

(解説)



## 高機能な表面の創製により安全・安心な社会に貢献する金属表面制御技術

武田実佳子\*<sup>1</sup>(博士(工学))・小澤敬祐\*<sup>1</sup>・河盛 誠\*<sup>1</sup>(博士(工学))・高橋佑輔\*<sup>2</sup>(博士(工学))・佐藤俊樹\*<sup>1</sup>

### Metal Surface Control Technology Contributing to Safe and Secure Society through the Creation of Highly Functional Surfaces

Dr. Mikako TAKEDA・Takahiro OZAWA・Dr. Makoto KAWAMORI・Dr. Yusuke TAKAHASHI・Toshiki SATO

#### 要旨

安全・安心な社会の実現に向けては、金属材料が使用されるインフラ、環境・エネルギー設備の長寿命化や、自動車の環境負荷低減と安全の両立など、様々な課題がある。これらの解決には、材料の表面で生じる腐食や水素脆化の克服が重要であり、耐腐食・耐水素脆化特性に優れた金属材料が求められている。いっぽう、耐腐食性、耐摩耗性、抗菌性などの機能を材料の表面に新たに付与する表面処理技術も、多様化・高度化したニーズに対応した金属材料の提供に果たす役割は極めて重要である。本稿では、金属の表界面反応の制御により高機能な表面を創製し、安全・安心な社会に貢献する「金属表面制御技術」について紹介するとともに、本技術を活用した取り組み事例について解説する。

#### Abstract

In order to achieve a safe and secure society, various challenges exist, such as extending the lifespan of infrastructure, environmental & energy facilities that use metallic materials, and achieving both reduced environmental impact and enhanced safety of automobiles. Addressing these challenges requires overcoming corrosion and hydrogen-embrittlement occurring on material surfaces, and metallic materials with excellent corrosion and hydrogen-embrittlement resistance are highly sought after. Meanwhile, surface treatment technologies that provide functions such as corrosion resistance, wear resistance, and antibacterial properties to material surfaces play a crucial role in responding to diversified and sophisticated needs for metallic materials. This paper introduces the "Metal Surface Control Technology," which creates highly functional surfaces through the control of metal surface reactions; and discusses examples of initiatives utilizing this technology to contribute to a safe and secure society.

#### 検索用キーワード

金属材料, 表面, 腐食, 水素脆化, 表面処理

まえがき = 鉄鋼, アルミニウム, 銅, チタンなどの金属材料は、様々な環境での使用の際に、材料の表面にさびが生じる腐食や、水素が材料に侵入して脆化(ぜいか)する水素脆化が発生し、製品の品質や寿命、信頼性が低下する問題が生じることがある。そのため、これら材料が使用される橋梁(きょうりょう)、道路、トンネルなどのインフラや環境・エネルギー関連設備の長寿命化、自動車の環境負荷低減に伴う車体軽量化と安全の両立、さらには水素社会の実現に向け耐腐食・耐水素脆化特性に優れた金属材料が求められている。また菌やウイルスの感染に対する不安解消など、安全・安心な生活環境のニーズの高まりに対応する抗菌・抗ウイルス表面処理や、自動車・機械製品やその部品に使われる金属材料を守り、寿命や信頼性を高める耐摩耗・耐熱コーティング、さらには様々な用途に応じて高導電性・高密着性などの特性を発現させる表面処理のニーズが高まっている。

