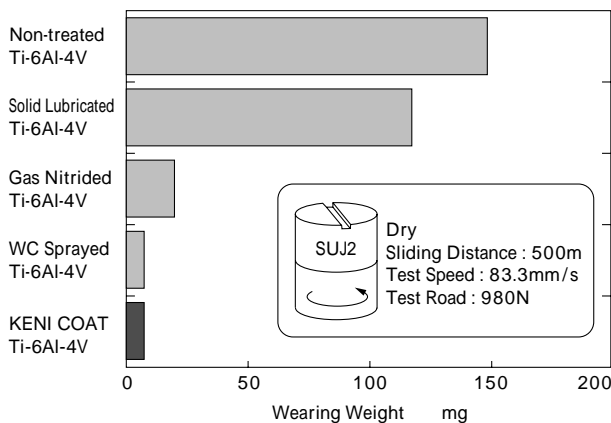
第 10 図 各種耐摩耗処理の硬度と靱性比較

Fig. 10 Comparison of hardness and toughness of various wear resistant coating process

せて高密着性をえるとともに、第 10 図²³⁾ に示すよう
に硬度と靱性をきわめて高度なレベルでバランスさせる
ことに成功した。

4.3 耐摩耗性

第 11 図に各種の表面処理を施した Ti-6Al-4V 合金の
摺動摩耗試験をおこなった結果を示す。KENI COAT 処
理材の耐摩耗性は汎用されている WC 溶射チタン合金
などと比べて同等以上に優れ、無処理チタン合金の 30
倍以上である。



第 11 図 各種表面処理を施した Ti-6Al-4V 合金の摺動摩耗試験結果
Fig. 11 Comparison of sliding wear resistance of Ti-6Al-4V alloys with various surface treatments

また、第 12 図²³⁾に示すように、KENI COAT チタン合金の耐転がり摩耗性は鉄系浸炭材よりも優れており、高面圧下の条件においても鉄系材料と同等以上の耐摩耗性を発揮することを示唆している。以上のように、KENI COAT は高密着性で高硬度 (HV600~900) と高靱性を高度なレベルでバランスさせていることから摺動摩耗のみならずアプレッション摩耗やもっとも過酷な摩耗条件の一つとされる高面圧下の転がり摩耗においても優れた耐久性を発揮するものと考えられる。

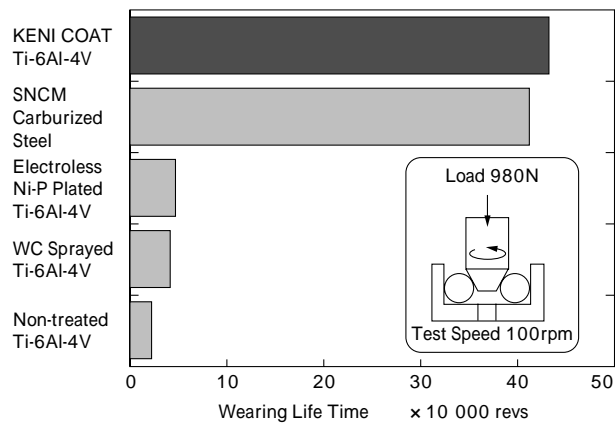
4.4 適用例

すでに二輪および四輪レース部品 (バルブリテーナ、コネクティングロッドや治工具類 (モンキーレンチなど)、精密機械部品、スポーツレジャ製品 (ゴルフヘッドなど)その他で実用化を果たしている。また、自動車、鉄道、エレクトロニクス周辺機器などの製品への適用化検討も進めている。

4.5 まとめ

KENI COAT は単にチタンの耐摩耗性を飛躍的に向上させるだけでなく、原理的に電気 Ni-P めっきを採用していることから、成膜速度が速く、大量生産および大面積処理を低コストで達成できる。また、シャンペンゴールド色を呈し、黒色化も可能で意匠性にも優れている。したがって、KENI COAT はチタンの用途拡大のための実用的な表面高機能化技術の一つとして多くの利用が期待される。

むすび=本稿では当社が開発した耐食性合金 AKOT および Ti-5Ta について、また機能性表面処理として PdO-TiO₂ 被覆および KENI COAT について、開発の背景、特性および適用例を概説した。当初これらは主に国内マーケットを念頭に開発されたものであるが、近年海外のユーザにも注目されつつある。今後とも世界に通用する新製品および新技術の開発によって、この魅力あふれる金属材料チタンにより高いコストパフォーマンスとメリットを付与し、利用分野の拡張および顧客満足度の高揚を目指していきたい。



第 12 図 各種表面処理を施した Ti-6Al-4V 合金と鉄系浸炭材の転動摩耗試験結果

Fig. 12 Rolling wear life time of Ti-6Al-4V alloys with various surface treatments and carburized steel

参考文献

- 1) 屋敷貴司ほか: チタン, Vol.45, No.4 (1997) p.18.
- 2) M. Stern et al. : J. Electrochem. Soc., Vol.106, No.9 (1959) p.759.
- 3) L. C. Convington : Titanium science and technology, Vol.4, (1973) p.2395.
- 4) 福塚敏夫ほか: チタニウム・ジルコニウム, Vol.28, No.2(1980), p.75.
- 5) H. B. Bomberger et al. : Materials Protection, Vol.8, No.6 (1969) p.45.
- 6) J. C. Griess Jr. : Corrosion, Vol. 24, No.4 (1968) p.96.
- 7) 上田啓司ほか: 鉄と鋼, Vol. 80, No.4 (1994) p.353.
- 8) T. Yashiki et al. : Titanium '95 Science and Technology, Vol.3(1996) p.1871.
- 9) 泊里治夫: 日本材料学会 腐食防食部門委員会資料, Vol.34, No. 177. Part 6 (1993) p.32.
- 10) 高村 昭: 京都大学学位論文, (1966) p.122.
- 11) 佐藤廣士ほか: チタニウム・ジルコニウム, Vol.40, No.3 (1992) p.150.
- 12) A. Takamura et al. : The science technology and application of titanium, Editor Dr. R. Jaffee et al., Pergamon Press, Oxford & New York, (1970)
- 13) 佐藤廣士: ケミカルエンジニアリング, Vol.2, (1984) p.31.
- 14) 福塚敏夫ほか: R & D 神戸製鋼技報, Vol.32, No.1 (1982) p.32.
- 15) 福塚敏夫ほか: 防食技術, Vol.28, No.8 (1979) p.429.
- 16) 中山武典ほか: までりあ, Vol.35, No.6 (1996) p.707.
- 17) 西本英敏ほか: 材料とプロセス, Vol.3, No.5 (1990) p. 1565.
- 18) P. H. Morton et al. : Sixth world conference on titanium France, (1988) p.1075.
- 19) 古谷国夫ほか: 山梨県工業技術センター研究報告, Vol.3, (1989) p.56.
- 20) 高橋涉ほか: 鉄と鋼, Vol. 77, No.8 (1991) p.1336.
- 21) Ronald N. Duncan : Metal finishing, Vol.88, No.3 (1990) p.11.
- 22) 屋敷貴司ほか: 鉄と鋼, Vol. 81, No.12 (1995) p.1156.
- 23) J. Katoh et al. : Proceedings of the international tribology conference, Yokohama, (1995) P. 631.