

© 1990 ISIJ

解 説

回転電極法によるチタン合金粉末の製造

磯 西 和 夫*・時 実 正 治*²

Production of Ti-alloy Powder by Rotating Electrode Process

Kazuo ISONISHI and Masaharu TOKIZANE

1. は じ め に

比強度が高く、耐腐食性が良好である等の理由からチタン（以下 Ti とする）および Ti 合金への関心が特に高まっている。航空宇宙産業の用途が主であるが、日本では耐腐食性に注目して海洋構造物やプラント用として需要が広がりつつある^{1)~3)}。また、生体材料としても有望視されている⁴⁾。ところがその利用の障害となっているのは素材自体が高価なことおよび加工性が悪く材料歩留りが低いことである。さらに Ti は非常に活性な金属であることも影響を与えている。しかし、精密製造法を始め種々の技術の改良により Near-net-shape を目指した成形法が増えつつある。粉末冶金法もその中の有力な手法であり、複雑形状であるほど従来法 (Ingot metallurgy) よりも材料歩留りが向上しむしろ低コストになる⁵⁾。しかし、現在、チタン合金粉末の工業的規模の生産は回転電極法によってのみ行われている。そこで、ここでは回転電極法を中心として Ti 合金粉末の製造について述べる。

2. Ti 合金粉末の種々の製造方法

Ti 合金の粉末冶金は、素粉末混合法と合金粉末を用いる方法に大別できる⁶⁾⁷⁾。また最近、金属間化合物粉末の製造法として、素粉末混合法で必要な高温での拡散による組成の均一化をほとんど必要としないメカニカルアロイング法が注目されている⁸⁾⁹⁾。素粉末混合法は合金粉末の使用と比較して低コストであるが、Ti 粉末に含まれる不純物（塩素等）が焼結体の疲労特性に影響を与えるためにその改善方法が萩原らによって精力的に検討されている¹⁰⁾。

Near-net-shape の焼結体を製造するには、HIP 法等で最終形状近くに成形する必要がある、そのためには粉

末粒子の流動性と充填密度の観点から球形の合金粉末が必要¹¹⁾となる。すなわち、噴霧法による Ti 合金粉末のみがその要求を満たすことができる。また、合金粉末を用いることにより、急冷凝固の効果から合金元素の固溶限の拡大¹²⁾、微細で均一な組織、偏析の軽減、微細析出物の生成、加工性と機械的強度の向上が図れる。

噴霧法による Ti 合金粉末の製造方法⁶⁾⁷⁾¹¹⁾¹³⁾¹⁴⁾は実験室的規模の装置も含めると多岐にわたる。分類を図 1 に示す。溶融金属の粉化のために与えるエネルギーに注目するとガス噴霧法と遠心噴霧法に大別される。ガス噴霧法は水冷ハース溶解を用いた通常のガス噴霧法による Ti-6Al-4V 合金粉末¹⁵⁾。スカル溶解を用いた Ti-10V-2Fe-3Al 合金粉末¹⁶⁾、より微細 (10~100 μm) な粉末が得られる超音波ガス噴霧法¹³⁾¹⁷⁾がある。ガス噴霧法における問題点は、ろつば材、タンディッシュおよびノズル材と溶融 Ti 合金との反応により不純物粒子が混入することである。上記の方法はこの点が改良されているが、いずれも本格生産には至っていない。

遠心噴霧法はその装置の比較的簡便さ、さらに局所的な溶解用熱源が使用できるために、多様な方法が提案されている。材料の溶融と遠心力による噴霧が同時に行われる場合（被溶解材が高速回転、直接法とする）と、二段階に分けて行われる場合（高速回転する円板等に液体

微細スポンジチタン粉の使用	純 Ti
HDH (Hydride de Hydride, 水素化脱水素法)	スポンジ Ti } の利用
	スクラップ }
素粉末混合法	Ti 合金
メカニカルアロイング法	Ti 合金, 特に金属間化合物
ガス噴霧法	純 Ti, Ti 合金
遠心噴霧法 (直接法, 間接法)	純 Ti, Ti 合金

図 1 Ti および Ti 合金粉末の製造方法

平成 2 年 5 月 9 日受付 (Received May 9, 1990) (依頼解説)

* 日鉄溶接工業(株) (現: 茨城大学) 工博 (Nippon Steel Welding Products and Engineering Co., Ltd., Now Ibaraki University)

*² 立命館大学理工学部教授 工博 (Faculty of Science and Engineering, Ritsumeikan University, 56-1 Tojiinkitachi Kita-ku Kyoto 603)

Key words: Ti-alloy; powder production; plasma rotating electrode process; centrifugal atomization; spherical powder; droplet formation mechanism; direct drop formation; strain energizing process.