このような多様化、高度化したニーズに応え、安全・安心な社会の実現に貢献する材料を提供する“金属表面制御技術”として、当社では、

(1) 金属における表界面反応を制御し、寿命や信頼性

を高める、「腐食・水素脆化抑制技術」

(2) 表面処理により高機能な表面を作り、金属材料の特性を向上させる「高機能皮膜形成技術」に取り組んでいる。

本稿では、「腐食・水素脆化抑制技術」、「表面処理による高機能皮膜形成技術」についての紹介と将来に向けての取り組みについて解説する。

#### 1. 腐食・水素脆化抑制技術

##### 1.1 安全・安心な社会実現のための耐食材料設計と腐食予測技術

近年、高度経済成長期に集中的に整備された橋梁、道路、トンネルなどの社会インフラ老朽化が進む中、ばく大な維持管理・更新にかかる費用が見込まれ、インフラの長寿命化、ライフサイクルコスト低減化ニーズに応える高耐食鋼の需要は今後ますます増大すると予想される。またCO<sub>2</sub>削減に向けては、自動車などの輸送機の軽量化の要求に伴う鉄鋼製品の高強度化により、従来以上に腐食疲労、遅れ破壊など環境脆化感受性が高まることから、環境脆化へのより優れた対策を講じた高耐食鋼が

\*<sup>1</sup> 技術開発本部 材料研究所 \*<sup>2</sup> 技術開発本部 材料研究所 (現 事業開発部)

求められる。

当社でも橋梁用耐候性鋼<sup>1)</sup>や造船用耐食鋼<sup>2)</sup>、自動車用高強度懸架ばね鋼<sup>3)</sup>など、環境脆化に対応する多くの高耐食鋼を商品化し、様々なニーズに応じてきた。高耐食鋼の開発においては、表界面の反応生成物である「さび」の成分や微細構造とその形成過程に支配される腐食現象を正確に評価し、制御することがポイントとなるため、当社ではさび生成のメカニズムまで踏み込んだアプローチを行っている。例えば、自動車用高強度懸架ばね鋼においては、鋼材の局部的に腐食した箇所から発生する「腐食疲労」が大きな課題であったが、さびを鋼材中の合金元素により耐食性の高い非晶質さびに改質することで局部腐食を抑制する技術を当社で開発し、高強度懸架ばねの実用化に成功している<sup>3)</sup>。いっぽう、橋梁用材料としては、Cr、Cu、Ni、Tiなどの耐食元素を微量添加してさびを改質した耐候性鋼<sup>1), 4)</sup>を実用化している。

安全・安心で持続可能な社会実現に向けては、超長寿命インフラを実現可能とする従来比2倍以上の耐食性を有する高耐食材料の開発を目指し、当社では高輝度放射光(SPring-8)や機械学習を駆使したさびの微細構造解析技術に取り組んでおり、1.1.1項にて詳細に報告する。

さらに2050年カーボンニュートラル実現に向けて、当社が神戸市で運転する総発電規模270万kWの石炭火力発電所のCO<sub>2</sub>排出量削減を達成すべく、バイオマス燃料やアンモニアといった低炭素燃料と石炭の混焼に向けた取り組みを進めている。当社では、電力供給の安定性に影響を及ぼすことが無いよう、低炭素燃料使用時の腐食抑制技術と腐食診断技術の高度化に取り組んでおり、1.1.2項にてその詳細を報告する。

### 1.1.1 高耐食材料開発のためのさび微細構造解析とさび生成予測技術の開発

安全・安心で持続可能な社会に貢献する長寿命耐食鋼材の開発には、これまで十分に明らかにされていなかったさびの微細構造を可視化し、その形成過程を明らかにすることで、さび成分を精密に制御して、耐食性をさらに向上させることが重要である。いっぽう、腐食寿命の診断においては、数十年におよぶ実環境での暴露によるさびの微細構造のデータベースが必要となるが、膨大なデータを蓄積するのは極めて困難である。

そこで当社では、高輝度放射光計測の特徴である高分解能、ハイスループット性、XRD(X線回折:X-ray diffraction)とXAFS(X線吸収微細構造:X-ray absorption fine structure)などの同時計測機能に着目し、大型放射光設備SPring-8を活用したさびの微細構造とその形成過程に関するデータベース構築と腐食寿命の予測技術の検討を進めており、本項では最新の取り組み事例を紹介する。

