工業用純チタンの孔食電位に及ぼす微量元素の影響*

福塚 敏夫**, 下郡 一利**, 佐藤 広士**, 上窪 文生**, 広瀬 博章***

**株式会社神戸製鋼所中央研究所

***株式会社神戸製鋼所機械事業部

Effects of a Small Amount of Impurity Elements on Pitting Potential of Commercially Pure Titanium*

Toshio Fukuzuka**, Kazutoshi Shimogori**, Hiroshi Satoh**

Fumio Kamikubo** and Hiroaki Hirose***

**Central Research Laboratory, Kobe Steel, Ltd.

***Machinery Division, Kobe Steel, Ltd.

It has been well known that titanium has low susceptibility against pitting corrosion in halide solutions because of its highly stable surface film. However, we have encountered a pitting corrosion of commercially pure titanium in chemical equipment handling a bromide solution at high temperature. Some peculiarities were observed in the corrosion accident; Only JIS grade 1 of titanium was subject to pitting corrosion while grade 2 and grade 3 were not attacked. Furthermore, pit formation occurred only in polished zone of grade 1 surface.

In order to interpret these corrosion behaviours, laboratory tests were conducted on the effects of a small amount of impurity elements, such as oxygen and iron, and surface treatments on the pitting potential of commercially pure titanium.

The electrochemical test results revealed that pitting potential of titanium became higher in the following order, grade 1 > grade 2 > grade 3 at higher temperatures while the order was reversed at lower temperatures. In addition, surface oxidation treatment improved the resistance of titanium against the pitting corrosion.

These phenomena seem to be related to the intermetallic compound TiFe precipitated in titanium and the stability of the passive film which is affected by oxygen in titanium substrate.

1. 緒 言

チタン表面に生成する不動態皮膜は、非常に安定であり、たとえば常温の $\text{NaCl}^{1)}$, $\text{H}_2\text{SO}_4^{2)}$ あるいは $\text{HCOOH}^{3)}$ 水溶液中における皮膜破壊電位は、それぞれ 8 ~ 12V, 80V, 400V と非常に高い。従って、一般にチタンは、他の金属材料に比べて耐孔食性が格段にすぐれているとされている。事実、チタンが実装置において孔食を起こした事例は、ほとんど報告されていない。

著者らは、最近微量の臭化物を含む高温溶液を取扱う反応塔において、工業用純チタンの孔食事故を経験した。しかもこの孔食は、鉄や酸素含有量の少ない JIS 1 種純チタン (Grade 1) のグラインダ研磨部分のみに起こり、Grade 1 の非研磨部分および JIS 2 種 (Grade 2), JIS 3 種 (Grade 3) には研磨部分、非研磨部分を問わず全く起こらないという特徴があった。従来、工業用純チタンの材質間の相違は、機械的性質のみであり耐食性に関しては特殊な場合を除いて大差がない^{4), 5)}とされていることを考えると、今回経験したチタンの孔食事故は、極めて異例の腐食事例といえることができる。

臭化物溶液中におけるチタンの孔食についての研究はすでに数多くなされており^{6), 7)}, Cotton⁸⁾ や Beck ら⁹⁾ の総説も出ている。これらの報文によるとチタンの孔食電位は、 Br^- イオン濃度や温度が高くなると低下すること

* 腐食防食協会 '78 春期学術講演大会 (東京・機械振興会館)

** 〒651 神戸市中央区脇浜町一丁目 3-18 (3-18, 1-chome, Wakino-hama-cho, Chuo-ku, Kobe, 651 Japan)

*** 〒676 高砂市荒井町新浜二丁目 3-1 (3-1, 2-chome, Shin-hama, Arai-cho, Takasago, 676 Japan)

が明らかにされている。また塩化物溶液中の孔食電位に及ぼす合金元素の影響については、ニッケル¹⁰⁾の添加は孔食電位を高くするがアルミニウム¹¹⁾の添加は低くすることがわかっているのみであり、工業用純チタン中の微量含有元素である鉄や酸素の影響についてはいまだ不明であるように思える。