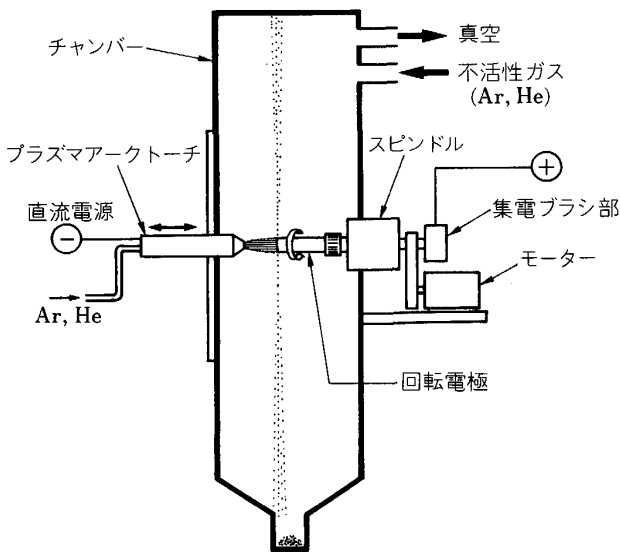


図 2 PREP 装置の概略

金属を滴下、間接法とする)がある。直接法の代表例が回転電極法 (Rotating Electrode Process, 以下 REP 法とする)¹⁸⁾である。これは固定 W 電極 (陰極)と高速回転する被溶解材 (消耗電極, 陽極)との間のアーク放電を熱源とする。溶融 Ti 合金はるつば材等に全く触れることなく遠心力で飛散し不活性ガス (He, Ar) 中の対流, 放射で冷却するため極めて清浄な球形粉末が得られる。しかし, 電極の W の混入が避けられないため, プラズマアークを熱源とするプラズマ回転電極法 (Plasma Rotating Electrode Process, 以下 PREP 法とする)¹⁸⁾が開発された。図 2 にその概略図を示す。回転電極法では, 用いる被溶解材が粉末の品位を左右することになる。現在では PREP 法で Ti 合金粉末の製造が行われているようである。他に, レーザーを熱源とする LSA 法 (Laser-Melting/Spin-Atomization)¹⁹⁾²⁰⁾, および水素化 Ti イングットを用いる C-T 法 (Colt-Titanium Process)²¹⁾がある。

次に, 粉末製造を溶解と噴霧の 2 段階に分けて行う間接法であるが, まず溶解した Ti を高速回転するディスク上に滴下する方法として, 電子ビームを溶解熱源とする EBRD 法 (Electron Beam Rotating Disk Process)²²⁾, 高周波溶解炉あるいはアーク溶解を用いる方法²³⁾, 高周波溶解した液体金属をタンディッシュから注ぎかつ液体 He で強制的に冷却する LHC (Liquefied Helium Cooling) 遠心噴霧法²⁴⁾, 鉛直方向に配置した固定消耗電極と高速回転する水冷銅るつば間のアーク放電により溶解して遠心力をあたえる CSC 法 (Centrifugal Shot Casting)²⁵⁾がある。低速回転 (100 s⁻¹ 以下)する被溶解材を電子ビーム溶解し遠心力で飛散させる PSV 法 (Pulverisation Sous Vide)²⁶⁾, さらにこの未凝固の大粒径の液滴を基盤への衝突により微粉化

する連続操業可能な KRZ 法 (Kontinuierliche Rotations Zerstäubung)²⁷⁾がある。

以上の 2 種類に大別される遠心噴霧法は, 遠心力を与える機構が軽量で高速回転 (毎分 3~4 万回転) 可能な間接法の場合に, より微細な粒子が得られる。高速回転する消耗電極を用いる方法は電極の精密加工が必要であるため, 毎分 2 万回転以上の運転は工業生産用の装置には不可能なようである。しかし, 雰囲気中での液体金属の飛散と凝固からなるため, Ti 粉末に最も重要である清浄度の高い粉末が得られる。

また, これらとは異なり, 超音波振動する消耗電極の端面をプラズマアーク溶解させ, その振動により噴霧する方法²⁸⁾がある。

3. 遠心噴霧法の粉末生成機構

遠心噴霧法における粉末生成機構は, 回転する円板上の液体 (一定速度で供給) の流れとその縁からの液体の飛散の機構であると言える。この現象については, 以前から用いられている回転するカップによる石油系燃料の噴霧機構^{29)~31)}と同一であり, 基本的な機構はこれらの報告が参照され, 金属粉末の製造法においても同様の考え方がされている。

遠心噴霧法は, どのような粉末製造条件においても単一の機構で液体金属が飛散するのではなく, 液体粒子の生成機構により次の 3 種類に分類される¹⁸⁾²⁵⁾²⁹⁾³²⁾。(I) Direct Drop Formation (DDF), (II) Ligament Disintegration (LD), (III) Film Disintegration (FD)。これらの噴霧機構は溶解条件, 液体金属の物性値により移り変わる。次に, PREP 法による Ti-6Al-4V 粉末の製造についての筆者らの検討結果を例にしてこれらの機構を順に説明する。

3-1 DDF

溶解した液体金属が回転電極の遠心力により周囲に流れる。しだいに縁に液体金属が集中して円環状となり, これが一定間隔で張り出し, 突起が形成 (Taylor instability³³⁾による)される。このとき, 液体金属に作用する遠心力 (F_c)と表面張力 (F_s)の釣合いにより³⁴⁾一定の粒径の小滴が形成される。2力の釣合いにより決定される粒子 (一次粒子とする)の直後に, 突起のネック部から生成される小粒径の粒子 (二次粒子)が必ず 1 個形成される (図 3(a))。したがって, DDF により粉末粒子が形成される場合には, 図 4 に示すように完全に二つのピークに分離した粒度分布 (Bimodal particle size distribution³⁵⁾)を示す。

生成する一次粒子の径を d (m), 液体金属の密度を ρ (kg·m⁻³), 電極径を D (m), 電極の角速度を ω (rad·s⁻¹)とすると, 遠心力で形成された突起の部分に作用する遠心力は, $F_c = \pi d^3 \rho D \omega^2 / 12$, また表面張力による力は, 液体金属の表面張力を γ とすると, $F_s = \pi d \gamma$