大気環境下で生成するさびには $\alpha$ -、 $\beta$ -、 $\gamma$ -FeOOHなどのいわゆる“赤さび”と“黒さび(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)”，さらに、さびの結晶になる途中段階である“非晶質さび”が知られており、様々なさび形成モデルが提案<sup>5), 6)</sup>されている。例えば、図1(a)は炭素鋼におけるさび形成モデルを、

図1(b)は耐食鋼におけるさび形成モデルを示しているが<sup>6), 7)</sup>、これらのモデルは数年~数十年におよぶ長期間の大気腐食や、厳しい腐食促進試験により生成したさびの一部を分析することで提案されたものがほとんどであり、さびの二次元構造、とくに耐食性発現効果の高い非晶質さびの生成過程を直接観察した例は非常に少ない<sup>8)</sup>。そこで当社では、SPring-8において二次元計測可能なイメージング放射光測定技術を構築し、得られた数十万点におよぶビッグデータに対し機械学習を適用することで、“非晶質さび”を含むさび中の詳細なさび分布の可視化に初めて成功した<sup>7)</sup>。図2(a)はイメージングXRDによる各さびの結晶の分布を、図2(b)はイメージングXAFSによる各さびの結晶・非晶質双方を含む分布を示している。本結果より、結晶の“赤さび”と、非晶質の“黒さび”の分布が明らかとなり、非晶質さびの形成過程の解明につなげている。さらに、放射光測定により取得したさびの微細構造・生成過程と鋼材組織のデータを機械学習により対応づけた学習モデルを用いて将来のさび生成挙動の予測を行い、予測結果は実測結果と非常によく一致することを確認している(図3)<sup>9)</sup>。

橋梁などのインフラ材料、自動車など輸送機器に用いられる高強度材料、さらには、新エネルギーである水素・アンモニアの製造・貯留・輸送に関わる設備においても、安全・安心に利用可能な高耐食鋼材と腐食診断技術が求められる。今後、放射光や機械学習を駆使したさび解析技術の高度化を進め、腐食診断による予知保全技術の開発につなげていく。

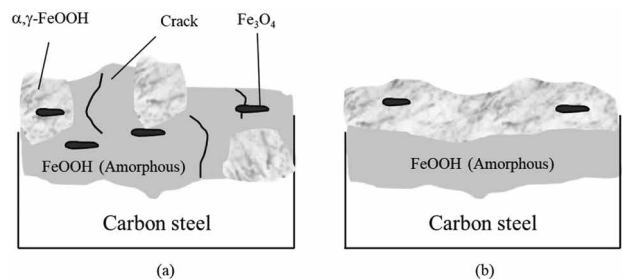


図1 さびの形成機構の模式図 (a) 炭素鋼 (b) 耐食鋼  
Fig.1 Schematic representations according to Misawa et al.<sup>4)</sup> of rust layer models on (a) plain carbon steel (b) anti-corrosion steel

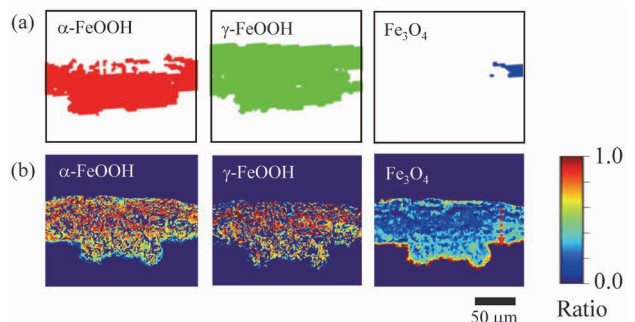


図2 放射光によるさび中における各さびの分布状態の可視化 (a) イメージングXRD, (b) イメージングXAFS (さび部分を抽出してグラフ化)  
Fig.2 Compared reconstructed rust maps using (a) imaging XRD and (b) imaging XAFS (Rust areas are extracted and graphed)