そこで本研究では、前記反応塔におけるチタンの孔食状況を調査するとともにチタンの孔食電位とチタン中微量元素である鉄および酸素の関係について検討したのでこれらの結果について報告する。

2. 実験方法

2.1 反応塔におけるチタンの腐食状況調査

反応塔は、鋼板にチタン板を内張りしたものであり、チタン材料としては種々の大きさの Grade 1, Grade 2 および Grade 3 の工業用純チタン（以下単にチタンと記す）が溶接により継ぎ合わされて使用されている。この内部の腐食環境は、微量の臭化物、酢酸および水の混合溶液であり、約 250℃ で操業されていた。

定期検修時、チタン材の一部に腐食が発見された時点で、腐食された部分を切出し、その断面ミクロ組織を観察した。また腐食生成物を剥離して蛍光X線分析とX線回折とにより腐食生成物の成分を判定するとともに走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察を行った。

2.2 実験室試験 (孔食電位の測定)

表1は、孔食電位の測定に使用した各種チタン板の化学組成である。すなわち、Grade 1 については2種類、Grade 2 および Grade 3 については、それぞれ1種類の合計4種類のチタン冷間圧延板 (真空焼鈍ずみ、板厚: 1 mm) を用いた。これらのチタン板を 1×5×90 mm の大きさに機械加工して、その一端にチタン線を溶接した後表面積 6.45 cm² を残してその他の部分を弗素系樹脂で被覆したものを試料電極とした。なおこの電極の表面は、孔食電位測定前に耐水エメリー紙 #800 により仕上げを行い水洗後中性洗剤で脱脂し再度水洗を行った。

試験液は試薬特級 NaBr、酢酸およびイオン交換水とで調整し、0.1~10% NaBr 溶液とした。液温は、室温 (20℃) から沸点 (約 100℃) の間の各温度であり、いずれの溶液にも、高純度アルゴンガスを連続通気すること

Table 1. Chemical compositions of titanium plates for electrochemical tests.

Materials		Chemical compositions (%)				
Mark	JIS	Fe	O	N	H	Ti
Gr1-S	TP28C	0.0325	0.0505	0.0018	0.0040	Bal.
Gr1	TP28C	0.0235	0.0655	0.0030	0.0021	Bal.
Gr.2	TP35C	0.0440	0.0955	0.0029	0.0025	Bal.
Gr.3	TP49C	0.1440	0.2145	0.0051	0.0048	Bal.

により溶存酸素を除去した。

試料電極は前述のチタン板であり、対極は白金板とした。また、照合電極には、ルギンキャピラリーを介した飽和カロメル電極を使用した。以下、本報では、電位はすべて飽和カロメル電極 (SCE) 基準で記す。

孔食電位の測定は、ポテンショスタットにより試料電極を自然電位から 0.1 V/min の速度で貴側に走査させる動電位法を用いた。そして、不働態保持電流から急激に電流が立上がる点を孔食電位とした。

孔食電位の測定は、主として研磨処理チタンについて行ったが、一部は陽極酸化および大気酸化処理チタンなどについても行った。また真空アーク溶解で作製した人工金属間化合物 TiFe の孔食電位を求めて孔食起点を考察するときの参考とした。さらに孔食電位の測定に使用した試料チタンについて顕微鏡組織観察、チタン中の酸素、鉄などの EPMA を行った。

3. 結果

3.1 反応塔におけるチタンの腐食状況

図1に、反応塔に使用された各種チタン板における鉄含有量および酸素含有量と孔食発生の関係を示す。鉄および酸素含有量は、チタン板製造時のミルシート値である。腐食されたチタンは、純度の高い Grade 1 のみであり、Grade 1 でも鉄と酸素含有量の高いものおよび Grade 2, Grade 3 には孔食が発生していなかった。

さらに、特徴的な現象として、Grade 1 のうちでも反応塔製作時に表面をグラインダー仕上げした部分のみに腐食が起こっていた。その様相は図2と3に示す如くであり、年輪状に生長した黒褐色の腐食生成物が付着していた。腐食生成物は、直径 0.1 mm 以下のものから数

Fig. 1. Contents of iron and oxygen in titanium materials used in the actual vessel.

