



# HOKKAIDO UNIVERSITY

|                  |                                                                                                               |
|------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Title            | Ti-Al系合金マイクロチャンネル内壁のマルチスケールポーラス構造に及ぼす陽極酸化時間の影響                                                                |
| Author(s)        | 大参, 達也; 山森, 樹; 坂入, 正敏                                                                                         |
| Citation         | 軽金属, 67(11), 589-594<br><a href="https://doi.org/10.2464/jilm.67.589">https://doi.org/10.2464/jilm.67.589</a> |
| Issue Date       | 2017-11-30                                                                                                    |
| Doc URL          | <a href="https://hdl.handle.net/2115/74621">https://hdl.handle.net/2115/74621</a>                             |
| Type             | journal article                                                                                               |
| File Information | J. Jpn. Inst. Light Met. 67(11)_ 589-594 (2017).pdf                                                           |



# Ti–Al系合金マイクロチャンネル内壁のマルチスケールポーラス構造に及ぼす陽極酸化時間の影響

大参 達也\*・山森 樹\*\*・坂入 正敏\*

Journal of The Japan Institute of Light Metals, Vol. 67, No. 11 (2017), 589–594  
© 2017 The Japan Institute of Light Metals

## Effect of anodizing time on multiscale porous structure of Ti–Al alloy microchannel wall

Tatsuya OHMI\*, Tatsuki YAMAMORI\*\* and Masatoshi SAKAIRI\*

Effect of anodizing time on the multiscale porous structure of the inner wall of the microchannel produced in a titanium alloy body has been investigated. The microchannel was produced by a powder-metallurgical process in which a titanium-powder compact containing thin aluminum wire was sintered at a temperature above the melting point of aluminum. During sintering, microscopic infiltration of molten aluminum into the porosity of the compacted titanium powder and subsequent diffusion of aluminum into the titanium powder particles brought about the formation of a microchannel lined with Ti–Al alloy layer in the sintered body. The inner walls of the microchannels with uniform composition, Ti–18.0( $\pm$ 1.8)mol%Al, were provided for anodizing experiments. When the anodizing time was in the range from 1.8 to 28.8 ks, the structure of the anodic oxide film was nanotube array. Each specimen had a microchannel of several hundred micrometers in diameter, inner wall asperity of several ten micrometers in size, and nanotube array structure of the anodic oxide film. In the specimen anodized for 59.6 ks, on the other hand, the nanotube array had changed to a different structure resembling that of nanoporous metals produced by dealloying.

(Received April 20, 2017 Accepted June 16, 2017)

**Keywords:** microchannel; powder metallurgy; anodic oxidation; nanotube array; titanium-aluminum alloy

### 1. 緒 言

工業分野で排出される熱の有効利用は環境技術における重要な課題である。しかし、熱の質、排出量の規模や時間変動等の要因のため、未利用のまま排出されている工業廃熱は多く、これを効率良く回収して貯蔵・輸送する技術が検討されている。炭化水素の水蒸気改質のような化学反応を利用して熱エネルギーを化学エネルギーに変換する方法はその一つである<sup>1)</sup>。著者らは、この方法に適した金属製マイクロリアクターの製造法として、犠牲コア法と称するマイクロチャンネル形成プロセス<sup>2)–7)</sup>に注目した。金属製マイクロリアクターは、比表面積の高いマイクロチャンネル構造に由来する優れた伝熱性能と、金属の持つ高い熱伝導率と耐熱性を兼ね備えていることから、精密な温度制御を要する触媒反応に適している。このようなマイクロリアクターを複数集積したマイクロリアクターシステムは、コンパクトで設置場所の制約が少なく、柔軟な操業が可能であると期待される。

犠牲コア法は、粉末冶金的手法により金属部材内部にマイクロチャンネルを「その場」形成すると同時にマイクロチャ

ンネル内壁を局所的に合金化することができる。犠牲コア法では、デバイス本体を構成する基体金属（高融点）とマイクロチャンネルの形状を与える犠牲コア金属（低融点）との2種類の金属種を用いる。Fig. 1に、チタン（基体金属）とアルミニウム（犠牲コア金属）を用いた場合のマイクロチャンネル形成機構を示す。犠牲コア（アルミニウム線）を内包するチタン圧粉体をアルミニウムの融点以上の温度で焼結すると、溶融したアルミニウムがチタン粉末の間に浸透し、続いてアルミニウムがチタン粉末粒子内に拡散してマイクロチャンネルの周囲に合金層を形成する。この合金層をライニング層と呼んでいる。ライニング層の組成と組織は、2種類の金属種の組み合わせや焼結条件等によって多様に変化する。さらに、ライニング層に簡便なポストプロセスを施して、その組成や組織を制御することにより、マイクロチャンネル内壁に種々の機能を付与することができると期待される<sup>8)–14)</sup>。例えば、Ishidaら<sup>8)</sup>は、Ti–Al系のライニング層に陽極酸化を施すことにより、触媒担体として有用なナノポーラス構造を有する陽極酸化皮膜が形成することを確認した。しかし、陽極酸化皮膜組織の形態やサイズの制御には至って

\*北海道大学工学研究院（〒060–8628 北海道札幌市北区北13条西8丁目） Faculty of Engineering, Hokkaido University (Kita 13, Nishi 8, Kita-ku, Sapporo-shi, Hokkaido 060–8628) E-mail: ohmi@eng.hokudai.ac.jp

\*\*北海道大学工学研究科大学院生（札幌市）〔現在：富士電機株式会社〕 Graduate student, Graduate School of Engineering, Hokkaido University (Sapporo-shi, Hokkaido) [Present: Fuji Electric Co., Ltd.]