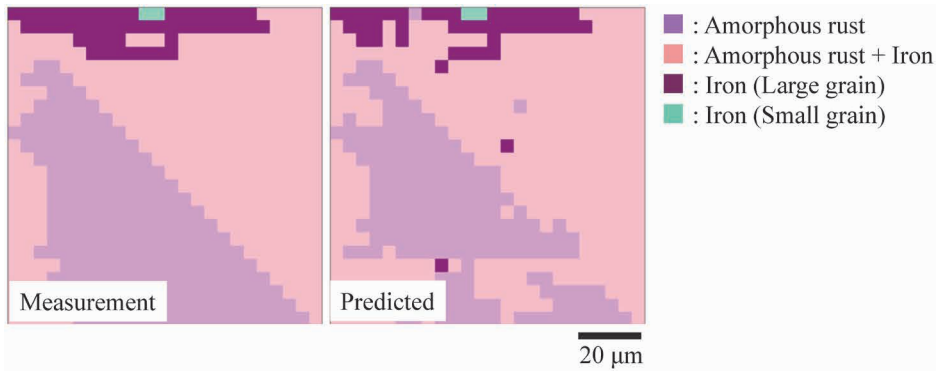


図3 24時間後のさび形態の実測・予測の比較結果  
 (予測結果：さびの生成過程と鋼材組織の情報から機械学習により推算)  
**Fig.3** Comparison of measured and predicted rust morphology after 24 hours  
 (Estimation by machine learning from rust formation process and steel structure information)

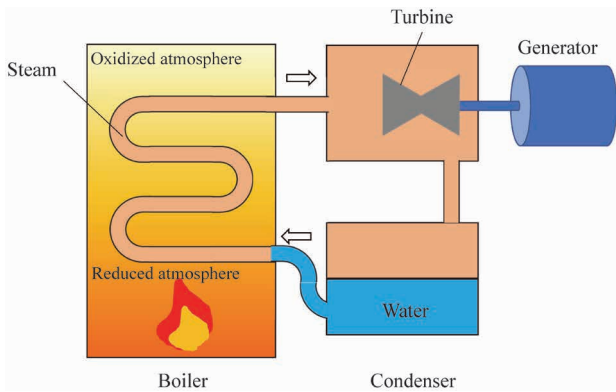


図4 火力発電所ボイラ部模式図と腐食雰囲気  
**Fig.4** Schematic diagram of boiler section of thermal power plant and corrosive atmosphere inside the boiler

### 1.1.2 CO<sub>2</sub>削減と電力安定供給を両立させるための腐食抑制技術

火力発電所のボイラや熱交換器などの設備は、バイオマス混焼に伴い、通常より過酷な高温腐食環境にさらされるが、その腐食挙動は十分明らかにはなっていない<sup>10)</sup>。当社ではバイオマス環境下における高温腐食挙動をあらかじめ予測する技術の構築を進めている。設備損傷を未然に防ぐ予防的保全が機能すれば、電力の安定供給が可能となる。本項では、バイオマス混焼を模擬した環境下での高温腐食の評価事例について紹介する。

図4に火力発電の模式図とボイラで想定される腐食環境を示す。ボイラにおいては、燃焼部(図中下側)は硫化水素などの“還元性雰囲気”であり、「硫化水素腐食」が生じる。また下流側(図中上側)では“酸化性雰囲気”となり、ガス中の水やSO<sub>x</sub>を原因とする酸化による腐食が生じる。ガス温度が低下すると、気体に含まれる塩分が熱交換器などの材料表面に付着し、「熔融塩腐食」と呼ばれる局所的な激しい腐食が生じ、さらにバイオマス燃料中に多く含まれる塩素分がガス化し、熔融塩中に溶け込んで、腐食性の高い塩化鉄の熔融塩を生成することで腐食を加速させる。