Fig. 2. Appearance of locally attacked grade 1 of titanium in the actual vessel.

Fig. 3. Pitting corrosion of grade 1 showing that pit growth stopped at welded zone.

Fig. 4. Test result of X-ray diffraction of the corrosion product on attacked titanium.
TiO₂(A): Anatase, TiO₂(R): Rutile.

cm におよぶものまで認められたが、断面組織を観察した結果、侵食度は浅く腐食生成物近傍のチタンに水素吸収が起こったことを示す水素化物が検出された。図3は

Fig. 5. Scanning electron micrographs of corrosion product on attacked titanium and the mock structure of cross section of corrosion product.

- (a) Top of corrosion product
- (b) Middle of corrosion product
- (c) Bottom of corrosion product

グラインダー仕上げしたチタン板（下部）とグラインダー仕上げを行っていないチタン板（上部）を溶接したものであるが、腐食の進行は溶接ビード部において停止するという特徴が認められた。

次に腐食生成物を剝離して蛍光X線分析した結果、Ti, FeなどのほかにBrが検出されたことから、この腐食は溶液中のBr⁻イオンに起因するものと推定された。さらに、腐食生成物を表面から順次剝離していき、それぞれ生成物の表面部（溶液部）、中間部および底部（基材近傍）の試料とし、それらについてX線回折を行ったところ、いずれにもTi, ルチル (TiO₂(R)), アナターゼ (TiO₂(A)), TiH₂ のピークが検出されたがこれらのピーク高さは、前記三つの測定箇所によりそれぞれ異なっていた。そこで、Tiのピークを基準にして、TiO₂(R)/Ti, TiO₂(A)/Ti および TiH₂/Ti のピーク高さ比を求めたところ図4のようになった。この図より、腐食生成物表面部ではTiO₂(R)/Ti, TiO₂(A)/Ti および TiH₂/Ti のピーク比とも非常に小さい値であることから金属チタンが主成分であることがわかる。また、生成物中間部においては、TiO₂(R)/Ti, TiH₂/Ti のピーク比が大きいことからTiO₂(R)とTiH₂が主成分であることを示している。

Fig. 6. Anodic polarization curves of grade 1 of titanium in 1% NaBr solution of pH 6 at room temperature (20°C) and boiling point (100°C).
 E_c : Pitting potential

Fig. 7. Effect of acetic acid concentration on pitting potentials of 3 types of titanium in 1% NaBr solution at boiling point.

この傾向は腐食生成物について SEM 像を観察したところ、図 5 に示すように腐食生成物表面部ではグラインダー仕上げの痕跡が残った金属チタンの様相を呈しており局部的に金属チタンが消失した窪みが認められる。また中間部においては $\text{TiO}_2(\text{R})$ が規則的に生長していた。さらに底部はフレック状の $\text{TiO}_2(\text{R})$ の様相を呈しており、X線回折により得られた知見を裏づける結果が得られた。

以上のように、本反応塔内張り等々に使用された Grade 1 チタンのグラインダー仕上げ部に発生した腐食は、表面に金属チタンが残存し、その直下には Br を含む TiO_2 が生成していることおよび Koizumi ら¹³⁾の研究によれ

Fig. 8. Effect of NaBr concentration on pitting potentials of 3 types of titanium. (pH 6, boiling point)

Fig. 9. Effect of solution temperature on pitting potentials of 4 types of titanium in 1% NaBr solution of pH 6.