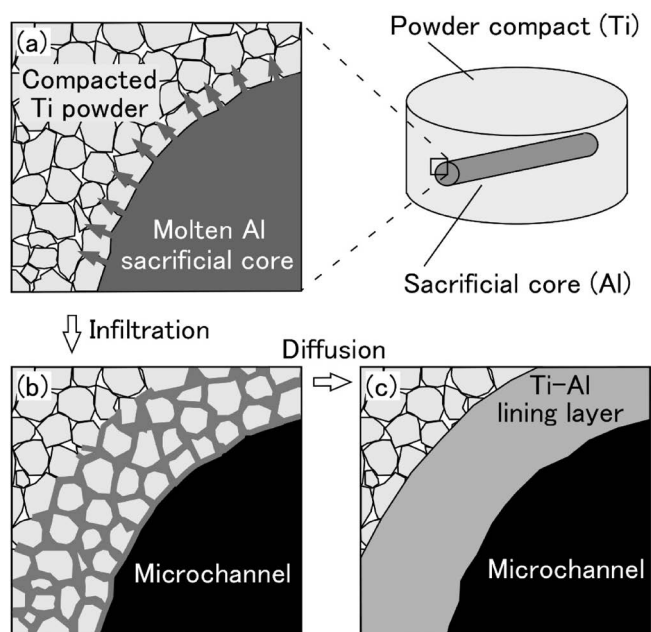


Fig. 1 Schematic representation of the microchannel formation mechanism in the Ti-Al system.

いない。そこで本研究では、陽極酸化皮膜組織を変化させる因子の候補として陽極酸化時間に着目し、その影響について調査した。

## 2. 実験方法

平均粒径  $25\mu\text{m}$  のチタン粉末 ( $<45\mu\text{m}$ ) に直径  $500\mu\text{m}$ 、長さ  $15\text{mm}$  のアルミニウム細線を埋設した後、 $530\text{MPa}$  の一軸圧縮により、直径  $20\text{mm}$ 、高さ約  $5\text{mm}$  の円柱状の圧粉体を作製した。得られた圧粉体の気孔率は  $21.5 (\pm 1.5) \%$  であった。これらの圧粉体に対し、大気圧のアルゴンガス雰囲気下で、Fig. 2 に示す4種類のパターン (A~D) で焼結熱処理を行い、内部にマイクロチャンネルおよびライニング層を形成させた。ここで、パターンDはパターンCを2回繰り返す熱処理である。

次に、Fig. 3(a) に示すように、得られた焼結体から長さ  $5\text{mm}$  のマイクロチャンネルを含む試片を切り出し、続いてマイクロチャンネル長手方向に沿って研削・研磨することにより、マイクロチャンネル内壁とライニング層断面が露出した試料 (Fig. 3(b) 参照) を作製した。この試料に対し、FE-EPMA を用いてマイクロチャンネル中央部の内壁近傍におけるライニング層断面の組成分析を行った。使用した分光結晶はLIFH (Ti用) およびTAP (Al用)、加速電圧は  $15.0\text{kV}$ 、プローブ径は  $30\text{nm}$  である。組成分析後、Fig. 3(c) に示すように、マイクロチャンネルを含む  $5\text{mm} \times 2.5\text{mm}$  の領域以外の試料面をシリコンゴムで被覆し、陽極酸化実験に供した。

陽極酸化実験では、Tsuchiya ら<sup>15)</sup> の報告を参照して、 $1\text{kmol/m}^3$  の  $\text{H}_2\text{SO}_4$  水溶液  $200\text{g}$  に  $0.15\text{mass}\%$  相当の HF を加えた溶液を電解液として使用し、定電圧  $20\text{V}$  で所定時間陽極酸化を行った。陽極酸化時間は、 $1.8, 3.6, 7.2, 14.4, 28.8, 57.6\text{ks}$  の6水準とした。陰極には  $200\text{mm} \times 50\text{mm}$  (浸漬部分) のチタン板を使用した。陽極酸化後、組成分析位置近傍の組織を FE-SEM (加速電圧  $10.0\text{kV}$ ) を用いて観察した。

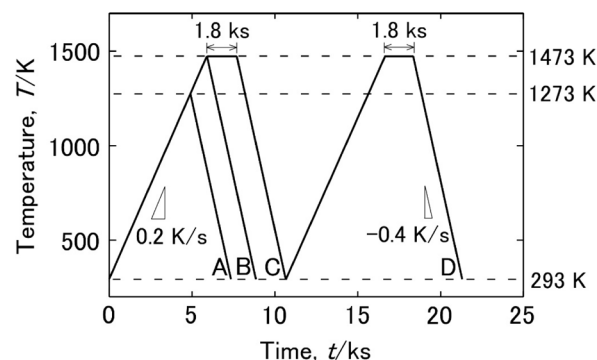


Fig. 2 Heat treatment patterns for sintering of the powder compact specimens.

