タンタルおよびニオブの高温希薄酸水溶液中に おける耐食性被膜の構造*

中山 忠行** 大坂 敏明***

Tadayuki Nakayama and Toshiaki Osaka : Structure of Corrosion-Resisting Films Formed on Tantalum and Niobium in High-Temperature Dilute Acid Aqueous Solutions. An attempt was made to study the structure and the corrosion-resisting nature of oxide films formed on Ta and Nb in high-temperature dilute HNO_3 , H_2SO_4 or HCl .

The results obtained are as follows : (1) Electron diffraction patterns of oxide films formed on Ta in 2N HNO_3 and Nb in 0.1N HNO_3 at $200^\circ\sim 300^\circ\text{C}$ for 1 hr indicated the presence of only the normal rutile-type structure, thought to be TaO_2 and NbO_2 , respectively. However, the film formed on Nb in 2N HNO_3 at 200°C for 1 hr gave a diffraction pattern corresponding to a new tetragonal-type structure (T_1 -phase). The unit cell dimensions of the T_1 -phase were calculated to be $a_0=8.94\text{ \AA}$, $c_0=11.9\text{ \AA}$, $c_0/a_0=1.33$. (2) Oxide films formed on Ta in 2N H_2SO_4 at $200^\circ\sim 300^\circ\text{C}$ and on Nb in 0.1N H_2SO_4 at 200°C for 1 hr were also composed of the normal rutile-type crystals. Another tetragonal-type oxide (T_2 -phase), however, was formed on Nb in 2N H_2SO_4 at $200^\circ\sim 300^\circ\text{C}$ for 1 hr, with $a_0=10.5\text{ \AA}$, $c_0=5.85\text{ \AA}$, $c_0/a_0=0.56$. (3) The presence of an amorphous film was observed by heating Ta in 2N HCl or Nb in 0.1N HCl at $200^\circ\sim 300^\circ\text{C}$ for 1 hr. Therefore it is considered that the film acts as a protective barrier under the present experimental conditions. Further, from the above considerations and the fact that the T_1 -phase was formed in 0.5N HCl at 200°C , the T_2 -phase in 2N HCl at 200°C , and the δ -phase (Nb_2O_5) mainly in 2N HCl at 250°C , it can be deduced that such a phase transition as $\text{NbO}_2\rightarrow\text{T}_1\text{-phase}\rightarrow\text{T}_2\text{-phase}\rightarrow\text{Nb}_2\text{O}_5$ occurred.

(Received August 24, 1970)

** 早稲田大学理工学部金属工学科 (Department of Metallurgy, Faculty of Science and Engineering, Waseda University, Tokyo)

*** 早稲田大学大学院 (Graduate School, Waseda University, Tokyo)

* 1970年4月本会東京大会に一部発表

I. 緒 言

周期律表の Va 族に属する Ta および Nb がフッ化水素酸ならびに発煙硫酸を除くほとんどあらゆる無機酸に対して非常に優れた耐食性を示すことはよく知られた事実であり、特に Ta はその耐酸性において Nb の約 10 倍というきわめて優れた性質をもち⁽¹⁾、近年熱交換器や電解槽などの耐食構造用材料として注目を浴びてきている。それゆえこれら金属の各種酸に対する耐食性を知るとともに、その表面に形成される保護被膜の構造ならびに組成を調べることは重要であると思われる。しかしながら従来 Ta および Nb の各種無機酸中における耐食性被膜の構造に関してはほとんど報告がなされていない。そこで本研究においては酸化性酸として HNO_3 、非酸化性酸として H_2SO_4 ならびに HCl など代表的な無機酸中においてこれら金属表面に生成する酸化被膜の構造を反射ならびに透過電子回折および特性 X 線分析により究明し、これら酸の希薄水溶液中における耐食性と被膜構造との関連性を合わせ検討した。

II. 試料および実験方法

実験に用いたのは Table 1 ならびに Table 2 に示す組成の Ta および Nb の板状試料である。これよりいずれも大きさ約 $10 \times 10 \times 1 \text{ mm}$ の試片を切り取り、エメリー紙で #05 まで研摩した後、メチルアルコール、アセトンおよびエチルエーテルで脱脂洗浄して供試試料とした。また腐食試験にはいずれも $0.1 \sim 2 \text{ N}$ の濃度の HNO_3 、 H_2SO_4 、 HCl を用い、試片をこれら水溶液各 10 cc とともにバイレック

