鉱物構造の動的変化過程の観察技術の開発と 鉄鋼関連材料製造プロセスへの展開

Development of *in situ* and dynamic observation of changes in mineralogical structures
and their application to steel-relating materials and steel making processes

木村 正雄 (Masao KIMURA)*,**

Keywords: *In situ*, Synchrotron radiation, Sinter, Catalysis, Corrosion

I. はじめに

社会基盤材料である鉄鋼関連材料の強度・加工性・耐食性・機能性など現状の実現レベルを大幅に改善することは、インフラ整備や建築等様々な側面から社会の基盤持続のために不可欠である。これらの目標を達成するためには、新素材の開発など注目度の高い新素材の開発研究に加えて、素材製造現場で機能する製造プロセスを最適化していく必要がある。特に今般、製造プロセスに必要な資源(鉄鉱石、石炭、添加元素として用いる鉱物資源)およびエネルギーが劣質化・枯渇化・高騰という非常に厳しい環境にあることを鑑みると、次世代の鉄鋼関連材料の製造プロセスの再構築は、限られた天然資源を最大限有効活用して、社会基盤インフラに必須の鉄鋼材料を供給するという社会的使命を果たすためのキーポイントであると考えられる。

鉄鋼関連材料が製造されるプロセス環境は、広い温度域(約 -50°C ~ 1500°C)および各種ガス雰囲気など多岐にわたる(Fig. 1)。しかし、原料の鉄鉱石、石灰石、コークス(石炭を乾留したもの)を 1200°C 以上の高温で処理して焼結鉄を作り、部分的には 1800°C の高温になる大型の反応炉である高炉にてその焼結鉄を還元して溶鉄をつくる製鉄プロセスでは、酸化物や石炭が高温で様々な反応(焼結、乾留、還元)を経験する。当然、その結晶構造は複雑に変化するわけであり、その反応を理解し制御するためには結晶学的な研究アプローチが不可欠になる。溶鉄プロセスでは高温・ガス雰囲気下での加熱により含有する化学成分の制御を行う。そして、目的に応じて、形を作り込みなが

ら、機械的特性を制御していく一所謂加工熱処理を行う。子供の頃に針金を焼き入れして遊んだ経験のある人は容易にわかるように、鉄鋼材料の機械的特性を制御する一番有効な方法が加工熱処理である。同じ成分をもつ鋼を異なる速度で冷却すると、構成する相の種類は同じ「Fe(bcc)と微量の $\text{Fe}_3\text{C}(\text{D0}_{11}$ 構造)」であるが、両相の結晶粒サイズや分布が大きく変化し、強度が倍以上異なる。それゆえ、鉄鋼(金属)材料屋での議論の出発点は「組織(micro structure)」である。(異相から構成されることが多い鉱物と異なる点もあれば、類似している点もある。)また製品となった鉄鋼材料が様々な環境で用いられる時の反応一例えば腐食—を理解するためにも、反応に伴う構造変化が重要になる。

このような多様なプロセス環境で実現される素材および材料の構造変化を正しく理解し制御することが、上記の課題解決には肝要である。しかし原料となる鉄鉱石はもちろん、高温プロセスや腐食環境で生じる生成物および多様多種の複雑酸化物の変化等を、実プロセス環境下で、「その場(*in situ*) and 動的(dynamic)観察」する試みは、その方法や解析の開発の問題により、それほど多くはなかった。鉄鋼関連材料の製造プロセスを新たな次元に進化させるためには、鉄鋼製造にかかわる多様かつ複雑な酸化物鉱物の構造変化を動的に追尾し、その反応メカニズムを理解することが不可欠であるという信念のもと、最先端の放射光技術を活用して、反応のキーとなる鉱物の原子構造単位の変化を「その場(*in situ*) and 動的(dynamic)観察」する、オリジナルな観察法の研究開発に取り組んできた。

これらの手法を用いて得られた材料の鉱物構造の変化に

doi: 10.2465/gkk.140117

(平成 26 年 1 月 17 日受付, 平成 26 年 1 月 22 日受理, 担当編集委員: 赤坂正秀)

* 新日鐵住金(株) 先端技術研究所 解析科学研究部

** 現所属: 高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所, 〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1

* Advanced Technology Research Laboratories, Nippon Steel and Sumitomo Metal Corp.