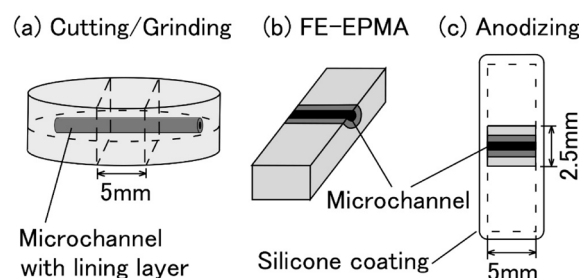


Fig. 3 Preparation of the specimens for composition analysis by FE-EPMA and anodization.

## 3. 結果および考察

### 3.1 マイクロチャンネル内壁の組成制御

Fig. 4 に、熱処理パターンAにより作製したマイクロチャンネル近傍のライニング層の組織 (反射電子線像) とアルミニウム濃度分布の例を示す。アルミニウム濃度分布グラフには、Al-Ti 二元系平衡状態図<sup>16)</sup> に描かれた最低温度 ( $773\text{K}$ ) における平衡相の組成範囲を併せて示している。ライニング層内には、チタン粉末粒子を起源とする低アルミニウム領域が分散しており、アルミニウム濃度は  $\alpha\text{Ti}$  相領域からほぼ  $\text{Ti}_3\text{Al}$  相領域までに相当する組成範囲内でばらついている。この結果は、熱処理パターンAではアルミニウムの拡散が十分進行しないことを示している。これに対して、熱処理パターンCの場合では、Fig. 5 に示すように、ライニング層内のアルミニウム濃度は、マイクロチャンネル内壁近傍から基体金属側に向かって緩やかに減少しており、Fig. 4 に見られるような局所的な濃度のばらつきは残存していない。また、マイクロチャンネル内壁近傍の組成は、平衡状態図では  $\alpha\text{Ti}$  相と  $\text{Ti}_3\text{Al}$  相の二相共存領域に相当する。Berger ら<sup>17)</sup> によると、Ti-Al 合金の陽極酸化皮膜組織形態は基盤の合金組成と印可電圧に依存し、 $20\text{V}$  の定電圧陽極酸化では、 $\alpha\text{Ti}$  相および  $\text{Ti}_3\text{Al}$  相にはナノチューブアレイ (互いに独立したナノチューブが間隔を保って配列した組織) が形成するが、 $\text{TiAl}$  相にはナノポアアレイ (中空の柱状ナノセルが隙間無く配列した組織) が形成する。このことを考慮すると、陽極酸化時間によるナノ組織の変化を追跡するためには、Fig. 5 のように、マイクロチャンネル内壁近傍の組成が均一であることが望ましい。そこで、熱処理パターンB, C および D により作製した焼結体試料群から、Fig. 5 の試料に近似した組成分布を示したものを計6個選んで上記陽極酸化実験に供した。これらの

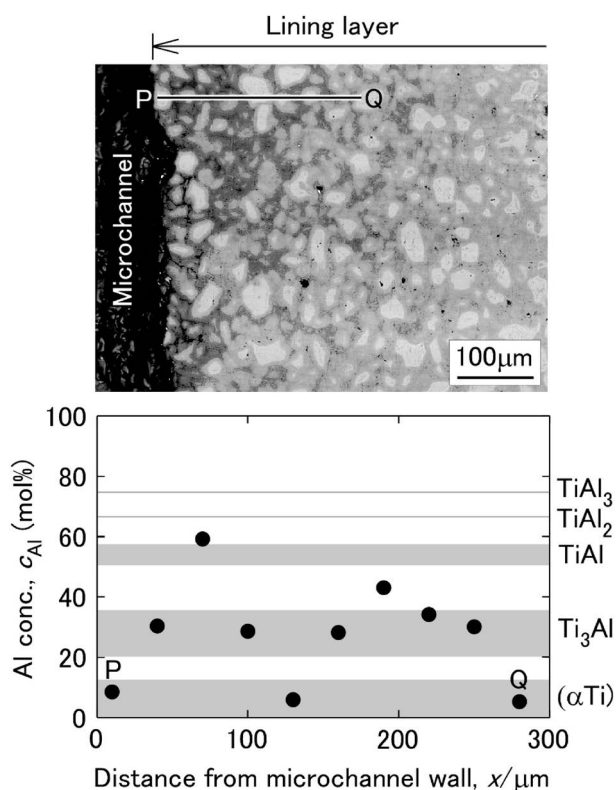


Fig. 4 Typical structure (back-scattered electron image) and aluminum-concentration profile in the lining layer formed under heat treatment condition A represented in Fig. 2.