熔融塩腐食の極端な例として、塩分量を大きく変化させたときの腐食量と腐食形態の変化およびその模式図を図5、6に示す<sup>11)</sup>。図5の写真中に示す緑部は腐食によ

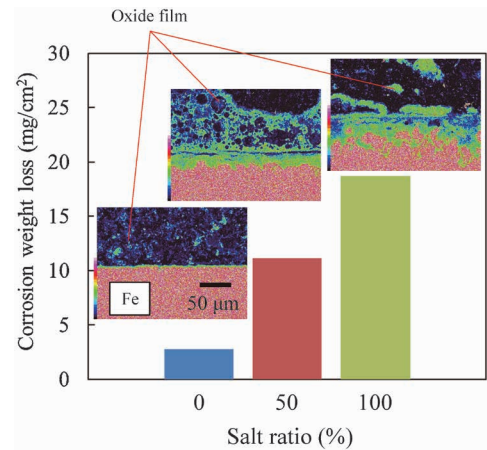


図5 高塩素環境下での塩分比率と腐食量、腐食形態  
**Fig.5** Corrosion amount and corrosion structure change as ratio of salt content in high chlorine environment

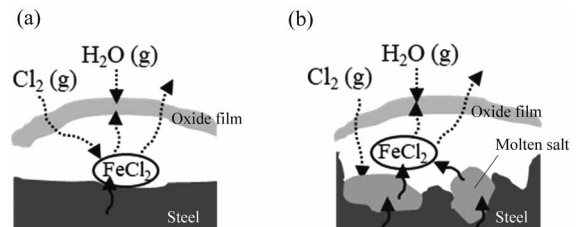


図6 ガス中塩分量増加による腐食形態変化の模式図  
 (a) 塩分量少, (b) 塩分量多  
**Fig.6** Schematic diagrams of change in corrosion form with increasing salt content  
 (a) low salt content, (b) high salt content

り生成したと考えられる酸化物であるが、塩分が存在しない場合はほとんど腐食が進行せず、塩分が増加すると腐食量は増加していくことがわかる。また塩分増加により表面に空隙が多い酸化皮膜が生成し、鋼材内部は境界に沿って腐食が進展していくことがわかる。図6に示すように、ガス中の塩素ガスが増加した場合には、熔融塩中に気相中の塩素ガスが溶け込むことで高い腐食性と揮発性を有する塩化鉄の熔融塩が生成、短時間で揮発しガスとなって空隙の多い酸化皮膜が形成し、鋼材内部への腐食が進展したと考えられる。

このようにバイオマス燃料使用環境を模擬した高温腐食挙動を評価し、メカニズムを解明することで、燃料中

に含まれる腐食成分の適切な制御などの腐食抑制策を予防的に講じることが可能となり、安定な電力供給の実現が可能である。

今後は1.1.1項でも述べた高輝度放射光計測と機械学習を高度化するとともに、低炭素燃料使用時の過酷環境下での高温腐食挙動の直接観察を早期に実現し、豊富な腐食データベースに基づく高精度な腐食寿命予測による予知保全技術を構築、CO<sub>2</sub>削減および電力の安定供給に貢献していく。

## 1.2 材料の高強度化、水素社会実現のための耐水素脆化材料開発と水素脆化抑制技術

CO<sub>2</sub>や材料使用量の削減など環境負荷低減に貢献する高強度鋼の実用化や水素社会の実現に向けては、耐水素脆化特性に優れた材料の開発や水素脆化抑制技術が求められている。