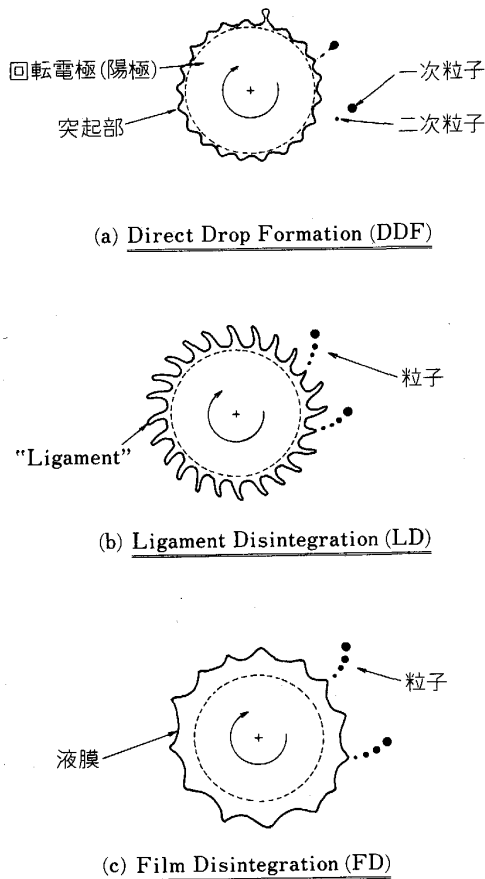


図3 遠心噴霧法の粉末生成機構のモデル

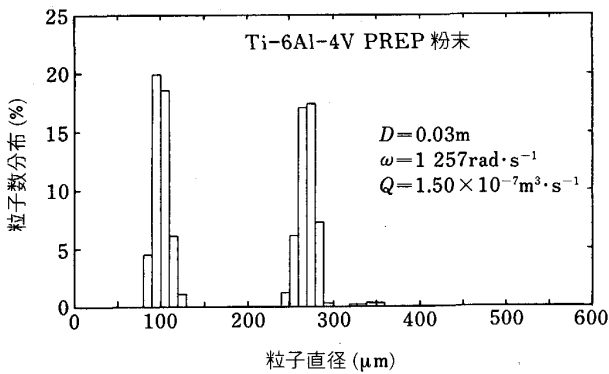


図4 DDF機構において製造したTi-6Al-4V合金粉末の粒度分布

であることから、2力の釣り合い $F_c = F_g$ より比例定数を K として遠心噴霧法で得られる一次粒子径は理論的に次式のように表される。

$$d = \left(\frac{12\gamma}{\rho D} \right)^{0.5} \frac{1}{\omega} = K \left(\frac{\gamma}{\rho D} \right)^{0.5} \frac{1}{\omega} \dots (1)$$

(1)の理論式を基に CHAMPAGNE ら³⁵⁾ は数種の金属粉末を REP 法で製造した結果から、溶解速度 Q ($m \cdot s^{-1}$) の項を導入した実験式

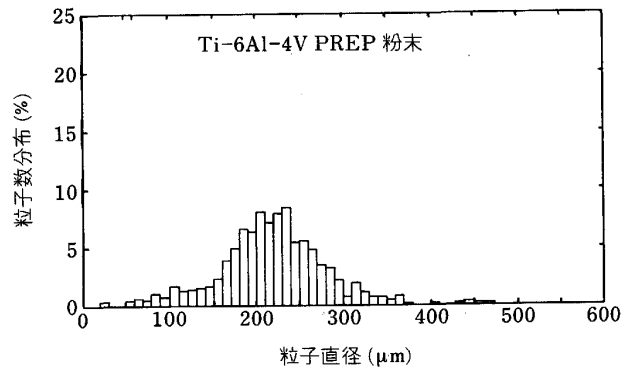


図5 米国で市販されているTi-6Al-4V合金粉末の粒度分布

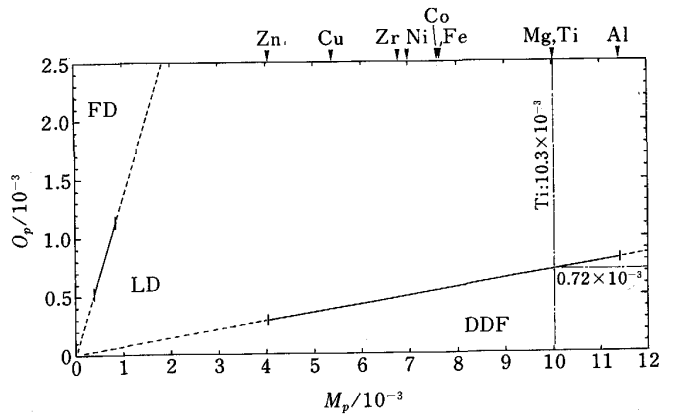


図6 粉末生成機構の移り変わり、破線は実験データ(実線)からの予想

$$d = 4.63 \frac{1}{\omega^{0.98} D^{0.64}} \left(\frac{\gamma}{\rho} \right)^{0.43} Q^{0.12} \dots (2)$$

を得ている。

3.2 LD

DDFの粉末生成条件と比較して、より高溶解速度、高回転速度、小消耗電極径の場合にLDとなる。形成された突起が電極から分離する前に長く糸を引くように半径方向へ伸びる³⁶⁾。この形成されたLigamentがそれ自身の不安定さと雰囲気との影響により数個の粒子に分断される(図3(b))。すなわち、LDは溶体金属の粒子への分断という点で、現象的にはDDFと異なっていると言える。同一の粉末製造条件で溶解速度のみを増加すると徐々にDDFからLDに移り変わる。このときDDFより幾分粒径が大きく、粒度分布がブロードな粉末が得られる³⁵⁾ようになり、最終的には一次粒子と二次粒子の明確な区別はできなくなる。図5にLDの条件下(3.4節参照)で粉末を製造していると考えられる、米国で市販されているTi-6Al-4V粉末の粒度分布³⁷⁾を示す。LDは現象が極めて複雑なため、粉末粒子径の

理論的な取扱いはなされておらず、一般的な液体の遠心噴霧法での Ligament の間隔についての定式化³⁶⁾と実験式についての検討²⁹⁾が行われているだけである。

3.3 FD

粉末製造条件が LD よりさらに過度になった場合であり、図 3(c) に示すように液体金属が突起を作るより速く電極の溶解面からあふれ出すため、液体金属がフィルム状に拡がりこれが分断、表面張力により凝集し小滴となる。したがって、この機構でも一次と二次粒子の区別は全く無意味となり、粒度分布は一般のガス噴霧法と大差ない。しかし、後に述べるように、FD 機構による粉末製造を実現するには極めて大きな溶解速度が必要となる。