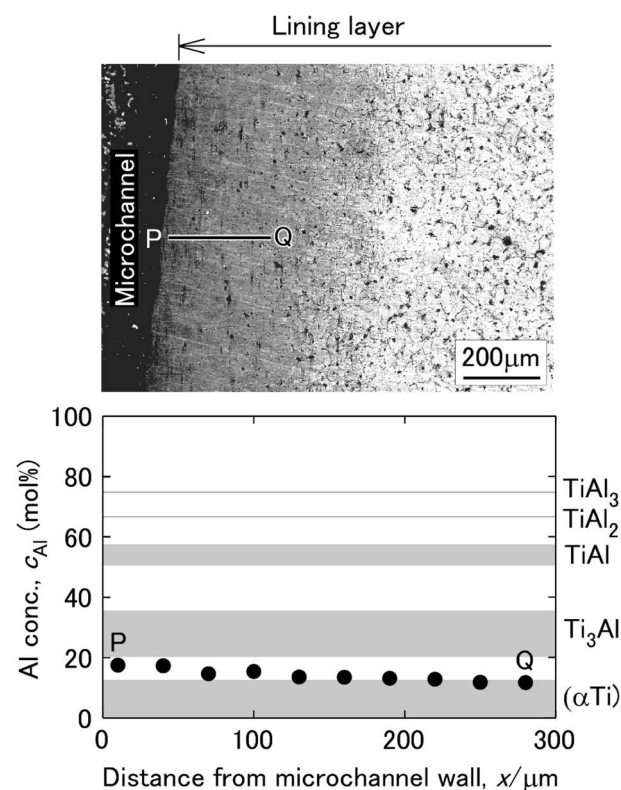


Fig. 5 Typical structure and aluminum-concentration profile in the lining layer formed under heat treatment condition C.

試料の概要を Table 1 に示す。ここで、平均アルミニウム濃度  $c_{av}$  は、マイクロチャンネル内壁近傍 ( $x=10\mu\text{m}$ ) のライニング層上で測定した濃度データの平均値である。濃度測定では、マイクロチャンネルに対して平行に設定したライン上を  $100\mu\text{m}$  間隔で 20 点測定した。Table 1 に示した 6 試料の平均アルミニウム濃度は  $18.0(\pm 1.8)\text{mol}\%$  であり、ナノチューブアレイが形成する組成域にある。各試料の作製に要した熱処理パターンは必ずしも同じではないが、この理由は以下のように推測される。一般に、基体金属粉末の粒子間隙の空間形状や分布は均一ではないため、犠牲コア金属融液が浸透する際に優先浸透経路が生じる可能性がある<sup>6)</sup>。優先浸透経路が発達した場所では犠牲コア金属融液は速やかに基体金属側に輸送されるが、優先浸透経路が未発達の場合は犠牲コア金属融液はより長時間内壁近傍に留まることになる。この結果、浸透後の内壁近傍における犠牲コア金属の分布に、粉末粒子サイズのオーダーを超える長周期の不均一がもたらされる可能性がある。このため、Table 1 のように、アルミニウム濃度 ( $c_{av}$ ) の測定値を所定範囲 ( $18.0(\pm 1.8)\text{mol}\%$ ) に制御するためには、浸透後のアルミニウム分布に応じて異なる熱処理パターンが必要になったものと推測される。

### 3.2 陽極酸化による組織形成

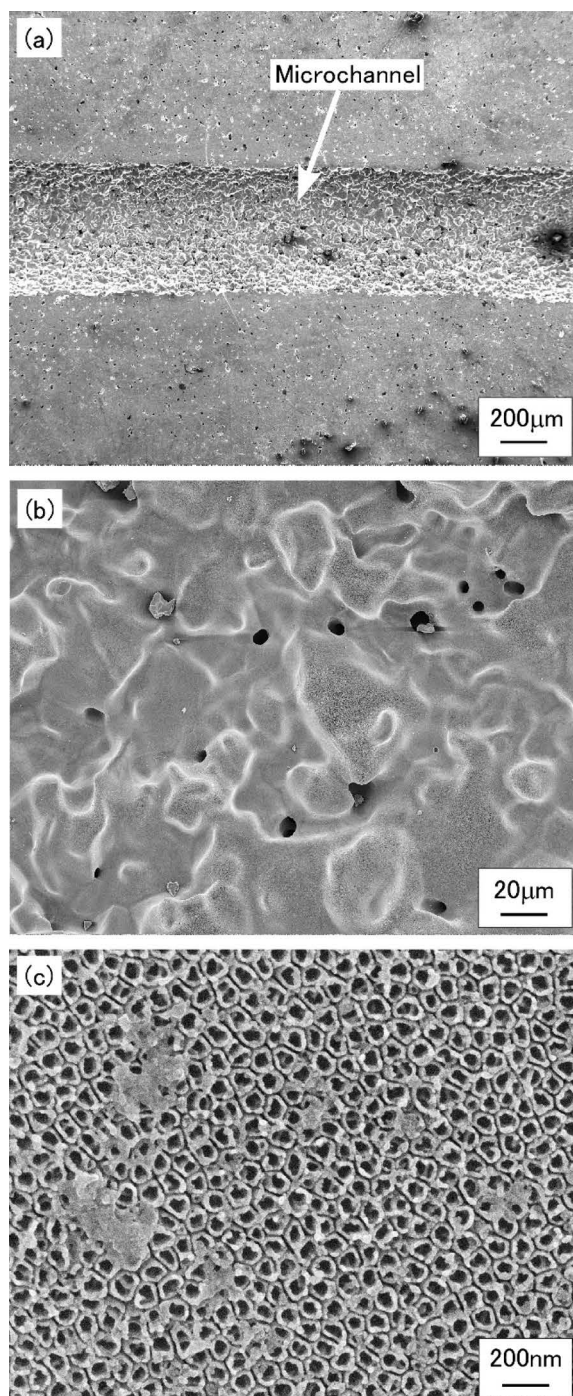
Fig. 6(a)~(c) に、3.6ks 陽極酸化を施した試料 M2 におけるマイクロチャンネル内壁の組織を示す。Fig. 6(a) では圧粉体内の犠牲コアと同等のサイズ (約  $550\mu\text{m}$  径) のマイクロチャンネル、(b) では基体金属粉末サイズを反映した数十  $\mu\text{m}$  の凹凸、(c) では直径  $100\text{nm}$  程度のナノチューブが観察され、マルチスケールのポーラス構造となっていることが確認される。Fig. 6(c) のナノチューブの面数密度は