** Present address: Photon Factory, Institute of Materials Structure Science, High Energy Accelerator Research Organization (KEK), 1-1 Oho, Tsukuba, Ibaraki 305-0801, Japan E-mail: masao.kimura@kek.jp

Fig. 1. Illustration of processes for iron and steel making processes (below) and science required for controlling them based on reaction mechanism (above).

Fig. 2. Illustration of 'materials octahedron' based on processes for iron and steel making processes (below) and science required for controlling them based on reaction mechanism (above).

関する情報は、材料の物性(property)、実際の供与環境での発現特性(performance)、そして材料の製造行程(process)、の材料の三大要件の機能発現に大きく関与している(Fig. 2)。これらを適切に制御することにより、これからの材料が求められる第四の要件である環境調和性(environment; 省エネルギー, 省資源, Life Cycle Assessment)を最大限高めることができるのである。本稿では代表的な研究を2例取り上げ、そのことを紹介したい。

II. 高温(~1500 °C)での CaO-Fe₂O₃ の焼結反応観察

鉄鋼製造過程において高炉の原料となる焼結鉱は、Fe₂O₃, CaCO₃, コークス, 等を原料とする焼結プロセスにより製造される。この焼結プロセスでは、コークスの燃焼により原料が1200 °C以上の高温に数分間程度加熱された後、コークスの燃焼が終了し冷却するまでの短時間(~数分間)に反応が進行する。この過程で進行すると考えられる主な反応は、

(1) 昇温中に Fe₂O₃, CaCO₃, 等の酸化物が相変態および相互拡散し Fe-Ca-O 系の複合酸化物(CF: Calcium Ferrite)が形成, (2) 高温で Fe-Ca-O 系の液相および Fe₃O₄ が生成, (3) 冷却過程で二次ヘマタイトおよび CF が再形成, であり(稲角, 2000), これらの反応が数分間に次々と(マクロ的には)熱力学的非平衡条件下で進行するのが, 製鉄プロセスでの焼結反応である。その結果, 二次ヘマタイトおよび原料のヘマタイト粒子が CF により融着した焼結鉱が形成される。

実際の焼結プロセスは, 約 1 m^D × 数 m^W × 1 m^H のパレットと呼ばれる箱(反応容器)を数 10 個以上並べて移動させながら連続的に製造され, ひとつの製造ラインで一日 10000 ton 以上の焼結鉱が製造される。用いられる原料である鉄鉱石は言うまでもなく鉱山から採取した天然の鉱物であり, その成分・結晶粒サイズ・脈石成分等もある分布

をもっている。こうした原料からある一定の幅の特性をもった焼結鈰を、上述したようなスケールで製造していく。こうした大きなプロセスの中で、熱力学的非平衡条件下で進行する焼結反応の詳細なメカニズムを解明し、その効率を0.1%でも向上させることができれば—そのインパクトは経済的なものだけでなく、天然資源を有効活用するという点で大きいことは容易に理解いただけるであろう。さらに、原燃料(鉄鈰石、石炭)の質は年々変化(劣質化)する傾向にあり、それに対応したプロセスウィンドウの再構築や新プロセスの開発が求められている。

こうしたことを背景として、焼結の素反応解析の重要性は非常に高く、様々な研究アプローチが行われている。そのひとつとして、放射光や実験室系X線源と二次元検出器を用いたQuick XRD法とレーザー顕微鏡を組み合わせて、1500℃までの高温・ガス雰囲気中で、結晶構造と組織の変化を捉える試みを行っている(Kimura and Murao, 2013)。焼結反応では高温での酸化物融体からの酸化物の析出および変態反応が重要となるが、その際、粒成長により試料が高い優先配向性を示す事が多い。そのため、Quick XRD法では、二次元検出によりDebye-Scherrer cone(の一部)を積分する形で測定するため、従来法の点型検出器をスキャンさせる方式よりも、短時間(1/20以下)、高S/N比での測定が可能となった(Fig. 3)。その結果、(1) Figure 4に示す様に複雑な構造相変態を示すこと、(2)昇降温の速度によりその転移温度が熱力学的平衡