ば臭化物溶液中におけるチタンの孔食電位は、温度が高くなるに従って低下し、孔食が起こりやすくなることなどから、臭化物によるチタンの孔食と判断された。

3.2 孔食電位測定結果

図 6 に、室温 (20°C) および沸点 (約 100°C) の 1% NaBr 水溶液中における Grade 1 チタンのアノード分極曲線を示す。20°C の場合、1.0 V 以下では 0.003 mA/cm² の一定な不動態保持電流密度を示すが、1.0 V を越すと次第に電流が増大した。しかし、1.5 V 付近で電流の減少が始まり、2.2 V で急激な電流の立ち上がりが認められ、試料電極に孔食が起こっているのが観察されたので、2.2 V を孔食電位とした。Br⁻イオンが Br₂ に酸化される反応の平衡電位が約 1.0 V であることから、チタンの孔食は、森岡ら¹³⁾の実験結果と同様 Br₂ が発生する

Table 2. Pitting potentials of surface oxidized titanium in 1% NaBr solution at boiling point (pH 6).

(Polish: Wet emery #400, Vacuum anneal: 700°C×10 min, Anodize: 2V×10 min in 2% H₃PO₄ solution, Thermal oxidize: 600°C×10 min in air).

Surface treatment	Pitting potential (V vs SCE)		
	Gr.1	Gr.2	Gr.3
Polish	1.05	1.16	1.23
Vacuum anneal	1.21	1.37	1.43
Anodize	1.24	1.39	1.42
Thermal oxidize	1.18	1.30	1.35

電位領域で起こることがわかった。

一方、100°C の場合には 1.0 V までは 0.007 mA/cm² の一定な不動態保持電流密度を示すが、1.0 V を越すと電流が急激に立ち上がり試料電極に孔食が起こった。このことから 1.0 V を孔食電位とした。

図 7 に各種チタンの孔食電位に及ぼす酢酸濃度の影響を示す。酢酸濃度が高くなるに従って、孔食電位は低下するが、低下の度合いはわずかであることから、以下の実験は、NaBr 水溶液を主体にして行うことにした。沸点における各種チタンの孔食電位と NaBr 濃度との関係を図 8 に示す。この図より明らかなように、孔食電位は NaBr 濃度が高くなるに従って直線的に低下した。また 3 種類のチタンの孔食電位の序列は、Grade 3>Grade 2>Grade 1 の順に Grade 3 チタンが最も高い孔食電位を示した。

図 9 には、1% NaBr 水溶液中における各種チタンの孔食電位と液温との関係を示した。いずれのチタンも液温が上昇するとともに孔食電位が低下したが、各試験片間の孔食電位の序列は、液温に対して異なることがわかった。すなわち、20°C では、Grade 1>Grade 1-S>Grade 2>Grade 3 の順に Grade 1 チタンの孔食電位が最も高い値を示したが、50°C 付近ではいずれの孔食電位もほとんど同一の値になった。さらに 100°C では、20°C の場合とは逆に Grade 3>Grade 2>Grade 1>Grade 1-S の順になった。この結果より、高温の臭化物溶液中においては純度の高い Grade 1 チタンが最も孔食を起こしやすいという実反応塔の腐食状況に対応した実験結果が得られた。

また、各種の酸化処理を施したチタンについて、沸騰 1% NaBr 水溶液中における孔食電位を測定したところ、表 2 に示すように、いずれのチタンも酸化処理することにより孔食電位が高くなり、例えば Grade 1 の陽極酸化材は Grade 3 の研磨処理材と同等の孔食電位を

Fig. 10. Anodic polarization curves of 3 types of anodized titanium in 20% acetic acid, 1% NaBr solution at room temperature.