水素脆化のメカニズムとしては、環境から材料に侵入した水素が、応力やひずみの分布や材料組織の影響を受けて拡散・集積し、き裂発生および進展することで破断に至ることが知られている<sup>12)</sup>。水素脆化のメカニズムを理解し、耐水素脆化特性に優れた材料を開発するためには、材料、環境、応力・ひずみの各影響因子に対する水素評価技術の開発が重要となる。水素脆化現象の把握に向けた課題として、水素脆化を引き起こすppmオーダーの微量水素は定量が難しいこと、応力やひずみの分布に伴い複雑に変化する水素の分布評価が難しいこと、水素が室温でも容易に拡散し経時変化を把握する必要があることなどが挙げられ、これらを明らかにするための技術開発が必要になる。そこで当社では、「材料の微量水素評価技術<sup>13)</sup>」、「応力・ひずみの影響把握のための水素脆化評価<sup>14)</sup>・水素分布可視化技術<sup>15)、16)</sup>」、「環境の把握のための水素侵入in-situ測定技術<sup>17)</sup>」などの水素評価技術開発を進めている。これら技術を活用して高強度ボルト用鋼や超ハイテンなどの各種高強度鋼を開発、実用化を進めており、安全・安心なまちづくり、ものづくりに貢献していく。水素社会に向けては、水素の製造から輸送・貯蔵、利用に至るまでの高圧・液体水素用タンク、水素を利用する燃料電池など、水素を利用するインフラ材料における水素脆化の克服が鍵となるため、水素脆化評価技術のさらなる高度化を進める。

以上のように、腐食・水素脆化抑制技術は、電気化学や材料化学、力学など様々な学問領域が絡み合う金属表面制御技術であり、最先端の分析解析技術と計算科学を組み合わせながら、当社グループの鉄鋼、アルミ、チタンなどの素材や機械、エンジニアリング、電力など幅広い製品、プロセスに活用する重要な技術として、変遷していく社会ニーズに応じた研究開発を進め、安全・安心な社会の実現に貢献していく。

## 2. 表面処理による高機能皮膜形成技術

表面処理とは、材料や部品の表面に対して特殊な処理を施し、耐摩耗性やしゅう動性、耐熱性、導電性、潤滑性、耐食性、塗膜密着性、抗菌性などの機能を有する「高機能皮膜」を表面に形成させて、材料の特性を高める技

術である。表面処理には、めっきや化成処理、陽極酸化、溶射、塗装などのほか、気相コーティングであるPVD (Physical Vapor Deposition: 物理気相成長)、CVD (Chemical Vapor Deposition: 化学気相成長) など、さまざまな手法がある。製造後の製品に高い信頼性や高機能を新しく付与できることから注目度の高い重要な技術として、当社においても様々な表面処理技術を蓄積、高度化してきた。当社グループは鉄鋼、アルミ、銅、チタン、溶接材料など、多様で高度な材料技術を有しており、表面処理技術との掛け合わせにより、材料、素形材や機械製品の価値を向上させることで、様々な社会課題の解決に貢献している。

当社の表面処理を活用した製品では、電気化学や薄膜技術などを結集させ、多層化・複合化や成分の制御により、さまざまな機能を発現させる皮膜を形成させている。例えば、有機・無機複合皮膜を活用した「耐食性、塗装性、加工性に優れたクロメートフリー表面処理鋼板」や、特殊合金めっきによる「抗菌性、防カビ性を高めた高機能抗菌めっき技術KENIFINE™ (ケニファイン)」、皮膜の多層化による「優れた親水性、耐食性および加工性を有するプレコートアルミフィン」、原子・分子単位の皮膜形成による「高耐久化、低摩耗化、高寿命化を実現するPVDコーティング装置・表面処理技術」などがある。これらはいずれも表界面を精緻に制御する高度な表面処理技術で独自の高機能皮膜を形成させた特徴ある製品である。