条件から大きくずれること(overheating, overcooling)、(3)高温酸化物融体から析出する固体酸化物の形態は、それを構成する結晶構造のタイプや冷却速度によって大きく変化すること、が明らかになった。特に、(3)については、冷却速度に応じて、一種の過冷却温度がどの程度であるかを定量的に示した、焼結反応で初のCCT図(the continuous cooling transformation diagram)作成が可能であることを示した(Fig. 5)(Kimura and Murao, 2013)。まさに、鈰物から地殻活動を予想するように(はるかに単純な系ではあるが)、「鈰物組織は材料が経験してきた反応の履歴」という鈰物学的アプローチから実プロセスの制御指針を得ようという試みである。こうしたアプローチを用いて、製造条件が変わった時、用いる原料が変化した時、焼結の素反応がどのように変化するかを定量的に解明し、プロセスにフィードバックしていくためにさらに研究を進めている。また、多成分酸化物系が熱力学的非平衡条件下で昇降温した際の反応メカニズムを解明していくことは、地質・鈰物学分野や新たな材料創造プロセス分野等に関係しており、結晶学の観点からも面白いネタをたくさん秘めていると期待して取り組んでいる。

III. さびの形成メカニズム

地球上に残された最も古い岩石が残されている時代「太古代」については地質学的アプローチから様々なことがわかっていて。例えば、実際の地層記録が残る西オーストラ

Fig. 3. (a) X-ray diffraction intensities of the specimen $\text{CaO}:\text{Fe}_2\text{O}_3=75:25$ mass% at $T=1473$ K measured with the area detector. (b) Average intensities along the diffraction angle (2θ). (c) Intensities measured with a scintillation detector.

Fig. 4. Illustration of change in crystal structures during the sintering reaction in $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ system.

リア, ピルパラクラトンから, 具体的な当時の大陸成長のメカニズムまた古代表層環境が考察されている(清川, 2000)。それと較べると, 数~100年の時間スケールで「鉄がさびる」といった現象は極一瞬の出来事かもしれないが, さびの形成にも, 環境の変化が大きく関係しており, それを調べることで, ‘さびでさびを防ぐ’ という無塗装で長期大気環境下で使用可能な鋼の開発につながった例を紹介する。

通常の鋼を大気環境に放置しておくと表面に‘さび’が形成される。鋼表面に形成される‘さび’は, 鉄のオキシ水酸化物($\alpha\text{-FeOOH}$, $\beta\text{-FeOOH}$, $\gamma\text{-FeOOH}$)または鉄の酸化物(FeO , Fe_3O_4 , Fe_2O_3)が主な構成相であり, さびの形成される環境に応じてこれらの相の割合, 構造, 結晶粒径等が様々に変化する(Misawa *et al.*, 1974; Cornell and Schwertmann, 2003)。一般には, ‘鋼の表面に形成された‘さび’はさらなる‘さび’をよんで腐食が進行する’と思ひ込みがちである。しかし, 腐食反応の生成物である‘さび’を上手に活用すると腐食の進行速度を実用上問題にならないレベルまで下げることができる。そうした材料の一つが耐候性鋼(耐候性=屋外大気中での耐食性)と呼ば

れる低合金耐食鋼(Larabee and Coburn, 1962; Matsushima, 1995)で, 鋼中への僅かな量の元素添加により耐候性が向上し, 表面への重塗装なしでも最小限の適切な保守管理(ミニマムメンテナンス)により100年近いレベルの長期の使用に耐える。近年材料の評価基準としてLCAや環境への負荷低減が重要視されつつあり, 定期的な表層塗装といった大きな負荷が必要な従来の材料に対して, 耐候性鋼への期待は高まっている。

n m~数100 μm の広いスケールレンジで, 大気腐食に伴うさびの生成反応を材料構造科学的な視点から解明するためには, 注目する構造のスケール(≡階層)に応じた, 構造観察の手法が必要になる。大気腐食に伴うさびの生成反応の場合, では, 原子が規則正しく配列している距離(原子相関: λ)の長さに応じて, 以下の3つの階層での原子相関が重要になり, それぞれのレベルに敏感な複数の解析手法を併用して構造解析を実施[Various Scale Analyses]した(Kimura *et al.*, 2006)。

(a) SRO(Short Range Order)

最近接(NN: Nearest Neighbor)から第三近接(3^{rd} NN, FeOOH の場合で約1 nm以下の距離)程度の短距離範囲(λ

<1 nm 程度)でしか、原子相関がみられない原子の配列状態。所謂、結晶性の低い状態で、非晶質(amorphous)とも表現される。必ずしも、非晶質(amorphous)=原子配列に規則性が全く無い、というわけでないので注意。XAFS 法