Table 1 Specimens and conditions used for anodization experiments.

| No. | Heat treatment pattern [Fig. 2] | Average Al conc., $c_{av}$ (mol%) | Anodizing time, $t_A/\text{ks}$ |
|-----|---------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|
| M1  | C                               | 17.6                              | 1.8                             |
| M2  | C                               | 17.1                              | 3.6                             |
| M3  | C                               | 18.3                              | 7.2                             |
| M4  | D                               | 16.3                              | 14.4                            |
| M5  | B                               | 16.2                              | 28.8                            |
| M6  | B                               | 19.7                              | 57.6                            |

$99 \times 10^{12} \text{m}^{-2}$  であった。

Fig. 7 は、同じ試料 M2 におけるマイクロチャンネル内壁近傍のライニング層の組織を示している。本試料のライニング層の厚さは約  $600\mu\text{m}$  であった。ライニング層上ではマイクロチャンネル内壁と異なり、ナノポーラス構造の陽極酸化皮膜は観察されなかった。これは、試片作製時の機械的研磨により表面に加工変質層が形成し、これが内壁とは異なる陽極酸化挙動を示したためと推測される。一方、ライニング層内に分布する気孔の内表面を観察したところ、Fig. 7 内の左下部に示すように明瞭なナノチューブアレイが観察された。この領域のナノチューブの面数密度は  $100 \times 10^{12} \text{m}^{-2}$  であり、マイクロチャンネル内壁 (Fig. 6(c)) とほぼ等しい。本研究では、マイクロチャンネル内壁では信頼できる組成分析ができず、研磨されたライニング層では内壁とは異なる陽極酸化挙動が見られたため、組成と陽極酸化皮膜組織との間に



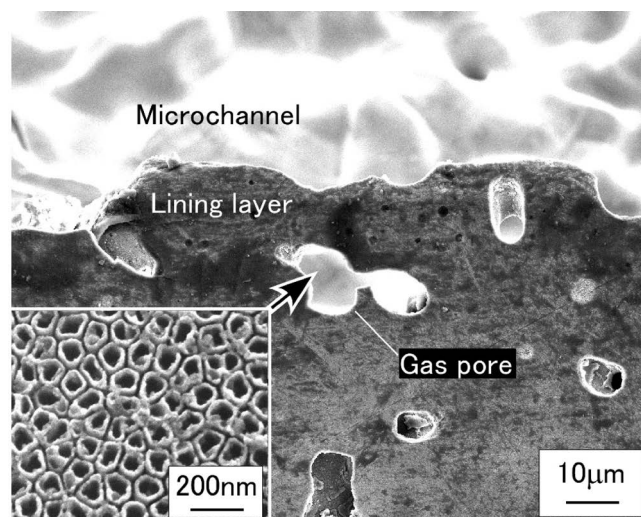
**Fig. 6** FE-SEM images showing multiscale porous structures on the microchannel wall in the specimen M2 after anodization for 3.6 ks. (a) Microchannel, (b) asperity of several tens  $\mu\text{m}$ , and (c) nanotube array.

厳密な一対一対応は実現できなかったが、上記 Fig. 6 と Fig. 7 の結果から、Table 1 に示したライニング層での組成分析結果 (平均アルミニウム濃度  $c_{av}$ ) をもって内壁表面の組成とみなすこととした。

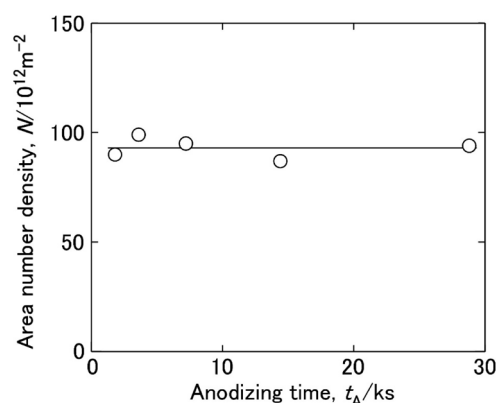
### 3.3 陽極酸化皮膜組織に及ぼす陽極酸化時間の影響

Fig. 8 に、陽極酸化皮膜のナノチューブの面数密度に及ぼす陽極酸化時間の影響を示す。陽極酸化時間 28.8 ks まではナノチューブアレイが形成し、面数密度は陽極酸化時間によらず  $93(\pm 6) \times 10^{12} \text{ m}^{-2}$  とほぼ一定となった。