Table 1 Trace impurities in Ta

Element (%)		Element (%)	
Al	0.001	N	0.002
C	0.004	Nb	0.005
Cr	0.001	Ni	0.002
Cu	0.0003	O	0.005
Fe	0.001	Si	0.001
H	0.001	Ti	0.001
Mg	0.0001		

Table 2 Trace impurities in Nb

Element (ppm)		Element (ppm)	
C	30	O ₂	115
H ₂	13.1	N ₂	10
Ta	550	Ti	<10
Fe	60	Mn	10
Si	20	Sn	<10
Ni	<10	Cr	<10
Ca	<10	Na	Trace
Al	30	Mo	<10
Zr	100	Co	<10
Mg	<10	B	<10
W	100		

スガラス管に封入し、続いて容量 1 L の 18-8 ステンレス鋼製のオートクレープ中で $200^\circ \sim 300^\circ \text{C}$ の温度にて 1 hr これらの試料の酸化を行なった。これら酸化した試料の表面はいずれも干渉色被膜によって被覆されたが、この酸化膜はカーボン蒸着によりその表面を補強した後、試料表面に約 $2 \times 2 \text{ mm}^2$ の基盤目状の下地金属に達する傷をつけ室温に保持した $0.5 \sim 1 \text{ vol}\%$ HF 水溶液中で約 48 hr 浸漬することにより剥離した。また剥離後の同一被膜で反射電子回折による回折像と透過電子回折によるそれとの明らかに異なる場合、すなわち生成被膜が剥離液として用いた希 HF と反応を起こしたと考えられる場合のあったことから、その種の被膜の剥離には約 4% の Br_2 -メタノール溶液を使用した。なおこれら酸化被膜の電子回折ならびに電顕直接観察には加速電圧 100 kV の日立製 HU-11 D 型を用い、かつ生成被膜を構成する成分元素を調べるため 25 kV の加速電圧で制限視野回折と同一視野の X 線マイクロアナライザーによる X 線スペクトルの検出を行なった。

III. 実験結果および考察

1. HNO_3 水溶液における酸化被膜の構造

Ta 試片を 2 N HNO_3 中で 200°C 、1 hr 酸化したところ、その表面には淡黄色を呈する干渉色被膜が形成され、続いて同条件下で 300°C 、1 hr 加熱のさいにはその表面は黄褐色の被膜によって被覆された。Photo.1 は 300°C 、1 hr の酸化後、 $1 \text{ vol}\%$ HF にて試料表面から剥離した被膜の透過電子顕微鏡写真であるが、これより生成被膜がかなり密な微結晶からなっていることがわかる。つぎに生成被膜の電子回折の結果、 200°C ならびに 300°C のいずれの酸化の場合にも、その反射および透過回折像は Photo.2 にみられるような rutile 型結晶の存在を示したことから、これらの被膜は TaO_2 からなるものと考えられる。続いてこの回折像より求められた格子面間隔をもとに格子定数を計算した

Photo.1 Transmission electron micrograph of oxide film formed on Ta in 2 N HNO_3 at 300°C for 1 hr

(1) L. L. Shreir : *Corrosion* (Vol.1), Newnes, London, (1963), 5, 19.

ところ $a_0=4.75 \text{ \AA}$, $c_0=3.10 \text{ \AA}$, $c_0/a_0=0.65$ の値が得られた。ところが Schönberg⁽²⁾ の報告によると, Ta_2O_5 の炭素還元で作られた TaO_2 の格定定数は $a_r=4.709 \text{ \AA}$, $c_r=3.065 \text{ \AA}$ の値であり, 寺尾⁽³⁾ の報告によるそれは $a_r=4.721 \text{ \AA}$, $c_r=3.078 \text{ \AA}$ である。この事実から HNO_3 中で生成した rutile 型酸化物は電子回折の測定精度を考慮に入れてもなお従来の TaO_2 よりも格子がわずかながら膨張していると考えられる。さらにまた寺尾⁽⁴⁾ が純粋の TaO_2 は固体状態では存在しにくく, 何か不純物の混じることが必要らしいと述べていることから, X線マイクロアナライザーにより生成被膜の X線スペクトル分析を行なったが, 検出感度内では Ta 以外の成分元素は見い出せなかった。