Fig. 5. First continuous cooling transformation (CCT) diagram for sintering of specimen Fe80Ca20. Solid lines show the time-temperature curves for cooling rates: (i) -3.3 K/s , (ii) $8.3 \times 10^{-1} \text{ K/s}$, and (iii) $-8.3 \times 10^{-2} \text{ K/s}$. Dotted lines show the temperatures of phase transformation at equilibrium: $L \rightarrow L+M$, $L+M \rightarrow L+H$, $L+H \rightarrow CF_2+H$, and $CF_2+H \rightarrow CF+H$. ΔT_X^Y denotes the over-cooling temperature of the reaction X when cooled down with a rate of Y ($=i, ii, \text{ or } iii$). Broken lines show those under non-equilibrium cooling conditions determined in this study. Boundaries determined by *in situ* Q-XRD and laser microscopy are shown by closed circles and diamonds, respectively. Typical conditions for industrial sintering processes are shown by the hatching area.

(X-ray absorption Fine Structure)を中心として測定を実施した。

(b) MRO (Middle Range Order)

数十個の原子相関に対応する中距離範囲 ($1 \text{ nm} < \lambda < \text{数 } 10 \text{ nm}$ 程度)まで、原子相関が確認できる原子の配列状態。AXS 法 (Anomalous X-ray Scattering) により原子間の二体相関を求め、モンテカルロ計算により構造を決定した。

(c) LRO (Long Range Order)

数百個レベルの多数の原子相関に対応する長距離範囲 ($100 \text{ nm} < \lambda$)まで、原子相関が確認できる原子の配列状態。所謂、結晶性の高い状態。

反応のナノレベルでの構造変化の結果から、大気腐食に伴うさびの生成反応を模式的に示すと Figure 6 のようになる。大気腐食反応の Stage I が、湿潤環境で溶出した金属イオンが $\text{Fe}(\text{OH})_x$ そしてさびの核 ($\gamma\text{-FeOOH}$) を形成していく過程である (核生成過程: nucleation process)。次の Stage II が、さびの核が成長し微粒子 (サイズ: $\sim 1 \text{ nm}$) を形成していく過程である (成長過程: growth process)。こうして形成された微粒子は、湿潤 $\leftrightarrow$ 乾燥サイクルの中で付着・凝集・熟成等の変化を経てさび層 (サイズ: 数 $\text{nm} \sim 100 \mu\text{m}$) を形成する (Stage III)。このように、大気腐食の進行の各 Stage I $\sim$ III について、大気中での耐食性を向上させるための研究をおこなった。(木村ら, 2002; Kimura *et al.*, 2003, 2005, 2006)。

従来の鋼の腐食の場合では、さびの形成過程の反応速度が比較的大きく核生成 (析出) 過程が律速になる (Fig. 6c)。つまり、反応 (腐食) 速度が大きいため、生成した核はその

Fig. 6. Illustration of change in crystal structures during the sintering reaction in $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ system.

まま大きな結晶粒へと成長する。その早い成長速度のため、さびの ' $\text{Fe}(\text{O}, \text{OH})_6$ Network' の MRO は低く、欠陥を多く含んだものになる。その結果、最終的に得られるさびは緻密性の低いものとなり、さらに腐食反応が進行していく。それに対して、耐候性鋼では、さびの形成過程の反応速度が比較的小さい、つまり粒成長過程が律速になる (Fig. 6b)。これは、耐候性鋼では、 $\text{X} = \text{Cr}, \text{Cu}$ 等の元素の添加が、(a) 不均一点として核生成サイトを増加させ、さらに、(b) $\text{X}(\text{O}, \text{OH})_6$ ユニットの変調によりさび形成の臨界半径が減少する、の二点で作用し、多くの核生成サイトで微細な核生成が生じるからと考えられる。さらに添加元素により ' $\text{Fe}(\text{O}, \text{OH})_6$ Network' 自身の電気化学的ポテンシャルも変化し反応(腐食)速度自身が小さくなり Network の MRO は高くなる。その結果、細な核が大きな結晶粒へと成長することが阻害され、最終的にできるさびの結晶粒径はより微細となり、緻密な保護性さびが形成する。

