

減圧した大気による純チタンの高温酸化挙動

論 文

草開 清志*・杉原 俊英*²・大岡 耕之*Oxidation Behavior of Pure Titanium at High Temperatures
in Air at Reduced Pressures

Kiyoshi KUSABIRAKI, Toshihide SUGIHARA and Takayuki OOKA

Synopsis:

The oxidation behavior of pure titanium at 1000–1400 K has been studied in air at 67–2670 Pa using metallographic and electron probe microanalysis techniques.

Oxidation scales formed at temperatures less than 1200 K (67 Pa) and 1300 K (267 and 2670 Pa) and more than them consisted of periodic multilayers and a single layer of rutile parallel to the reaction interface, respectively.

The growth kinetics of periodic multilayers of scale and the permeation depth oxygen in titanium were obeyed parabolic rate laws. The apparent activation energies for them were estimated to be 248–263 kJ/mol and 156–183 kJ/mol, respectively. The rate determining diffusion elements for them were discussed.

Key words: oxidation; titanium; rutile; multilayered scale; scale; high temperature; kinetics.

1. 緒 言

金属チタンおよびチタン合金は軽量で強力であり、特に比強度が大で耐食性に富み、非磁性で比較的高温での性質が優れている特徴がある。このため、化学装置、宇宙機器、航空機、船舶、車両、電気機器、医療器、復水器、熱交換器、海水淡水化装置等に多用されている。しかし、チタンは本質的に化学的に極めて活性な金属であることから、高温での耐酸化性に関しては多くの問題を残している。

チタンの高温材料への適用に関連して、過去 35 年間にわたって、その物理的、機械的性質の研究¹⁾と共に耐高温酸化特性に関する研究が行われてきた。これまでのこの種の研究では、酸化条件は多岐にわたるものの、(1)酸化速度は全重量変化から評価している場合がほとんどで、酸素固溶限の大きい Ti 中への O の溶解と酸化物スケールの生成が必ずしも明瞭に分離されていなかった^{2)–5)}。さらに、(2)チタン表面に生成するスケールが酸化条件によっては反応界面に平行な周期的多層を形成し、特異な形態を示す場合のあることが報告されてきた。(2)について最初に報告したのは JENKINS⁶⁾

であり、その後、同様の現象が KOFSTAD や BERTRAND を初めとする幾人かの研究者によって確認された。O₂ によるチタン、チタン合金および TiN¹¹⁾¹²⁾ の高温酸化に関する報告はその好例である。しかしながら、チタンおよびチタン合金上に生成する酸化スケールは必ずしも周期的多層構造を形成するとは限らずに、酸化条件によっては単層ないしは内・外層の 2 層のみから成る場合も多い²⁾³⁾¹³⁾¹⁴⁾。そして形態上のこの奇妙な現象の生因はもろんのこと、生成条件さえも十分な解明がなされていないのが現状である。

本研究ではチタンの高温酸化を基礎的に解明する立場から、減圧した空气中で純チタンを高温酸化した際の挙動を酸化スケールの形成速度と酸素のチタン中への固溶速度の観点から、速度論的に解析することにした。さらに、生成したスケールの金属組織学的な特徴と雰囲気、酸化温度、時間の関係を詳しく調査し、純チタンの酸化機構について解明を図った。詳細を以下に報告する。

2. 実験方法

供試材の化学組成を Table 1 に示す。素材は厚さ 3.3 mm の熱延板である。これを真空中、1323 K で 1.2 ks

平成 3 年 4 月 8 日受付 (Received Apr. 8, 1991)

* 富山大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Toyama University, 3190 Gofuku Toyama 930)

*² 富山大学大学院 (現:三菱電機(株)) (Graduate School, Toyama University, Now Mitsubishi Electric Corp.)

Table 1. Chemical composition of specimen (mass%).

H	O	N	Fe	C	Ti
0.0012	0.058	0.0052	0.021	0.003	Bal.