Fig. 9(a)~(c) に、それぞれ陽極酸化時間 7.2 ks (試料



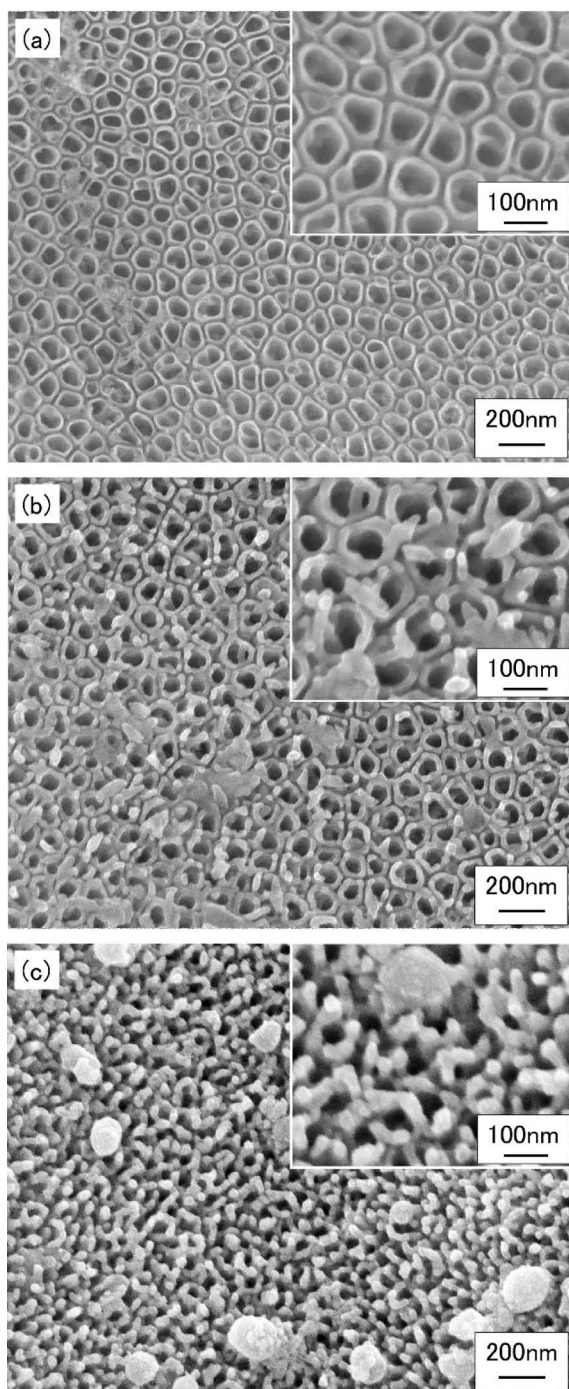
**Fig. 7** Structure near the microchannel wall in the specimen M2 after anodization for 3.6 ks and the nanostructure on the gas-pore surface indicated by the arrow.



**Fig. 8** Effect of the anodizing time on the area number density of nanotubes.

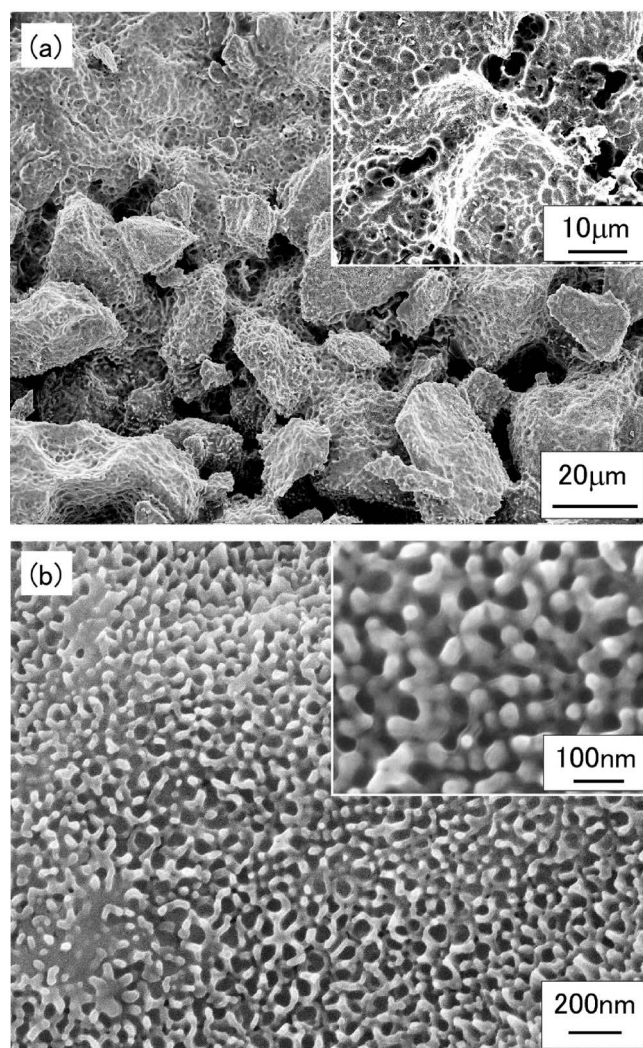
M3), 28.8 ks (試料 M5), および 57.6 ks (試料 M6) において形成した陽極酸化皮膜の組織を示す。Fig. 9(a) に示した試料 M3 では、典型的なナノチューブ構造が観察される。一方、Fig. 9(b) に示した試料 M5 では、ナノチューブ構造の骨格は維持しているものの、表面にウィスカー状の突起が数多く形成している。同様のウィスカー状の突起は、アルミニウムの陽極酸化により形成するアルミナ皮膜においても観察されている<sup>18), 19)</sup>。一般に、陽極酸化皮膜の定常成長過程では、基盤側における成長前面でのナノポーラス構造の形成速度と電解浴側における溶解速度が釣り合うことで、皮膜厚さが一定に保たれる。ここで、ナノチューブやナノセルといった陽極酸化皮膜の構成ユニット内に組成分布による溶解速度の差が生じると、溶解が遅れる部分が突起として残ることになる<sup>19)</sup>。アルミナ皮膜の場合、ウィスカー状の突起は隣接するセル壁面の交線部分が起源となる<sup>18), 19)</sup>。さらに、陽極酸化条件によっては、このような突起が成長して長尺のナノファイバーが形成することが報告されている<sup>19), 20)</sup>。このことは、基板側における皮膜成長前面だけでなく、電解液側での皮膜の溶解挙動を制御することで、特徴的なナノ構造の形成が可能となることを示している。