(Anodizing condition: 2V×10 min in 2% H₃PO₄ solution)

示した。しかし、同一の酸化処理条件では各種チタン間の孔食電位の序列は Grade 3>Grade 2>Grade 1 の順であり、図 9 の 100°C における研磨処理チタンについての孔食電位序列と一致した。しかし 20°C の NaBr 溶液中における陽極酸化チタンの孔食電位を測定したところ、図 10 に示すように Grade 3>Grade 2>Grade 1 の順となり、図 9 に示した研磨処理チタンの 20°C における孔食電位序列とは逆になった。これらの結果から、チタンの孔食電位は、表面酸化皮膜により大きく影響されることが推察された。

4. 考 察

4.1 チタンの孔食に及ぼす鉄の影響

実機反応塔の高温臭化物溶液中において最も純度の高い Grade 1 チタンのみが孔食を起こし、Grade 1 より純度の低い Grade 2 および Grade 3 チタンには孔食が起こらなかった事実は、金属の孔食に関する従来の通説とは異なるものである。すなわち、アルミニウムでは、Al₃Fe 金属間化合物を形成する不純物としての Fe 含有量が少ない程孔食は起こり難いことが知られている¹⁴⁾。また、ステンレス鋼では、MnS を形成する不純物としての硫黄の含有量が少ないほど耐孔食性が向上するとされている¹⁵⁾。

チタン中の不純物元素は酸素、鉄、窒素、水素などであるが、一般の市販級チタン中の窒素と水素の含有量は

Fig. 11. Test result of EPMA of iron in 4 types of titanium.

Fig. 12. Anodic polarization curves of TiFe in 1% NaBr solution of pH 6 at room temperature and boiling point.

通常 10~50 ppm の無視できる程度の量であり、不純物量のほとんどは、酸素と鉄により占められている。そこで、チタン中の酸素と鉄について EPMA による線分析を行った結果、酸素は均一に固溶されていることがわかったが、鉄については図 11 に示すように、すべての試験片について鉄のピークが検出された。しかも、鉄のピーク高さはチタン中铁含有量が多くなるに従って高くなり、ピークとピークとの間の距離が顕微鏡組織で観察した結晶粒の大きさに大略等しいことから、鉄のピークはチタンの粒界に対応しているものと思われる。

チタン中の鉄固溶限については、数多くの報告があるが、例えば Raub ら¹⁰⁾によると 500°C で約 0.01% とされているように非常に小さいことが知られている。従って、EPMA により表われた鉄のピークは、チタンと鉄の化合物と考えるのが妥当であり、その組成は平衡状態図¹⁷⁾から TiFe として析出しているものと推定される。

Fig. 13. Effect of solution temperature on passive current of 4 types of titanium in 1% NaBr solution of pH 6.

チタンが活性溶解を起こす環境中においては、鉄含有量が増大するとチタンの腐食速度が増大することが報告されている¹⁸⁾ ことから TiFe はチタンの耐食性に大きな影響を及ぼすことが推定された。そこで、TiFe の耐孔食性を調べるために実験的に TiFe を溶製し、常温および沸点における 1% NaBr 水溶液 (pH 6) における TiFe のアノード分極曲線を測定した。その結果を図 12 に示す。この図より明らかなように、TiFe の孔食電位は常温および沸点でそれぞれ 0.64 V と 0.60V であり、図 6 などにしたチタンの孔食電位よりはるかに低い値を示した。この結果は、チタンの孔食が TiFe を起点として進行することを示唆するものであり、従ってチタン素材としては鉄含有量の多い程本質的に耐孔食性が劣るものと考えられる。

以上の推定は、図 9 に示したチタンの孔食電位と液温との関係において、50°C 以下の温度では鉄含有量の少ないチタンの方が孔食電位が高いという現象は説明できるが、50°C 以上の温度では鉄含有量の少ないほど孔食電位が低いという現象は説明できないことになる。

4.2 チタンの孔食電位に及ぼす酸素の影響

50°C 以上の溶液中における各種チタンの孔食電位序列を説明するために沸騰 1% NaBr 水溶液 (pH 6) におけるチタンの不働態保持電流密度 i_p を測定した。その結果、図 13 に示すように、いずれの Grade のチタンも温度が高くなるに従って不働態保持電流密度は増大したが、各 Grade 間における差については、常温付近ではほとんど差が無いものの高温側では、不純物量の少ない Grade 1-S および Grade 1 と不純物量の多い Grade 2 および Grade 3 との間に差が生じ後者の方が i_p が

Table 3. Numbers ratio of passivated samples to total samples in boiling acid solutions.