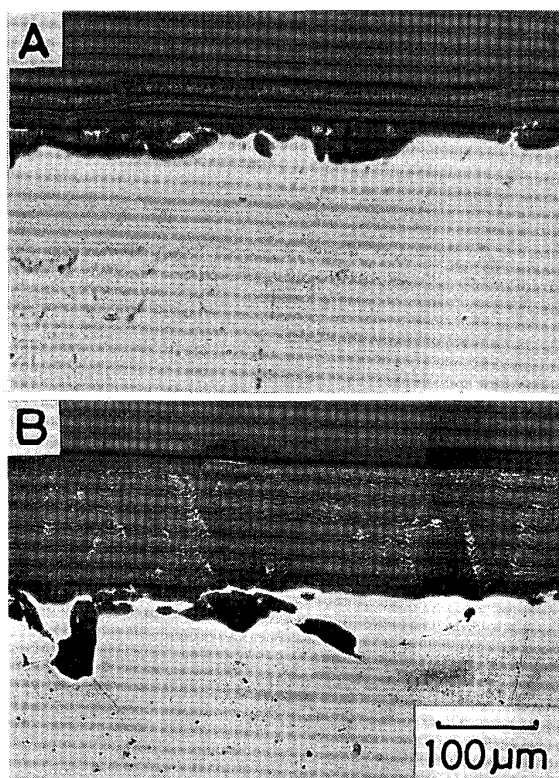
加熱して結晶粒径を約 $800 \mu\text{m}$ に調整した後、 $3 \times 10 \times 10 \text{ mm}^3$ の大きさに切断した。その後、エメリー紙およびバフ研磨で鏡面に仕上げ、アセトンで脱脂、洗浄して実験に供した。酸化実験は主に 67, 267, 2670 Pa に減圧した空气中、1000-1400 K で 3.6-72 ks の条件で実施した。使用した実験装置は使用しないガス洗浄系を除いて、これまで使用した装置¹⁵⁾と同じである。得られた試料の表面および断面を光学顕微鏡、EPMA を用いて観察し、生成したスケールの厚さを測定した。また、EPMA の他に X 線回折によっても、スケールの組成分析を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 スケールの形態

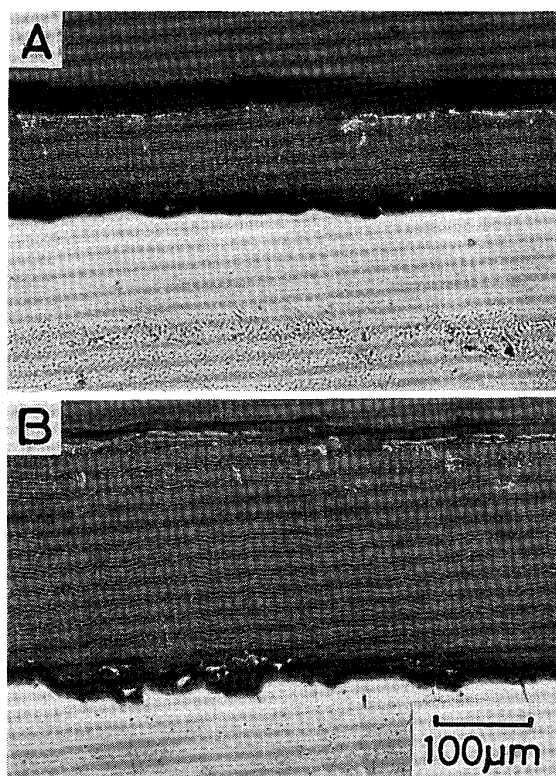
純チタンをそれぞれ 67, 267 および 2670 Pa の空气中、1200 K で 18 および 72 ks 酸化した際の試料断面の光顕組織を Photo. 1, 2 および 3 に示す。67 Pa の空气中で酸化した場合、スケールは単一層ではなく、Photo. 1 のように複数の層からなる周期的多層構造を形成した。この多層構造は酸化物の比較的密な層と空隙の多い層から成っており、ほぼ一定間隔の周期的な繰返しから構成されていた。酸化時間の経過に伴って、全スケール厚さならびに層数が漸次増加する傾向があった。スケール/チタン境界より内側のチタン内部にはいくつかの大きな空洞が認められた。純 Ti は 1155 K 以上では β -Ti に変態するが、高温酸化により β -Ti 中に O が固溶することにより、純 Ti の変態点以上でも α -Ti が安定化したことを示す領域が認められた。 β -Ti の O の固溶量は α -Ti のそれに比べて本研究の温度域ではかなり小さい (1200 K; α -Ti で 33 at% O, β -Ti で ~ 1 at% O) ことから、今後、試料冷却時に $\beta \rightarrow \alpha$ -Ti 変態の無い組織の厚さをもって、酸素浸透深さと呼ぶことにする。酸素浸透深さも酸化時間の経過に伴って、漸次厚くなる傾向が認められた。

267 Pa の空气中で酸化した場合、Photo. 2 に示すようにスケールは 67 Pa の場合と同様に周期的多層構造を示し、酸化時間の経過に伴って、全体の厚さならびに層数が増加した。酸素分圧が高いために、この傾向は Photo. 1 に比べてより顕著であった。酸素浸透深さに