Photo.2 Electron diffractogram of rutile-type crystals formed on Ta in 2 N HNO_3 at 300°C for 1 hr

一方 Nb 試片を Ta と同条件下の 2 N HNO_3 中で 200°C, 1 hr 酸化したところ, その表面は黄褐色を呈する干渉色被膜によって被覆され, 0.5% HF にて剥離後電顕直接観察を行なった結果, Photo.3 のようなやはり微細な結晶の存在がみられた。Photo.4 はこの生成被膜の透過電子回折像である。ところがこの回折像より求められた格子面間隔は今まで報告されている Nb 酸化物のいずれにも該当せず, なおその上 A.S.T.M. Powder data cards によってもこれに類似する結晶系をもつ物質は見当らなかった。そこで Bjurström の図表⁽⁵⁾ を用いて指数付けを行なった結果, この生成被膜が正方晶物質であることがわかり, Table 3 に示すような指数が与えられた。この指数をもとに格子定数を計算したところ, $a_0=8.94 \text{ \AA}$, $c_0=11.9 \text{ \AA}$, $c_0/a_0=1.33$ なる値がられ, これと Table 3 の指数を用いて格子面間隔の計算値を求めた結果, Table 3 から明らかなように測定値と計算値のよい一致をみた。しかしながらこれからだけではこの物質が薄膜であることと多結晶体であることから,

生成被膜の組成についてなんら手がかりが得られない。そのためこの物質の既知組成からなる酸化物への相転移を期待し, Nb 試片を HNO_3 水溶液中で 250°C, 300°C とより

Photo.3 Transmission electron micrograph of oxide film formed on Nb in 2 N HNO_3 at 200°C for 1 hr

Photo.4 Electron diffractogram of T_1 -phase formed on Nb in 2 N HNO_3 at 200°C for 1 hr

Table 3 Interplanar spacings (d , $\text{\AA}$), intensities (I) and indices (hkl) of T_1 -phase formed on Nb in 2 N HNO_3 at 200°C for 1 hr

$d_{\text{obs.}}$	$d_{\text{calc.}}$	$I_{\text{obs.}}$	hkl
3.64	3.62	v.st.	103
3.31	3.32	m.st.	212
2.98	2.98	m.st.	300
2.79	2.79	v.w.	222
2.69	2.69	st.	114
2.46	2.47	st.	204
2.35	2.37	v.v.w.	005
2.22	2.22	m.st.	115
2.17	2.17	m.st.	410, 224
1.91	1.90	v.w.	324, 225
1.82	1.82	m.st.	315
1.81	1.81	m.st.	206
1.73	1.74	m.st.	334
1.71	1.71 ₅	w.	325
1.69	1.68	w.	226

(2) N. Schönberg : Acta Chem. Scand., 8 (1954), 240.

(3) N. Terao : Jap. J. Appl. Phys., 6 (1967), 21.

(4) 寺尾 : 金属学会会報, 8 (1969), 509.

(5) C. W. Bunn : Chemical Crystallography 2nd Ed., Oxford, (1961).

高温で酸化を行なったにもかかわらず、同じ正方晶結晶被膜の生成をみた。そこでつぎに HNO_3 水溶液の濃度を低くし 0.1 N HNO_3 中で 200°C , 1 hr 酸化を試みたところ、Nb 表面には淡黄色の被膜が形成され、反射電子回折の結果 **Photo. 5** に示すような明瞭な rutile 型回折環が得られた。この被膜を 4% Br_2 -メタノール溶液で剥離後 X 線スペクトル分析を行なった結果、Nb の特性 X 線のみを検出したことから生成被膜は NbO_2 からなるものと考えられるが、ここで回折像が理想的な rutile 型構造を示していることを問題としなければならない。なぜなら従来 NbO_2 は前述の $\text{TaO}_2^{(2)(3)}$ と異なり理想的な rutile 型構造ではなく、理想的な原子位置からのずれが重格子反射を生じ、 $a=2\sqrt{2}a_r=13.71\text{ \AA}$, $c=2c_r=5.985\text{ \AA}^{(6)}$ (ここで $a_r=4.846\text{ \AA}$, $c_r=2.993\text{ \AA}^{(7)}$) なる格子定数をもつと報告されているからである。その重格子反射は 100 を最強とした相対強度で 30~50 の値をもつものかなりあり⁽⁶⁾、**Photo. 5** が重格子反射を含む NbO_2 であるならば当然理想的な rutile 型の回折反射以外の反射が観察されるはずである。またこの被膜の透過電子回折像から求めた格子定数は Ta の場合と全く同じ値 $a_0=4.75\text{ \AA}$, $c_0=3.10\text{ \AA}$ を示した。それゆえ Ta ならびに Nb 表面に HNO_3 水溶液中で生成した理想的な rutile 型構造をもつ TaO_2 および NbO_2 被膜の生成機構について考えると、これらの被膜の生成には水の存在が大きな寄与をなしていると思われるが、これは今のところ推論の域を出ない。