さらに厳しい腐食環境である海岸に近い地域での耐候性を向上させるためには、さび層の物理的な緻密性を向上させるだけでなく、化学的な防食機構を付与することが必要になる。そのため新しいタイプの耐候性鋼 ('3Ni 高耐候性鋼') が開発された (Kihira *et al.*, 1999; 紀平ら, 2000)。3Ni 高耐候性鋼のさび形成反応の特徴 (Fig. 6a) は、(I) ナノサイズの微細粒から構成される緻密な内層が形成される、(II) 内層に含まれる Fe_2NiO_4 が塩素と反発的な相互作用を示す、という2つの因子重要であると考えられる (Kimura *et al.*, 2003, 2005)。初期の Stage I の湿潤⇔乾燥のサイクルの過程で、 Fe_2NiO_4 という新たな相が形成され、これが後の Stage II, III にも残存し緻密なさび中にとりこまれる。コロイドの電気泳動法による測定を実施したところ、湿潤環境において、通常なさび ($\alpha\text{-FeOOH}$) は溶液中の H^+ と結合して正電荷を帯びるのに対して、 Fe_2NiO_4 は負電荷を帯びることが確認された。つまり塩分を含む海水を含む水溶液によって濡れた際、従来の材料では表面に形成されるさびが正電荷を帯びて塩化物イオン

(Cl^-) を引き寄せてさびに取り込まれる。そのため、表面付近の pH が低下し、腐食が進行し、さらにさびが形成するという悪循環で腐食が進行した。それに対して、新型の 3Ni 高耐候性鋼では表面に形成されるさびが負電荷を帯びてナトリウムイオン (Na^+) を引き寄せる。そのため、pH の低下が少なく、腐食が抑制されたと考えられる。

つまり、さびをもってさびを制するメカニズムは、水溶液/酸化物の界面での反応がキーとなっていたのである。これを明らかにするために、上述した様々なスケールでの解析法を用いたが、それを概念的に示すと、(a) 界面を串刺しにして水溶液中の化学種を観察するアプローチと、(b) 水溶液を通して下側の固体界面を観察するアプローチ、の両方から取り組んだことになる (Fig. 7)。こうしたアプローチは、もちろん、腐食だけでなく、電池や水溶液合成反応等、様々な反応観察に展開できると考えている。

IV. おわりに

本稿では、鉄鋼プロセスの最上流である「鉄鉱石の液相焼結」と材料として使われる最下流の「鋼の腐食」について、反応のキーとなる鉱物の原子構造単位の変化を「その場 (*in situ*) and 動的 (*dynamic*) 観察」するためのオリジナルな観察法を開発し、それを適用することにより、プロセスや材料活用の指針につながる知見を得られることを紹介した。こうしたアプローチが有効となった事例は他にも沢山あるのは言うまでもない。例えば、酸化物超伝導体の研究開発において、同化合物のペロプスカイト型構造という特徴を活かして、部分融体からの急冷と結晶成長核からの結晶成長熱処理を組み合わせた新たなバルク材料作製プロセス (QMG®: Quench & Melt Growth) の開発 (Kimura *et al.*, 1991) においては、cm オーダーの材料を構成するペロプスカイト相がどのような方位関係で分布しているかを非破壊・迅速・高精度で評価する観察法が材料プロセスの高度化に大きく寄与した。また、ペロプスカイト酸化物系 ($\text{Pd}/\text{Sr-Fe-O}$) の排ガス浄化触媒の開発においては、“高温でガス雰囲気短時間で変化する redox サイクルの中で、

Fig. 7. Illustration of two-types of approach to investigate liquid/solid interface.

酸化物の酸素欠陥と置換貴金属元素の価数揺動変化を数 10 ms の時間分解能でその場観察する方法”を実現化することにより、排ガス浄化用の三元触媒(酸化還元触媒)に必須とされている担持貴金属(Pd, Pt および Rh)の量を 70% 以上削減して同等の特性を有する触媒のメカニズム解明に成功した(Kimura *et al.*, 2013)。

反応のキーとなる鉍物の原子構造単位の変化を「その場 (*in situ*) and 動的(dynamic)観察」することが、プロセスや材料の研究開発に直結し、結果として社会基盤インフラや省元素・省エネルギーに寄与することに展開していくことを本稿にて実感して頂けたら幸いである。