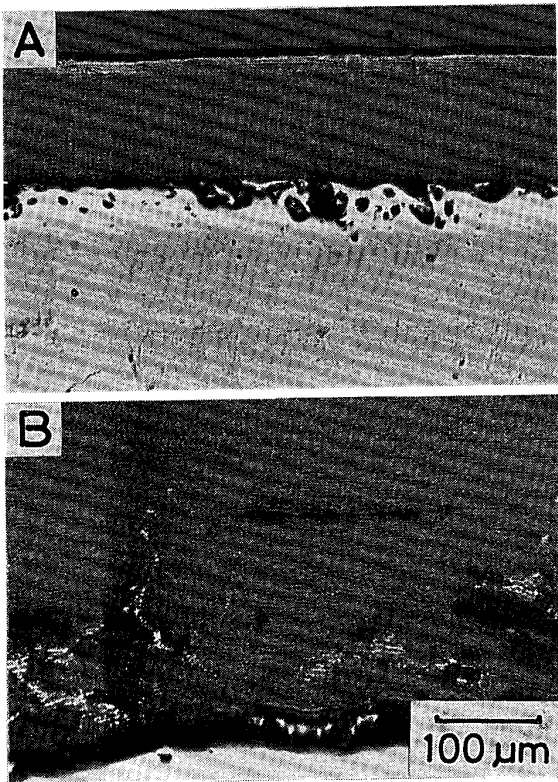
A: 18 ks B: 72 ks

Photo. 1. Cross sections of titanium oxidized at 1200 K in air at 67 Pa.



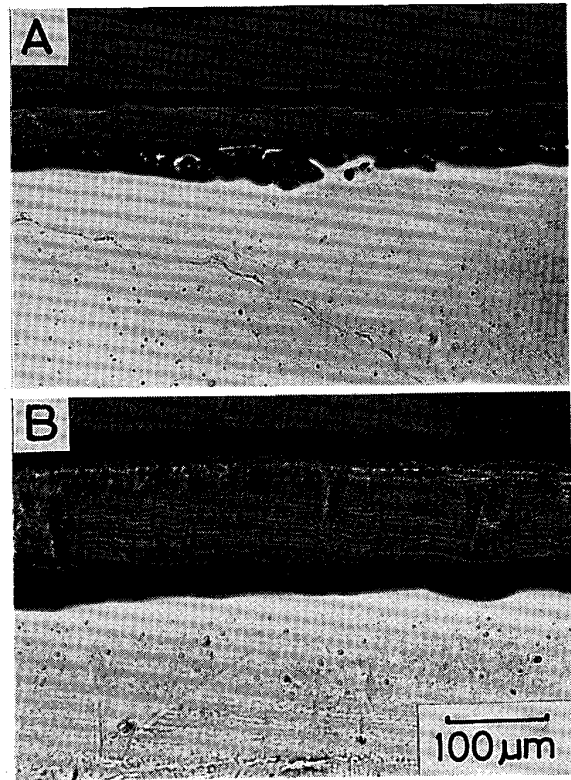
A: 18 ks B: 72 ks

Photo. 2. Cross sections of titanium oxidized at 1200 K in air 267 Pa.



A:18 ks B:72 ks

Photo. 3. Cross sections of titanium oxidized at 1200 K in air 2670 Pa.



A:1100 K B:1200 K

Photo. 4. Cross sections of titanium oxidized for 36 ks in air at 67 Pa.

についても同様の傾向が認められた。

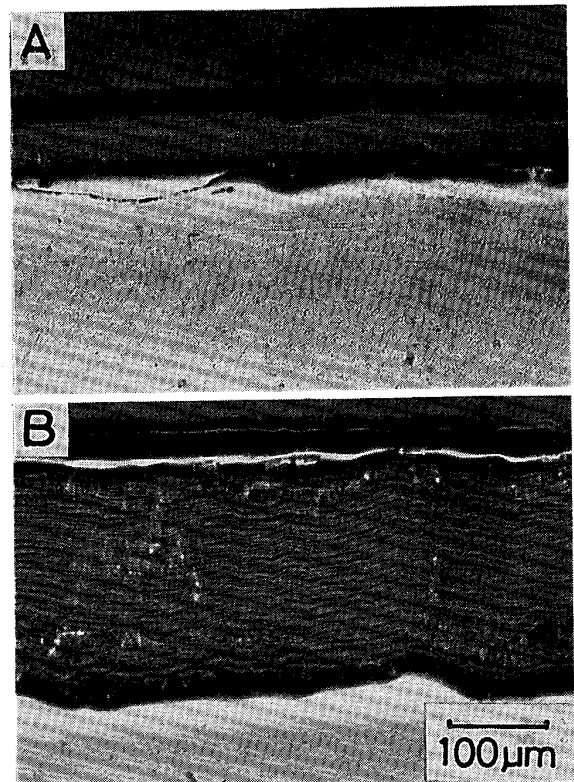
2670 Pa の空气中で酸化した場合，Photo. 3 に示すように 67 および 267 Pa の酸化で認められた傾向は一段と顕著になっていた。