Photo. 5 Electron diffractogram of rutile-type crystals formed on Nb in 0.1 N HNO_3 at 200°C for 1 hr

さてこれらの事実をもとに前述の新しい正方晶酸化物 (T_1 相とする) について考察を進めるならば、つぎの事実が明らかとなる。すなわち HNO_3 水溶液の濃度の上昇とともに NbO_2 から T_1 相へと相転移の起こることが判明した。またこの事実から、この正方晶 T_1 相の組成はおそらく NbO_2 よりも高次の NbO_2 と Nb_2O_5 の中間相かあるいは Nb_2O_5 の多形の一つであろうと考えられる。なおこの相転移は 0.5 N HNO_3 中での酸化のさい 200°C から 250°C の間で生じた。

(6) A. Magnéli, G. Andersson and G. Sundkvist : Acta Chem. Scand., 9(1955), 1402.

以上の結果から明らかなように Ta の場合は 2 N HNO_3 中でその表面に生成した準安定相 TaO_2 が保護被膜となり耐食性に寄与しているが、Nb の場合はそれより一層希薄な HNO_3 中ではじめて TaO_2 と同構造の NbO_2 が腐食の barrier となっていることから判断して、Ta と比較するとかなり耐食性の点で劣ることがわかる。しかし NbO_2 から転移した T_1 相がかなり安定である事実から、より高濃度の高温 HNO_3 水溶液中ではこの酸化物が保護被膜の役割を果たしていると考えられる。

2. H_2SO_4 水溶液中における酸化被膜の構造

$2\text{ N H}_2\text{SO}_4$ 水溶液中に 200°C および 300°C に 1 hr 浸漬した Ta の試料表面はそれぞれ淡黄色および黄褐色を示し、1 vol% HF 中で剥離後電子回折の結果いずれも rutile 型結晶の存在を明示する回折像を得た。**Photo. 6** は 300°C , 1 hr 酸化にさいして生成した被膜の直接観察像である。電子回折像が HNO_3 中の場合と同じ rutile 型であり、格子定数も全く一致していることから、この H_2SO_4 中で生成した被膜はやはり TaO_2 からなるものと考えられるが、電顕による被膜の直接観察の結果は **Photo. 1** と **Photo. 6** にみられるように、両酸水溶液の酸化性、非酸化性などの性質の違いが影響してか、かなり異なった被膜結晶の存在を示している。

Photo. 6 Transmission electron micrograph of oxide film formed on Ta in $2\text{ N H}_2\text{SO}_4$ at 300°C for 1 hr

一方 Nb 試片を $2\text{ N H}_2\text{SO}_4$ 中に 200°C , 1 hr 浸漬したところ、その表面には淡黄褐色の被膜が形成され、 $0.8\text{ vol\% HF}$ にて剥離後直接観察した結果、**Photo. 7** に示す微結晶の存在が確認された。ところがこの被膜の電子回折の結果またも未知物質を暗示する **Photo. 8** のような回折像が得られた。前と同様正方晶を基礎として成功裡になされた指数付けの結果、 2 N HNO_3 中で生成した T_1 相とは異なる $a_0=10.5\text{ \AA}$, $c_0=5.85\text{ \AA}$, $c_0/a_0=0.56$ の単位胞をもつ別の正方晶物質 (T_2 相とする) の存在が明らかとなった。これ

(7) G. Brauer : Z. anorg. allg. Chem., 248 (1941), 1.