Fig. 9(b) のナノチューブアレイの場合、ウィスカー状の



**Fig. 9** Change in nanoporous structure of the microchannel wall surface with anodizing time. (a) Specimen M3 ( $t_A=7.2$  ks), (b) Specimen M5 ( $t_A=28.8$  ks), (c) Specimen M6 ( $t_A=57.6$  ks).

突起はナノチューブ同士の距離が最も小さい位置から成長する傾向が見られる。一方、さらに長時間の陽極酸化を施した Fig. 9(c) の試料 M6 では、ナノチューブの形態が崩れ、合金成分の選択的溶解（脱合金化処理）により作製されるナノポーラス金属のオープンセル構造<sup>21), 22)</sup> に似た組織に変化している。オープンセル構造では、ナノサイズのリガメントがランダムにつながって骨格を構成する。一方、Fig. 9(c) では、ウィスカ状の突起が成長・肥大化することで、リガメントに類似した形態になったものと推測される。以上のように、ナノスケールの内壁組織は長時間の陽極酸化によって顕著に



**Fig. 10** Structures of the microchannel wall surface in the specimen sintered with heat treatment pattern A and anodized for 14.4 ks. (a) Asperity of several tens  $\mu\text{m}$ , (b) nanoporous structure.

変化したが、Fig. 6(b) に示したような数十 $\mu\text{m}$ サイズの凹凸については、ほとんど変化が見られなかった。

次に、熱処理パターン A を用いて作製した試料の陽極酸化皮膜組織について検討する。**Fig. 10** は、陽極酸化を 14.4 ks 施した試料のマイクロチャンネル内壁組織を示している。Fig. 10(a) では、チタン粉末粒子の隙間に分布していた高アルミニウム濃度の領域が優先的に溶解した結果、凹凸構造がポーラス構造の水準にまで発達している。また、露出したチタン粉末粒子の表面には数 $\mu\text{m}$ サイズのディンプルが一面に形成している。このような組織は、本研究で用いた圧粉体気孔率  $21.5(\pm 1.5)\%$  の条件では、熱処理パターン A を用いた場合にのみ観察された。また、ナノスケールの組織観察によると、Fig. 10(b) に示すように、Fig. 9(c) と同様な組織が見られた。以上の結果から、熱処理パターン A で焼結した試料では、長時間陽極酸化によって顕著なマルチスケールポーラス構造が形成することが明らかになった。なお、陽極酸化時間 1.8 ks または 3.6 ks の試料では、ナノチューブアレイおよびナノポアアレイの 2 種類の領域が観察されたが、7.2 ks の試料ではナノポアアレイは観察されず、代わりにオープンセル構造に似た組織がナノチューブアレイと共存していた。このことか

ら、高アルミニウム濃度の領域では、ナノポアアレイの形態は比較的短時間で崩れてオープンセル構造に似た組織に移行するものと推測される。Ti-Al系合金の陽極酸化皮膜の組成に関する報告<sup>23), 24)</sup>は多くはないが、それらによると陽極酸化皮膜はTiO<sub>2</sub>とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>からなり、皮膜中のTi/Alモル比と合金中のそれとの間には正の相関がある。また、Ti<sub>3</sub>AlとTiAlとのラメラ組織からなる合金を陽極酸化して得られたナノチューブアレイとナノポアアレイとの縞状組織では、高アルミニウム濃度のナノポアアレイ領域の方が深く浸食されていた<sup>25)</sup>。以上のことは、陽極酸化皮膜組織のオープンセル構造類似組織への変化は、電解液側での溶解挙動に関連していることを示唆している。

以上のように、本研究では、長時間の陽極酸化により、マイクロチャンネル内壁のナノ組織がナノチューブアレイ／ナノポアアレイから規則性の崩れた組織へと変化することを見いだした。今後、その組織変化の機構を解明するためには、本研究のような変動因子の多い焼結体を用いた実験ではなく、精密に組成制御されたバルク状のモデル試料を用いた実験が必要になると考えられる。