さらに、次世代の接合技術として注目が集まる接着接合において、最先端の分析・解析技術や計算科学を活用して、金属材料の界面で接着力が発現するメカニズムを解明し、接着強度を長期安定化する金属材料の表面処理技術を開発している。具体的には、放射光を用いた「硬X線電子分光法 (HAXPES: Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy)」により、接着剤と金属材料の界面で化学的な相互作用が強化して接着力が発現するメカニズム<sup>18)、19)</sup>を明らかにしている。さらに、独自の分子動力学と第一原理計算のハイブリッド量子古典シミュレーションにより、古くから知られる「水分による接着力低下現象」を分子、原子レベルで再現し、接着界面に水が吸着すると界面の化学的な相互作用が阻害されて接着強度が低下するメカニズムを理論的に解明<sup>20)</sup>している。これらの知見が金属材料の接着接合への信頼を高め、より良い製品が開発されるための一助となることが期待される。

カーボンニュートラルを目指した水素社会の到来に向けては、燃料電池自動車 (FCV) の技術開発が進む中、固体高分子型燃料電池 (PEMFC) 1台当たり数百枚以上搭載される金属セパレータには、表面導電性と耐食性を兼備し、かつ、プレス成型可能な表面処理 (プレコート) が要求される。当社では、ナノサイズのカーボンと酸化チタンの複合皮膜を活用した「導電性と耐食性を兼備した燃料電池セパレータ用NCチタン」と「チタン箔コイルへのRoll to Roll型連続成膜プロセス」を開発し、世界で初めてプレコート型セパレータ基材、Nano-

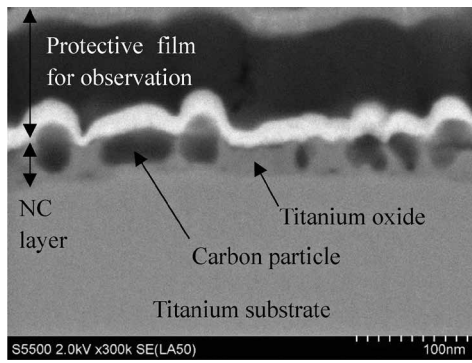


図7 NCチタン皮膜の断面構造  
Fig.7 Cross-sectional SEM image of NC titanium

Carbon composite coat (NC) チタンを実用化した<sup>21)</sup>。以下、NCチタンについて詳細に解説する。

図7にNC皮膜の断面の構造を示す。NC皮膜の構造はチタンとの密着の役割を果たす酸化チタンと、通電パスの役割を果たすカーボン粒子からなり、チタンの表面導電性を改善している。

NC皮膜の形成機構について以下に述べる。高温の大気圧雰囲気ではチタンは酸素の内方拡散により表面からチタン内部側に酸化皮膜が成長するが<sup>22)</sup>、特定の低酸素分圧下で、チタンが外方に拡散して表面上に酸化皮膜が成長する現象が発見されている<sup>23)</sup>。このチタンの外方酸化現象を活用して、あらかじめチタン表面に塗工したカーボン粒子を酸化チタン中に取り込んだ膜がNCである。また、高密着性を有する酸化チタンにより、NCが剥離しないプレス成型が可能で、NCの割れにより露出したチタン基材部分はチタン自身の耐食性を活用することにより、プレス成型可能な表面処理（プレコート）を実現した。競合材のステンレスでは、皮膜のピンホール部や基材露出部から電池特性劣化につながる鉄イオンの溶出<sup>24)</sup>、<sup>25)</sup>が懸念されるため、プレコートの実用化は難しい。NCにより、プレス成型後に1枚ずつハンドリングして表面処理を行う低生産工程が省略され、セパレータの生産性向上にも貢献している。

NCチタンは、2020年12月に発売されたトヨタ自動車(株)の燃料電池自動車“MIRAI”のセパレータ基材として独占供給されている。今後、自動車だけでなく鉄道、船舶、航空機用の燃料電池への活用が期待される。

このように表面処理技術は表界面のミクロな制御が材料特性の成否を分けるため、当社では高度な分析解析技術や計算科学を取り入れてメカニズムを解明しながら、信頼性の高い高機能皮膜を形成する技術の構築を進めている。今後も当社グループの特徴である多様で高度な材料技術と表面処理技術の掛け合わせで、様々な社会ニーズに対応する高機能材料を創出し、安全・安心な社会への貢献を目指す。