らの指数ならびに計算された格子面間隔は **Table 4** に与えられている。この $2\text{ N H}_2\text{SO}_4$ 中で生成した被膜もかなり安定であり、 300°C においてもその構造を変えず、さらに $0.5\text{ N H}_2\text{SO}_4$ 中 $200^\circ\sim 300^\circ\text{C}$ 、また $0.1\text{ N H}_2\text{SO}_4$ 中 $250^\circ\sim 300^\circ\text{C}$ の条件下においてもこの結晶の生成が認められた。ところが $0.1\text{ N H}_2\text{SO}_4$ 200°C 、 1 hr 酸化の場合 HNO_3 のときと同じ格子定数をもつ理想的な rutile 型結晶の生成をみたことから、 T_2 相はやはり NbO_2 より高次の酸化物であろうと考えられるが、この組成についてはつぎの HCl 水溶液中の実験においてさらに一層明らかにされる。

Photo.7 Transmission electron micrograph of oxide film formed on Nb in $2\text{ N H}_2\text{SO}_4$ at 200°C for 1 hr

Photo.8 Electron diffractogram of T_2 -phase formed on Nb in $2\text{ N H}_2\text{SO}_4$ at 200°C for 1 hr

3. HCl 水溶液中における生成被膜の構造

今まで HNO_3 ならびに H_2SO_4 水溶液中における Ta および Nb の耐食性に関する比較を構造的に観察してきたが、この完全な還元性酸である HCl 水溶液中において両金属の耐食性に歴然とした差のあることが明確になった。Ta の高温高濃度の還元性酸中における耐食性の優位は他金属の追従を許さないきわだったものであることはすでによく知

られた事実であるが、本実験においても HCl の濃度 $0.1\sim 2\text{ N}$ 、温度 $200^\circ\sim 300^\circ\text{C}$ の範囲内ではいかなる結晶性被膜の生成もみられず、電子回折像の示した非晶質物質の存在が強力な barrier となって耐食性に寄与しているものと考えられる。

Table 4 Interplanar spacings(d , Å), intensities(I) and indices(hkl) of T_2 -phase formed on Nb in $2\text{ N H}_2\text{SO}_4$ at 200°C for 1 hr

$d_{\text{obs.}}$	$d_{\text{calc.}}$	$I_{\text{obs.}}$	hkl
5.24	5.25	v. w.	200
3.93	3.91	st.	201
3.74	3.72	v. st.	220
3.49	3.50	w.	300
3.32	3.32	w.	310
3.12	3.13	w.	221
2.81	2.81	m. st.	102
2.72	2.72	st.	112
2.60	2.60	w.	321
2.29	2.29	w.	222
1.96	1.95	v. w.	003, 402
1.92	1.92	m. st.	103, 412
1.88	1.89	v. w.	113, 332
1.83	1.83	w.	203, 422
1.75	1.75	w.	600
1.72	1.72	m. st.	223, 531
1.60	1.60	w.	621
1.55	1.55	w.	413

ところが 2 N HCl 水溶液中 200°C 、 1 hr 加熱のさい Nb 表面に生成した黄色味をおびた淡赤緑色の被膜は **Photo. 9** のような短冊状の組織からなり、電子回折の結果 **Photo. 8** と同じ回折像を示した。この事実から生成被膜が $2\text{ N H}_2\text{SO}_4$ 中で生成した T_2 相と同構造の結晶からなることが判明したが、同水溶液中での 250°C 、 1 hr の加熱では **Photo. 10** と **Table 5** にみられるように主に δ -形 Nb_2O_5 ⁽⁸⁾ からなる被膜の生成をみた。この事実と **Photo. 11** のこの被膜の直接観察像が Nb のかなり激しい腐食の跡をとどめていることから、 HCl 水溶液中で生成した T_2 相はこの溶液中では安定でなく最高次の酸化物へ移行していることがわか

Photo.9 Transmission electron micrograph of oxide film formed on Nb in 2 N HCl at 200°C for 1 hr

(8) L. K. Frevel and H. N. Rinn : *Anal. Chem.*, **27** (1955), 1329.