以上の 3 種の機構は全く異なるが、これらの機構の区別を考慮せずに次式のような d の関係式を次元解析により導出している³¹⁾。

$$d = K\omega^{-0.6} \rho^{-0.5} D^{-0.3} \gamma^{0.1} \nu^{0.2} Q^{0.2} \dots\dots\dots (3)$$

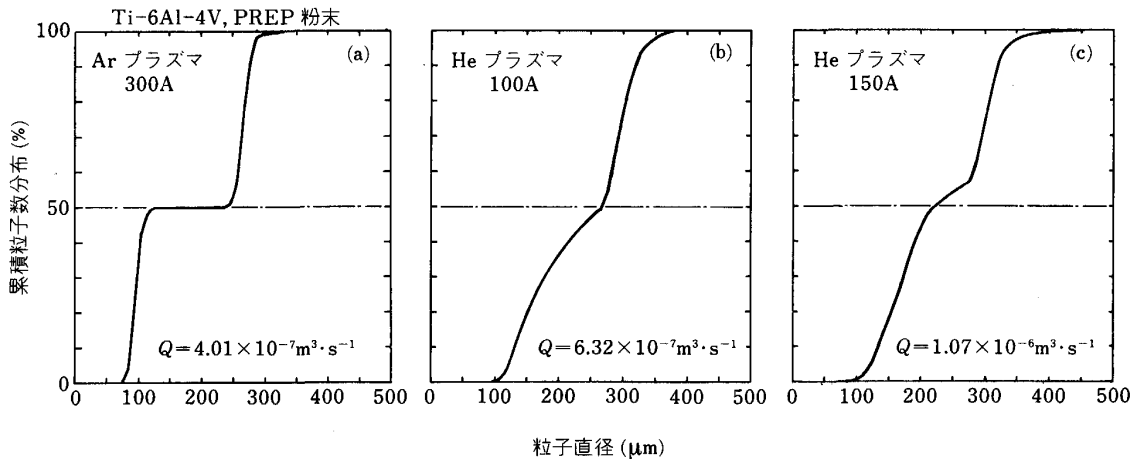
K は定数、 ν は動粘性係数である。

3.4 噴霧機構の移り変わり

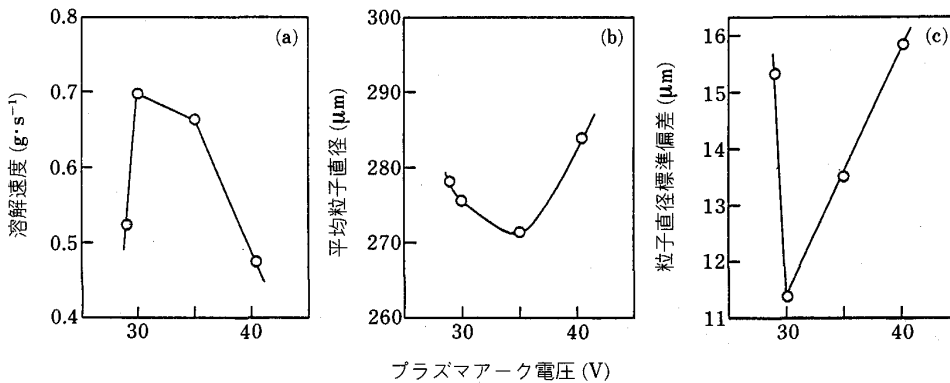
HINZE ら²⁹⁾ は回転カップにおける液体の噴霧で LD から FD への移行について検討し、次式の関係から次元解析を行った。

$$g\left(\frac{\rho Q^2}{\gamma D^3}, \frac{\rho \omega^2 D^3}{\gamma}, \frac{\eta^2}{\rho \gamma D}, \psi_0\right) = 0 \dots\dots\dots (4)$$

上式において、 ψ_0 は回転カップの周囲と回転軸とのなす角度（ここでは省いて考える）である。種々の液体を用いた実験から、彼らは LD→FD の移行において満足される実験式を提案した。この実験式を用いて CHAMPAGNE ら³²⁾ は Fe, Al, Cu, Zn, 鋼の粉末を REP 法で製造し、溶解条件と用いた金属の物性値から DDF→LD の移行において満足される式を求めた。この 2 式を溶解条件および液体金属の物性値のパラメーターとに分けて考える。単位はすべて既述の SI 単位系を用いるとして、溶解条件のパラメーターを $M_p = \gamma^{0.88}/\eta^{0.17}\rho^{0.71}$ 、液体金属のパラメーターを $O_p = Q\omega^{0.60}/D^{0.68}$ とおくと、機構間の移り変わりは、



(a) Ar プラズマ, 300A, $Q = 4.01 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
 (b) He プラズマ, 100A, $Q = 6.32 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
 (c) He プラズマ, 150A, $Q = 1.07 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
 図 7 溶解速度, Q , の増加による粒度分布の変化



(a) 溶解速度 (b) 一次粒子の平均粒径 (c) 標準偏差
 図 8 プラズマアーク電圧の効果

$$\text{DDF} \rightarrow \text{LD} : O_p = 0.07 M_p \dots\dots\dots (5)$$

$$\text{LD} \rightarrow \text{FD} : O_p = 1.33 M_p \dots\dots\dots (6)$$

を満足する. この関係を図 6 に種々の純金属の M_p の値とともに示す. 本報告で取り扱う Ti は上式では $M_p = 1.03 \times 10^{-2}$ となり, 他の金属の場合より比較的高い O_p まで DDF 機構が保たれる.