Soln. Conc.(%) Ti grade		Ratio (%)			
		HCl		H ₂ SO ₄	
		0.3	0.7	0.1	0.2
Gr. 1		33	0	50	0
Gr. 2		91	35	60	29
Gr. 3		93	29	75	0

低いという結果が得られた。このことにより酸素含有量の多い Grade 2 や Grade 3 のチタンに生成する不動態皮膜は、酸素含有量の少ない Grade 1 上の皮膜に比べてより安定であることがわかる。

チタンの耐食性に及ぼす酸素含有量の影響に関する従来の研究としては、チタンが活性溶解を起こす環境条件下において調べられた例^{(18),(19)}がみられるが、不動態域の皮膜の安定性に及ぼす酸素含有量の影響についてはいまだ報告されていないように思える。ただ学振97委員会⁽²⁰⁾で行われたチタンの耐食性に関する共同実験結果を前記のような考え方をもってまとめてみるとチタン中の酸素がチタンの不動態皮膜安定性に大きな役割を果たしていることが推察された。すなわち、0.1% H₂SO₄ や 0.3% HCl 水溶液中などにおいては、チタンはその Grade の違いあるいは酸濃度の違いにより不動態化したり活性溶解を起こしている。そこで、これらの研究に供試された各種 Grade の全試験片に対する不動態化した試験片の割合を計算すると表 3 のようになった。表 3 より酸濃度の高い場合にはチタンは Grade に関係なく不動態化し難いが、酸濃度が低い場合には、酸素含有量の多い Grade 2 や Grade 3 のチタンは Grade 1 より不動態化しやすいことがわかる。

このような考察から、図 9 中沸点 (100°C) におけるチタンの孔食電位の高低の序列がチタン中酸素含有量の高低の序列に一致するという現象は、溶液温度が高いためあって不動態皮膜が厚く生長し、チタンの腐食挙動は素材の性質そのものより不動態皮膜の性質に依存するようになり、酸素含有量の多いチタンほど不動態皮膜がより安定になるため孔食電位が高くなるものと推察される。

4.3 チタンの孔食電位に及ぼす酸化処理の影響

チタンをあらかじめ陽極酸化して表面に約 100 nm (1000 Å) の酸化皮膜を付与した後、常温の 1% NaBr 水溶液 (pH 6) 中において孔食電位を測定したところ図 10 に示すように孔食電位の序列は、Grade 3 チタンが最も高く、次いで Grade 2, Grade 1 の順であり、図

Fig. 14. Micrograph of etched titanium having a local scratch on its surface after holding it at 1.6 V (SCE) for 10 second in 1% NaBr solution of pH 6 at boiling point.

9 の常温部における研磨処理チタンの孔食電位序列とは逆になっている。このことは、陽極酸化により表面に不動態皮膜が生成したことにより、素地チタンの性状がかくされ、孔食は各皮膜の性状に左右され、酸素含有量の最も多い Grade 3 チタン上の皮膜が最も安定なため高い孔食電位を示したものと考えられる。

また、表 2 に示したように沸騰 NaBr 溶液中においても、チタンを酸化処理することにより、孔食電位を高くすることが可能である。さらにチタン表面をバフ研磨後 HNO₃-HF 溶液でエッチングをし、大気中に 1 日放置した。その後表面の一部にナイフで軽く傷を入れ沸騰 1% NaBr 溶液中において陽分極したところ図 14 に示すように孔食は傷部に沿って起こっていることが観察された。これらのことから、チタンの孔食は酸化皮膜の薄い部分で起こることがわかり、実機反応塔でグラインダー仕上げをしたチタン表面のみで孔食が発生するという現象に対応した。従って実機チタンはグラインダー仕上げ後必ず適当な酸化処理を施すことが孔食防止において重要であると思われる。