#### 4. 結 言

Ti-Al系の犠牲コア法により作製したマイクロチャンネルの内壁に印加電圧20Vの定電圧陽極酸化処理を施し、内壁組織に及ぼす陽極酸化時間の影響を調査した。得られた結果を以下に要約する。

(1) マイクロチャンネル内壁近傍の組成が均一で組成がTi-18 (±2) mol%Alの場合では、初期の陽極酸化皮膜の組織はナノチューブアレイとなり、ナノチューブの面数密度も陽極酸化時間によらずほぼ一定となる。陽極酸化時間が長くなるにつれて、ナノチューブからウィスカー状の突起が成長し始め、さらに陽極酸化を継続するとナノチューブ構造が崩れて、脱合金化によるオープンセル構造に似た組織に移行する。

(2) 焼結工程での拡散が不十分な場合、チタン粉末粒子を起源とする領域は低アルミニウム濃度となり、チタン粉末粒子間隙では高アルミニウム濃度となる。陽極酸化の初期では、ナノチューブアレイとナノポアアレイが共存した組織になるが、ナノポアアレイは比較的短時間でオープンセル構造に似た組織に変化する。

(3) マイクロチャンネルの内壁には数十μmサイズの凹凸が存在する。内壁近傍の組成が均一な試料では、陽極酸化に

よってこの凹凸の形態に変化は生じないが、組成が不均一な試料では、高アルミニウム領域の優先的な溶解により凹凸構造がポーラス構造にまで発達するとともに、露出面には数μmサイズのデインプルが一面に形成する。

#### 参 考 文 献

- 1) 岡崎 健：水素エネルギーシステム, **29** (2004), 18–25.
- 2) T. Ohmi, K. Matsuura and M. Kudoh: Int. J. Self-Propagating High-Temperature Synthesis, **13** (2004), 121–129.
- 3) T. Ohmi, M. Sakurai, K. Matsuura, M. Kudoh and M. Iguchi: Int. J. Transport Phenomena, **9** (2007), 105–111.
- 4) T. Ohmi, M. Takatoo, M. Iguchi, K. Matsuura and M. Kudoh: Mater. Trans., **47** (2006), 2137–2142.
- 5) T. Ohmi, N. Hayashi and M. Iguchi: Mater. Trans., **49** (2008), 2723–2727.
- 6) T. Ohmi, T. Kodama and M. Iguchi: Mater. Trans., **50** (2009), 2891–2896.
- 7) T. Ohmi and N. Hayashi: Mater. Trans., **57** (2016), 1816–1822.
- 8) M. Ishida, T. Ohmi, M. Sakairi and M. Iguchi: J. JSEM, **10** (2010), s210–s214.
- 9) M. Ishida, T. Ohmi, M. Sakairi and M. Iguchi: J. JSEM, **11** (2011), SS267–SS271.
- 10) Y. Nagase, T. Ohmi, A. Yamauchi and M. Iguchi: J. JSEM, **11** (2011), SS284–SS287.
- 11) K. Kobayashi, T. Ohmi, T. Kumagai, M. Sakairi and M. Iguchi: J. JSEM, **12** (2012), s213–s216.
- 12) Y. Saitoh, T. Ohmi, M. Sakairi, T. Kumagai and M. Iguchi: J. JSEM, **12** (2012), s237–s242.
- 13) A. Maruyama, T. Ohmi, M. Sakairi and M. Iguchi: J. JSEM, **13** (2013), s194–s198.
- 14) M. Ishida, T. Ohmi, M. Sakairi and M. Iguchi: J. JSEM, **13** (2013), s205–s208.
- 15) H. Tsuchiya, S. Berger, J. M. Macak, A. Ghicov and P. Schmuki: Electrochem. Commun., **9** (2007), 2397–2402.
- 16) H. Okamoto: J. Phase Equilibria, **14** (1993), 120–121.
- 17) S. Berger, H. Tsuchiya and P. Schmuki: Chem. Mater., **20** (2008), 3245–3247.
- 18) G. D. Davis, T. S. Sun, J. S. Ahearn and J. D. Venables: J. Mater. Sci., **17** (1982), 1807–1818.
- 19) D. Nakajima, T. Kikuchi, S. Natsui, N. Sakaguchi and R. O. Suzuki: Appl. Surf. Sci., **356** (2015), 54–62.
- 20) 石田真士：博士論文（北海道大学），(2014), 45–48.
- 21) J. R. Hayes, A. M. Hodge, J. Biener, A. V. Hamza and K. Sieradzki: J. Mater. Res., **21** (2006), 2611–2616.
- 22) M. Graf, B. Roschning and J. Weissmüller: J. Electrochem. Soc., **164** (2017), C194–C200.
- 23) V. Zwilling, E. Darque-Ceretti, A. Boutry-Forveille, D. David, M. Y. Perrin and M. Aucouturier: Surf. Int. Anal., **27** (1999), 629–637.
- 24) V. C. Nettikaden, H. Liu, P. Skeldon and G. E. Thompson: Corros. Sci., **57** (2012), 49–55.
- 25) H. Tsuchiya, T. Akaki, Y. Koizumi, Y. Minamino and S. Fujimoto: Electrochem. Commun., **26** (2013), 117–120.