そこで, Ti-6Al-4V 合金を用いて $\omega = 1\,257 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$ (200 s^{-1}), $D = 0.03 \text{ m}$ の条件で Q のみ変化させた時の個数基準の粒度分布を図 7 に示す. 溶解速度は Ar プラズマの 300 A^{37} , He プラズマの $100, 150 \text{ A}^{38}$ の順に大きくなる. 同図より, Ar プラズマの場合は DDF であるが, He プラズマでは Q の増加に伴い粒度分布がしだいにブロードになりかつ一次粒子と二次粒子の個数比の値が 1 からずれて二次粒子の数が増加することから, 徐々に LD に移行していくのが認められる. すなわち, $Q = 1.07 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ において, 曲線の折れ曲がり率が 50% を超していることから粉末生成機構は DDF ではなく一部分 LD であると考えられる. この条件では $O_p = 8.44 \times 10^{-4}$ であり, 図 6 の LD の領域に入る. 筆者らの詳細な粒度分布の測定においても粉末生成機構の移り変わりについて彼らと同様の結果が得られた. 以上より, 溶解速度 Q のコントロールは一般的な遠心噴霧法において最も重要な点である. Q の制御により均一粒径の粉末からガス噴霧法に匹敵する粒度分布までの特定の粒度分布を有する粉末を任意に製造するこ

とができる. この Q と粒度分布, たとえば標準偏差との関連を明らかにすることがこれからの課題であろう.

3.5 溶解条件と粒度分布との関係

粉末製造に重要なパラメーターは前節に示したように Q であるが, (2) 式はアーク放電を熱源とする REP 法での実験結果による. しかし, Ti 合金粉末の製造にはプラズマアークを利用する場合はほとんどであり, 筆者らは PREP 法による粉末製造ではプラズマの発生条件が粒度分布に影響を与えることを示した³⁷⁾. プラズマアーク電流の変化は Q に直接影響し, Q の増加により粒径も増大する. しかし, 他の溶解条件 (プラズマアーク

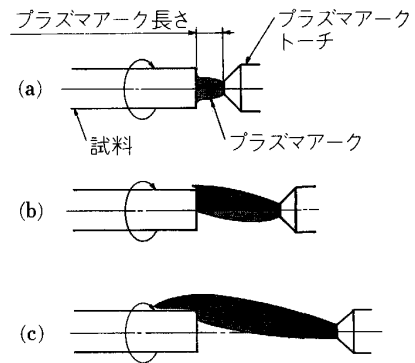
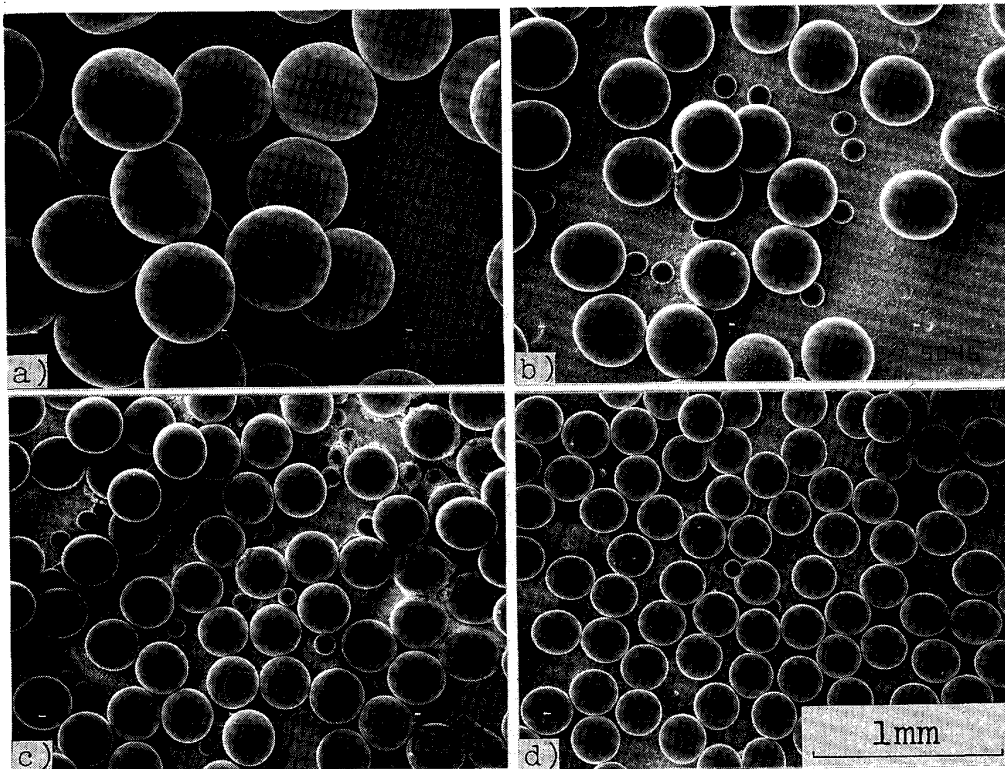


図 9 プラズマアーク電圧の増加に伴うプラズマアーク形状の変化, 電圧の増加により (a) から (c) へ変化する



a) 100 s^{-1} b) 150 s^{-1} c) 200 s^{-1} d) 250 s^{-1}

写真 1 種々の角速度で製造した Ti-6Al-4V 合金粉末の外観

ク電圧, トーチのノズル径, プラズマガスの流量) により粒度分布 (平均粒径, 標準偏差) は大きく変動し, 良好な粒度分布を得る最適条件が存在する. これは, 溶解する電極端面の溶解状況が変化するためと思われる. 図 8 にプラズマアーク電圧の効果を, 図 9 にプラズマアークの形状の概略を示す. 図 9(a) はプラズマアーク電圧が低く, (b), (c) と順次高くなっている. (b) は電圧 30~35 V の場合で, 最も効率的に電極を加熱し, 溶解速度は大きく, 粒度のそろった小さな粒径の粉末が得られる (図 8). この条件において電極の溶解端面はわずかに凹面状となる. したがって, PREP 法では, 前節の Q のコントロールに加えて, プラズマアーク電圧の変動は粒度に影響を及ぼすため常に一定の値に保持することが必要となる.

4. 種々の Ti 合金粉末の回転電極法による製造

Ti 合金の回転電極法によって製造した粉末は回転電極法の特徴である清浄な球形粉末であり, また, 他の粉末製造法では実現困難な数百 μm の大粒径球形粉末 (人工骨やフィルター用として) の製造が可能である.