むすび=本稿では高機能な表面を創製する金属表面制御技術について概説した。鉄鋼、アルミ・銅合金、チタンといった金属材料を輸送機器や社会インフラに適用する際には、安全性や長寿命化の観点からは従来以上に耐食性に優れた材料、さらにメンテナンスコスト削減の観点からは高精度な寿命診断技術が求められるため、当社の腐食・水素脆化抑制技術をさらに発展、高度化していく所存である。また、多様な社会ニーズに応える機能性材料の開発には、表面処理技術の役割も大きく、当社が保有する多様で高度な材料技術との掛け合わせで新たな価値創出を実現していく。今後も、金属表面制御技術を活用した高付加価値材料の創出に加え、高度な分析解析や計算科学を駆使した精緻な評価技術により材料の信頼性、安全性を評価し、安全・安心な社会に貢献し続けていく。

#### 参考文献

- 1) 湯瀬文雄ほか. R&D神戸製鋼技報. 2015, Vol.65, No.1, p.6-10.
- 2) 阪下真司ほか. R&D神戸製鋼技報. 2008, Vol.58, No.1, p.32-35.
- 3) 中山武典ほか. R&D神戸製鋼技報. 1997, Vol.47, No.2, p.47-53.
- 4) 鶴野達二ほか. 日本金属学会会報. 1971, Vol.10, No.5, p.308-315.
- 5) U. R. Evans. Nature. 1965, Vol.206, p.980-982.
- 6) T. Misawa et al. Corrosion Science. 1971, Vol.11, No.1, p.35-48.
- 7) 小澤敬祐. 電気化学. 2022, Vol.90, No.1, p.21-25.
- 8) 原 修一ほか. 日本金属学会誌. 2007, Vol.71, No.3, p.346-353.
- 9) 小澤敬祐ほか. 材料と環境2020予稿集, 2020-5-20/22, 腐食防食学会, 2020, s20c306.
- 10) H. P. Nielsen et al. Progress in Energy and Combustion Science. 2000, Vol.26, No.3, p.283-298.
- 11) 野口雄也ほか. 材料と環境 - 第68回材料と環境討論会 講演大会論文 -. 2022, Vol.71, No.6, p.183-186.
- 12) 南雲道彦. 水素脆性の基礎. 初版. 内田老鶴圃, 2008, p.219.
- 13) M. Kawamori et al. ISIJ int. 2022, Vol.62, No.8, p.1731-1740.
- 14) J. Kinugasa et al. ISIJ Int. 2021, Vol.61, No.4, p.1071-1078.
- 15) M. Kawamori et al. ISIJ Int. 2021, Vol.61, No.4, p.1159-1161.
- 16) J. Kinugasa et al. ISIJ Int. 2021, Vol.61, No.4, p.1091-1098.
- 17) M. Kawamori et al. Corrosion Science. 2023, Vol.219, 111212.
- 18) 高橋佑輔ほか. 表面技術. 2021, Vol.71, No.4, p.238-241.
- 19) 高橋佑輔ほか. R&D神戸製鋼技報. 2023, Vol.72, No.1, p.130-136.
- 20) 尾形修司. FOCUS事例集2022年4月号. 【ものづくり】金属素材間の接着接合の現象解析.
- 21) 長田 卓. R&D神戸製鋼技報. 2022, Vol.71, No.2, p.78.
- 22) K. Hauffe, Oxidation of metals, Plenum Press, Springer New York, 1965, p.217.
- 23) T. Sato et al. Ti-2007 Sci. & Technol., Japan Inst. of Met. 2007, p.1679-1682.
- 24) W. Li et al. Diamond Relate. Mate.2021, Vol.118, 108503.
- 25) Y. A. Dobrovolskii et al. Russian J. General Chem. 2007, Vol.77, p.752-765.