る。なお Table 5 にみられる数本の未知な回折線については今のところ明らかではない。つぎに 0.5 N HCl 中 200°~300°C で生成した被膜はいずれも前述の HNO₃ 中で生成した T₁ 相と同じであり、また 0.1 N HCl 中では結晶性の被膜は形成されなかった。

Photo.10 Electron diffractogram composed mainly of δ -phase (Nb₂O₅) formed on Nb in 2 N HCl at 250°C for 1 hr

Table 5 Interplanar spacings obtained from the oxide film formed on Nb in 2 N HCl at 250°C for 1 hr

$d_{\text{obs.}}$	$I_{\text{obs.}}$	δ -phase (Nb ₂ O ₅) ⁽⁸⁾		
		$d(\text{\AA})$	I/I_1	hkl
3.93	st.	3.925	90	001
3.43	m.st.			
3.13	v.st.	3.124	100	100
2.56	m.st.			
2.45	st.	2.446	40	101
2.26	w.			
1.97	w.	1.962	30	002
1.81	w.	1.800	25	110
1.76	m.st.			
1.72	w.			
1.67	m.st.	1.663	30	102
1.64	w.	1.637	14	111
1.57	w.	1.565	12	200

Photo.11 Transmission electron micrograph of oxide film formed on Nb in 2 N HCl at 250°C for 1 hr

以上の結果をまとめると、HCl 水溶液中で Nb 表面に生成した酸化物の相転移の経過から、T₁ 相は T₂ 相よりも低次の酸化物であると考えられ、酸化物の組成の上からでは NbO₂→T₁ 相→T₂ 相→Nb₂O₅ のような構造変化をたどるものと推論される。なお酸水溶液が酸化性から還元性へと変化するにつれて Nb 表面により高次と思われる酸化物の生成をみたことは興味深い。また 0.1 N HCl 中における非晶質被膜は HCl 中における Ta 表面のそれと役割を同じくし、Nb の耐食性に寄与しているものと考えられる。なお HCl 中では理想的な rutile 型構造をもつ NbO₂ 被膜は形成されなかった。

IV. 総 括

高温 HNO₃、H₂SO₄ あるいは HCl 水溶液中における Ta および Nb の耐食性被膜の組成および構造を電顕ならびに電子回折により観察した結果、つぎのような結果が得られた。

(1) Ta は 2 N HNO₃ 中 200°~300°C において表面に rutile 型 TaO₂ 被膜の形成をみたが、Nb は 2 N HNO₃ 中 200°~300°C で新しい正方晶酸化物 (T₁ 相: $a_0=8.94 \text{ \AA}$, $c_0=11.9 \text{ \AA}$, $c_0/a_0=1.33$) がその表面に形成され、HNO₃ の濃度が低くなるにつれて重格子反射を含まない理想的な rutile 型結晶 ($a_0=4.75 \text{ \AA}$, $c_0=3.10 \text{ \AA}$, $c_0/a_0=0.65$) NbO₂ の観察が可能となった。このことから T₁ 相は NbO₂ よりも高次の酸化物であろうと考えられる。

(2) 2 N H₂SO₄ 中では Ta は HNO₃ 水溶液中と同じ TaO₂ 被膜によって被覆されたが、Nb は同水溶液中 200°~300°C において T₁ 相とは異なる別の正方晶酸化物被膜 (T₂ 相: $a_0=10.5 \text{ \AA}$, $c_0=5.85 \text{ \AA}$, $c_0/a_0=0.56$) がその表面に形成され、この被膜が H₂SO₄ 水溶液中での Nb の耐食性に寄与しているものと考えられる。なお 0.1 N H₂SO₄ 200°C, 1 hr 酸化において HNO₃ 水溶液中と同種の理想的な rutile 型結晶の生成をみたことから、T₂ 相もやはり NbO₂ よりも高次の酸化物であろうと推論される。

(3) Ta は濃度 2 N までの HCl 水溶液中では結晶性の被膜が観察されず、この非晶質被膜が Ta の還元性酸に対する強力な barrier となっているものと考えられる。一方 Nb は HCl 中ではかなり耐食性が悪く、2 N HCl 200°C, 1 hr において T₂ 相の生成がみられたが、同水溶液中 250°C, 1 hr の加熱にさいして主に δ -形 Nb₂O₅ へと相転移した。また 0.5 N HCl 中 200°~300°C で T₁ 相の生成が観察されたことから、酸水溶液中における構造変化は NbO₂→T₁ 相→T₂ 相→Nb₂O₅ の経過をたどるものと考えられる。なお 0.1 N HCl 中では非晶質被膜しか観察されなかったもので、これが 2 N HCl 中で Ta 表面に形成された被膜と同じ役割を果たしているものと推論される。

最後に本研究を行なうにあたり、終始実験に協力された北田韶彦、小川欽也、林 博行の各氏に深甚なる謝意を表します。