Ti-6Al-4V 合金を用いて, 回転電極法による粉末製造について述べてきたが, 写真 1 に種々の電極の回転速度で製造した PREP 粉末の外観³⁷⁾を示す. 筆者らが使用した装置のチャンバー径は 1.7 m であるため, Ar 雰囲気中で製造した 0.5 mm を超える粉末には凝固完了までにチャンパー壁に衝突することによる大きな変形が認められる. これは熱伝達係数の高い He を用いることで改善され, 約 1 mm の粒径の粉末の製造が可能であった. 純 Ti 粉末もほとんど同様の粒径であり, いずれの回転速度においてもマルテンサイト組織であった. 200 s^{-1} の回転速度で製造した平均粒径 271 μm の Ti-6Al-4V 粉末を 1153 K-100 MPa-3.6 ks の条件で HIP 処理した素材 (As-HIP, 微細 ($\alpha+\beta$) 針状組織) と粉末製造に用いた電極 (鍛造材, ($\alpha+\beta$) 等軸晶) から試験片を作製して平面曲げ疲労試験を行った. その結果を図 10³⁹⁾に示す. 組織の未調整の As-HIP 材が同組成の鍛造材より良好な疲労特性を示す. 実験の本数は少ないものの, 粉末の成形材は鍛造材より劣るといふ今までの報告⁷⁾と異なり, 試作した HIP 材は静的機械的性質は言うに及ばず明らかに鍛造材と同等以上の動的機械的性質を示す. 他の Ti 合金粉末の製造は PER 法を用いた Ti-5Al⁴⁰⁾, Ti-6Al-4V⁴¹⁾ および PREP 法による Ti-6Al-4V⁴²⁾, 金属間化合物の TiNi⁴³⁾, FeTi⁴⁴⁾, TiAl⁴⁵⁾ が検討されている. 写真 2 に金属間化合物粉末の外観を示す.

TiAl は現在最も注目されている金属間化合物の一つであり, 構造用材料として多種多様な検討が行われているが, 最大の問題点は常温延性が乏しい (最大でも 2~3%) ための加工性の悪さである. 粉末冶金法はこの問

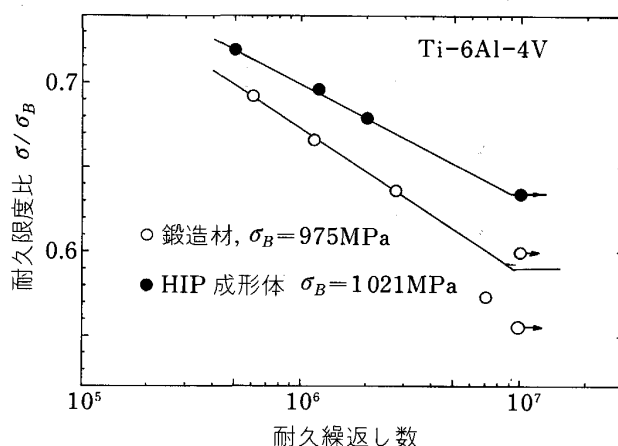


図 10 PREP 法により製造した Ti-6Al-4V 合金粉末焼結体の疲労試験結果

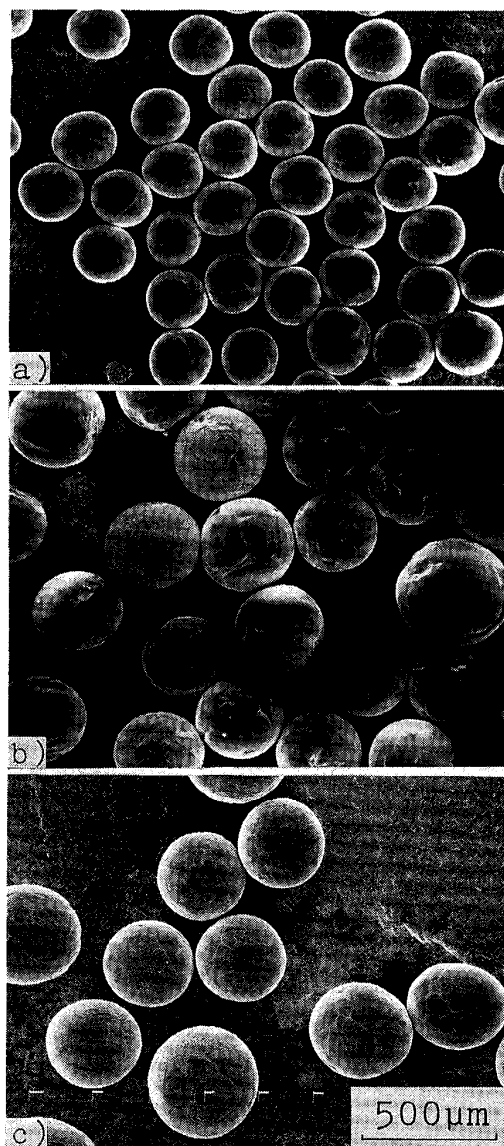
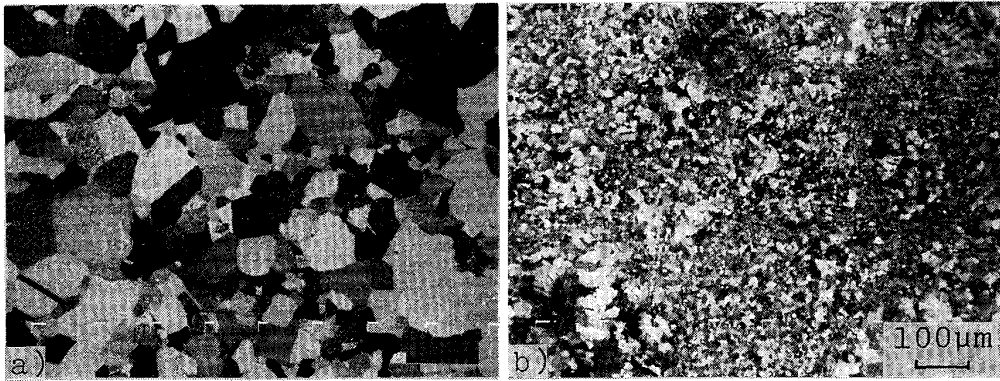