謝 辞 本稿で紹介した研究は、新日本製鐵㈱ [2013 年 10 月より、新日鐵住金㈱] での多くの方々と共同研究の結果行われました。また実験を遂行するにあたり、日鉄住金テクノロジー㈱にご協力頂きました。また放射光を利用した研究は、同社と高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所との長年の共同研究により実現したものであり、同研究所の多くの方々の支援を受けました。

高エネ研は大学共同利用機関として多くの産官学の研究者が集い実験をしており、そこでの出会いや協力関係が、新たな研究のヒントとなったことも多々ありました。紙面をお借りして、お世話になったすべての方々に厚く御礼申し上げます。

最後になりましたが、日本鉍物科学応用鉍物科学賞を頂いたこと心より感謝申し上げます。これを励みに、鉍物学的視点を大切にして、今後も様々な反応系の研究に取り組んでいきたいと考えております。今後も関係各位のご指導ご指導・ご鞭撻を宜しくお願い申し上げます。

引用文献

- Cornell, R.M. and Schwertmann, U. (2003): The Iron Oxides. Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- 稲角忠弘(2000): 焼結鉍—資源少国日本の挑戦記録—. 東京, 日本鉄鋼協会.
- 紀平 寛, 伊藤 叡, 溝口 茂, 村田朋美, 宇佐見明, 田辺康児 (2000): 海浜耐候性鋼の成分設計コンセプト創出. 材料と環境, **49**, 30–40.
- Kihira, H., Usami, A., Tanabe, K., Ito, M., Shigesato, G., Tomita, Y., Kusunoki, T., Tsuzuki, T., Ito, S. and Murata, T. (1999): Development of weathering steel for coastal atmosphere. Electrochemical Soc. Int. Symp., Honolulu, The Electrochemical Soc.
- Kimura, M., Kihira, H., Ishii, Y. and Mizoguchi, T. (2003): Corrosion protection mechanism of 3%Ni weathering steel. 13th Asian-Pacific Corrosion Control Conference, Osaka.
- Kimura, M., Kihira, H., Ohta, N., Hashimoto, M. and Senuma, T. (2005): Control of $\text{Fe}(\text{O}, \text{OH})_6$ nano-network structures of rust for high atmospheric-corrosion resistance. *Corros. Sci.* **47**, 2499–2509.
- Kimura, M., Mizoguchi, T., Kihira, H. and Kaneko, M. (2006): Various scale Analyses to Create Functioning Corrosion Products. In Characterization of Corrosion Products on Steel Surfaces (Waseda, Y. and Suzuki, S. Eds.). Berlin, Springer, 245–272.
- Kimura, M. and Murao, R. (2013): “Continuous cooling transformation (CCT)” concept for iron ore sintering using in situ quick X-ray diffraction and confocal laser microscope. *ISIJ International*, **53**, 2047–2055.
- Kimura, M., Niwa, Y., Uemura, K., Nagai, T., Inada, Y. and Nomura, M. (2013): In situ and simultaneous observation of Palladium Redox and Oxygen Storage/Release in Pd/Sr-Fe-O Perovskite Catalysts using Dispersive XAFS. *Materials Transactions*, **54**, 246–254.
- 木村正雄, 鈴木環輝, 重里元一, 齋藤正敏, 鈴木 茂, 紀平寛, 田辺康児, 早稲田嘉夫(2002): 耐候性鋼に形成されるさびの $\text{Fe}(\text{O}, \text{OH})_6$ ネットワーク構造. 日本金属学会誌, **66**, 166–175.
- Kimura, M., Tanaka, M., Horiuchi, H., Morita, M., Matsuo, M., Morikawa, H. and Sawano, K. (1991): A New Domain Structure in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ Prepared by the Quench and Melt Growth (QMG) Process. *Physica C*, **174**, 263–272.
- 清川昌一(2000): 太古代の世界—ビルバクラトンからのメッセージ—. 地学雑誌, **109**, 130–139.
- Larabee, C.B. and Coburn, S.K. (1962): The Atmospheric Corrosion of Steels as Influenced by Changes in Chemical Composition [Corten (U.S. Steel)]. Int. Congress on Metallic Corrosion, London, U.K.
- Matsushima, I. (1995). Low-Alloy Corrosion Resistant Steel, Chijin Shokan.
- Misawa, T., Asami, K., Hashimoto, K. and Shimodaira, S. (1974): Mechanism of atmospheric rusting and the protective amorphous rust on low alloy steel. *Corros. Sci.* **14**, 279–289.