5. ま と め

チタンは表面不動態皮膜が安定なために孔食を起こし難いことが知られているが、高温臭化物溶液を取扱うチタン製反応塔で孔食事故が発生した。腐食されたチタン材を調査するとともに、実験室試験により各種 Grade のチタンについて NaBr 水溶液中における孔食電位を測定し、孔食電位に及ぼすチタン中鉄および酸素の影響を考察した。得られた結果は次のように要約される。

1) 実機反応塔で孔食を受けたのは、Grade 1 チタンのグラインダー仕上げ面のみであり、Grade 1 チタンの非グラインダー仕上げ面および Grade 2, Grade 3 チタンは健全であった。

2) 常温の NaBr 水溶液中において各種チタンの孔

食電位は、鉄含有量が多いほど低くなる。これは、チタン中の鉄が TiFe として析出し、この TiFe の孔食電位が低いためであると思われる。

3) 沸騰 NaBr 水溶液中において各種チタンの孔食電位は酸素含有量が多いほど高くなる。これは、酸素含有量の多いチタンの表面にはより強固な不働態皮膜が生成するためであり、また液温が高いとチタン表面上に不働態皮膜が厚く生長するために孔食電位は素地チタンの性状より不働態皮膜の性状に左右され、酸素含有量の多いチタンほど表面の不働態皮膜が安定になることから孔食電位が高くなるものと考えられる。

(Received May 12, 1981)

文 献

- 1) 北村公一, 佐藤栄一: 金属表面技術, **29**, No. 4, 175 (1978).
- 2) I. Dugdale & J. B. Cotton: *Corrosion Science*, **4**, 397 (1964).
- 3) R. A. Piggot, H. Leckie & L. L. Scheir: Proc. 2nd International Cong. on Met. Corrosion, NACE, Houston, 953 (1966).
- 4) W. R. Fischer: *Werks. und Korros.*, **12**, 597 (1961).
- 5) 鈴木脩二郎: 防食技術, **15**, No. 6, 252 (1966).
- 6) G. C. Palit & K. Elayaperomal: *Corrosion Science*, **18**, 169 (1978).
- 7) J. A. Petit & F. Dabosi: *Materials Chem.*, **1**, 25 (1976).
- 8) J. B. Cotton: *Br. Corros. J.*, **7**, No. 3, 59 (1972).
- 9) T. R. Beck: Localized Corrosion, NACE, 644 (1971).
- 10) J. A. Sedriks, J. A. S. Green & D. L. Novak: Proc. 2nd International Conf. of Ti. Plenum Press, 2431 (1973).
- 11) F. A. Posey & E. G. Bohlmann: *Desalination*, **3**, 269 (1967).
- 12) T. Koizumi & S. Furuya: Proc. 2nd International conf. of Ti. Plenum Press, 2383 (1973).
- 13) 森岡 進, 梅園昭巳: 日本金属学会誌, **23**, No. 3, 185 (1959).
- 14) 福塚敏夫, 下郡一利, 藤原和雄: 防食技術, **28**, No. 6, 323 (1979).
- 15) 例えば, M. Smialowski, Z. Szklarska-Smialowska, A. Szummer & M. Ryckeik: *Corrosion Science*, **9**, 123 (1969-2).
- 16) E. Raub, Ch. J. Raub, E. Roeshel, V. B. Compton, T. H. Geballe & B. T. Mathias: *J. Less Common Metals*, **12**, 36 (1967).
- 17) M. Hanson: Constitution of Binary Alloy, McGraw-Hill Book Co., 723 (1958).
- 18) 高村 昭, 森口康夫, 広瀬博章, 前田文明: 防蝕技術, **19**, No. 5/6, 232 (1970).
- 19) D. Charquet, B. de Gelas, M. Armand & R. Tricot: Mémoires Scientifiques, Revue Metallurgie, Fev., 113 (1977).
- 20) S. Morioka, R. Otsuka & K. Nakano: The Science Technology and Application of Titanium, ed. R. Jaffee, 226, Pergamon Press (1970).