写真 2 PREP 法で製造した TiNi a), FeTi b), TiAl c), 粉末の外観



a) PREP 粉末焼結体 b) ボールミル処理を施した PREP 粉末の焼結体
写真 3 TiAl 粉末焼結体の組織

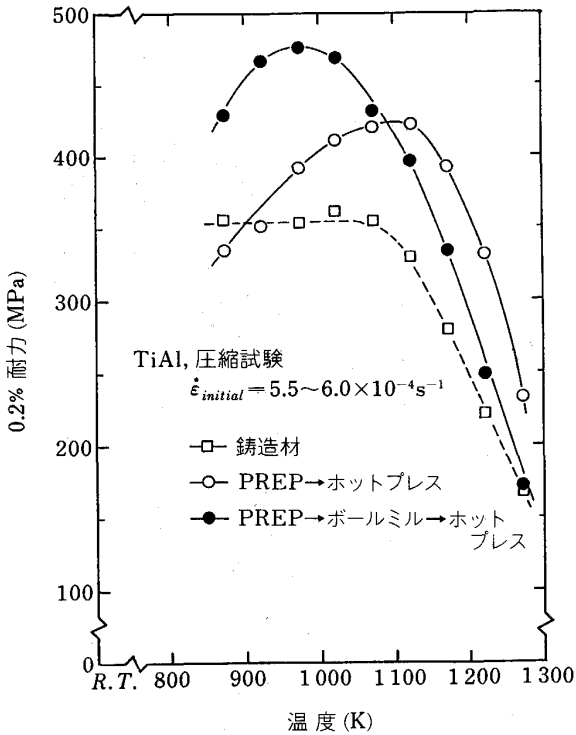


図 11 PREP 法により製造した TiAl 粉末焼結体および同組成の铸造材の 0.2% 耐力の温度依存性

題点を解決する有効な方法である。粉末冶金法による構造用材料の製造に最も重要な点は過酷な使用に耐える高密度の焼結体を製造することである。TiAl は 1473~1573 K 程度で HIP 処理されているようであるが、このような高温では焼結体組織の粗大化が著しく、微細組織を有するという粉末冶金の特徴を活かすことができない。そこで、製造した PREP 粉末 (写真 2a) をボールミル処理 (予ひずみを与える) した後にホットプレスしたところ、1223 K-200 MPa-10.8 ks の条件で 99.3% の相対密度で平均結晶粒径 15 μm を有する焼結体を得

られた。これに対して、無加工の粉末は結晶粒の粗大化する 1323 K 以上でなければ 99% 以上の高相対密度の焼結体は得られなかった。予ひずみの有無による焼結体の組織の相違を写真 3 に示す。この 2 種の焼結体およびこれらと同組成の铸造材の 0.2% 耐力の温度依存性について検討した (図 11⁴⁵)。同図より、予ひずみを与えた粉末の焼結体は結晶粒微細化の効果により、他より低い温度で高いピーク応力を示し、かつ 1273 K 程度では無加工の PREP 粉末を用いた焼結体よりも低応力である。またどちらの焼結体も明瞭な正の温度依存性を示し、同組成の铸造材より高い 0.2% 耐力を有する。

粉末冶金法による TiNi は今まであまり良好な形状記憶特性を示していないと聞く。しかし、PREP 法で製造した粉末を用いた焼結体は良好な特性を示した⁴⁶⁾。これは、清浄な粉末が得られるという PREP 法の特徴を端的に示しており、おそらく粉末冶金的手法による初めての例であろう。

5. おわりに

以上、回転電極法を中心に Ti 合金粉末の製造について述べてきたが、今後、Ti 合金の使用、特に、金属間化合物のように高濃度の合金材料 (铸造ままでは偏析が著しい) や難加工材の使用が増加するにつれて、粉末冶金法の必要性が高まってくるのであろう。

Ti 合金の高性能焼結体の製造を考えた場合、緻密化には加圧焼結法、特に HIP 法が用いられる。複雑形状になればなるほど、HIP 前の粉末充填容器の設計が複雑となる。HIP 後の焼結体と所望の形状との相違が問題であることより、初期充填密度の増加が望まれる。ここで、用いる粉末が回転電極法による球形かつ均一粒径であれば、全体の充填密度も高くなり、かつ充填した容器の内部の局所的な充填密度の相違も小さくなる。また充填に際して、容器に振動を加える操作がよく行われるが、粒径の異なった粒子が混在している粉末の場合は、

小粒径粒子が容器底へ流動する懸念がある。均一粒径の場合はこのような懸念もなくなる。その結果、HIP 時の粉末粒子の変形による焼結体の収縮の均一性が向上するため HIP 後の焼結体形状の予想シミュレーションはより正確となる。

回転電極法で製造した粉末はコスト高、小粒径の粉末が得にくいという欠点はあるが、その反面、以上で述べてきた長所、とりわけ、現在の粉末製造方法の中で最も清浄な粉末が得られるという特徴を持つ。そして、その最大の長所ゆえに、当面は本方法による Ti 合金粉末の製造が主流をなすと思われる。

文 献

- 1) 塚原靖夫, 相原 勝: 金属, **59** (1989) 5, p. 39
- 2) J. WADSWORTH and F. H. FROES: J. Met., **41** (1989) 5, p. 12
- 3) 金属チタンとその応用(草道英武, 村上陽太郎, 木村啓造, 和泉 修編) (1983) [日刊工業新聞社]
- 4) 立石哲也: 金属, **59** (1989) 1, p. 33
- 5) たとえば, Titanium Net Shape Technology, ed. by F. H. FROES and D. EYLON (1984) [AIME]
- 6) F. H. FROES and J. R. PICKENS: J. Met., **36** (1984) 1, p. 14
- 7) 菅野幹宏, 鈴木 寿: 金属, **52** (1982) 3, p. 50
- 8) 杉本春彦, 飴山 恵, 稲葉輝彦, 時実正治: 日本金属学会誌, **53** (1989), p. 628
- 9) 江崎宏樹, 杉本晴彦, 飴山 恵, 時実正治: 粉体および粉末冶金, **36** (1989), p. 693
- 10) 萩原益夫, 河部義邦: 鉄と鋼, **75** (1989), p. 221
- 11) F. H. FROES, D. EYRON, G. E. EICHELMAN and H. M. BURTE: J. Met., **32** (1980) 2, p. 47
- 12) F. H. FROES and R. G. ROWE: Rapid Solidified Alloys and Their Mechanical and Magnetic Properties, ed. by B. C. GIESSEN, D. E. POLK and A. I. TAUB (1986), p. 309 [Materials Research Society]
- 13) S. M. L. SASTRY, T. C. PENG, P. J. MESCHTER and J. E. O' NEAL: J. Met., **35** (1983) 8, p. 21
- 14) H. JONES, A. JOSHI, R. G. ROWE and F. H. FROES: The Int. J. Powder Metall., **23** (1987), p. 13
- 15) C. F. YOLTON and J. H. MOLL: Rapidly Solidified Materials, ed. by P. W. LEE and R. S. CARBONARA (1986), p. 97 [ASM]
- 16) P. R. SMITH, F. H. FROES, C. E. YOLTON and J. H. MOLL: Proc. Structural Metals Rapid Solidification, ed. by F. H. FROES and S. J. SARGE (1987), p. 261 [ASM International]
- 17) C. E. HOLCOMBE and T. R. SERANDOS: Metall. Trans. B, **14** (1983), p. 497
- 18) P. R. ROBERTS and P. LOWENSTEIN: Powder Metallurgy of Titanium Alloys, ed. by F. H. FROES and J. E. SMUGERESKY (1980), p. 21 [AIME]
- 19) D. G. KONITZER, K. W. WALTERS, E. L. HEISER and H. L. FRASER: Metall. Trans. B, **15** (1984), p. 149
- 20) T. C. PENG, S. M. L. SASTRY and J. E. O' NEAL: Metall. Trans. A, **16** (1985), p. 1897
- 21) R. E. PEEBLES and C. A. KELTO: 文献 18), p. 47
- 22) H. STEPHAN and J. K. FISCHHOF: Modern Developments in Powder Metallurgy, **9** (1977), p. 183
- 23) J. W. SEARS, J. P. A. LOFVANDER, R. WHEELER, D. J. MILLER, S. A. COURT and H. L. FRASER: 文献 16), p. 223
- 24) 加藤哲男, 草加勝司, 洞田 亮: 粉体および粉末冶金, **35** (1988), p. 55
- 25) D. J. HODKIN, P. W. SUTCLIFFE, P. G. MARDON and L. E. RUSSEL: Powder Metall., **16** (1973), p. 277
- 26) J. DEVILLARD and J-P. HERTMANN: 文献 18), p. 59
- 27) J. WILLBRAND, W. JABLONSKI and H. GREWE: Horizons of P/M Part I, ed. by W. A. KAYSSER and W. J. HUPPMANN (1986), p. 71 [Verlag Schmid]
- 28) Y. KITO, T. SAKUTA, T. MIZUNO and T. MORITA: Int. J. Powder Metall., **25** (1989), p. 13
- 29) J. O. HINZE and H. MILBORN: J. Appl. Mech., **17** (1950), p. 145
- 30) R. P. FRASER, N. DOMBROWSKI and J. H. ROUTLEY: Chem. Eng. Sci., **18** (1963), p. 323
- 31) J. J. FRIEDMAN, F. A. GLUCKERT and W. R. MARSHALL, Jr.: Chem. Eng. Progr., **48** (1952), p. 181
- 32) B. CHAMPAGNE and R. ANGERS: Powder Metall. Int., **16** (1984), p. 125
- 33) G. I. TAYLOR: Proc. Soc. A, **201** (1950), p. 192
- 34) A. MURASZEW: Engineering, **166** (1948), p. 316
- 35) B. CHAMPAGNE and R. ANGERS: Int. J. Powder Metall. & Powder Technol., **16** (1980), p. 359
- 36) P. EISENKLAM: Chem. Eng. Sci., **19** (1964), p. 693
- 37) 磯西和夫, 小林昌彦, 時実正治: 鉄と鋼, **75** (1989), p. 1913
- 38) 磯西和夫, 小林昌彦, 時実正治: 未発表
- 39) 磯西和夫, 小林昌彦, 時実正治: 未発表
- 40) M. ZDUJIC, V. PETROVIC and D. USKKOVIC: 文献 27), p. 61
- 41) 金岡淳二, 佐藤義智, 末光利久, 赤松勝也, 村上陽太郎, 亀井 清: 日本金属学会講演概要集, **10** (1984), p. 520
- 42) 白井博章, 金井 章, 山内 哲, 宮井益夫: 材料とプロセス, **1** (1988), p. 394
- 43) 江崎宏樹, 磯西和夫, 飴山 恵, 時実正治: 日本金属学会講演概要集, **13** (1987), p. 350
- 44) 磯西和夫, 貴戸信治, 小林昌彦, 飴山 恵, 時実正治: 鉄と鋼, **73** (1987), S1483
- 45) 磯西和夫, 貴戸信治, 時実正治: 鉄と鋼, **76** (1990), p. 375
- 46) K. KATO, T. KOYARI, S. MIURA, K. ISONISHI and M. TOKIZANE: Sci. Metall., 印刷中