Photo. 4 は 67 Pa の空气中，それぞれ 1100(A) および 1200 K(B) で 36 ks 酸化した際の試料の断面を示したもので，温度の影響を比較したものである。酸化温度が高いほど，全スケール厚さおよび酸素浸透深さは厚くなり，多層構造を取るスケールの層数は増加する傾向が認められた。

Photo. 5 および 6 は同様に 267 および 2670 Pa の空气中，それぞれ 1100(A) および 1300 K(B)，36 ks で酸化した際の結果を示したものである。雰囲気圧力が 267 および 2670 Pa と高い場合においても，酸化温度の影響は類似しており，酸化温度が高いほどスケール厚さ，層数ならびに酸素浸透深さは増加する傾向が認められた。

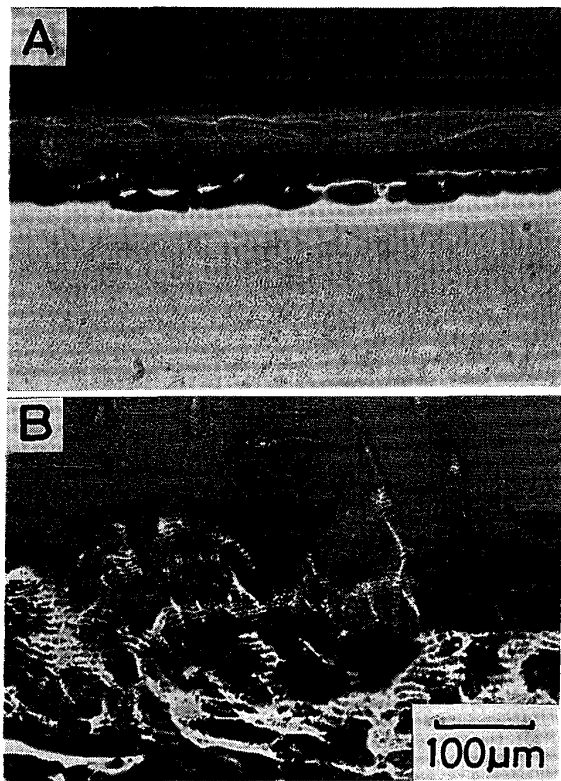
ただし，67 Pa では 1300 K 以上，また 267 および 2670 Pa では 1400 K 以上ではスケールは周期的多層構造を示すことはなく，緻密な単一層を形成した。

生成したスケールの組成を調査するため，スケールを未酸化のチタン試料から剝離し，粉末法による X 線回



A:1100 K B:1300 K

Photo. 5. Cross sections of titanium oxidized for 36 ks in air at 267 Pa.



A: 1100 K B: 1300 K

Photo. 6. Cross sections of titanium oxidized for 36 ks in air at 2670 Pa.

折を行った。その結果、スケールはすべて TiO_2 (ルチル; 正方晶)[†] 単相から構成されている結果を得た。酸化条件によっては TiO_2 以外に Ti_2O_3 (三方晶), TiO (六方晶) 等が生成すると指摘する報告¹⁶⁾もあるが、本研究の条件下ではこれまでの多くの研究⁸⁾⁹⁾¹⁴⁾と同様に TiO_2 以外の酸化物は検出されなかった。

酸化した試料の EPMA による 2 次電子像の特性 X 線による線分析を行った結果を Photo. 7 および 8 に示す。Photo. 7 は 267 Pa, 1100 K で 18 ks 酸化した試料断面の分析結果である。左端は未酸化の Ti であり、中央の縞状組織がスケールである。両者の境界部には試料を高温から冷却する過程で発生したき裂がある。スケールの多層構造は試料表面にほぼ平行な微細な酸化物粒子層から成り、ほぼ等間隔で並んでいる。各層は約 $1\ \mu\text{m}$ の幅を持ち、層と層の間は粗い酸化物粒子で結合されている。前述の光顕写真と一致する組織である。下部の水平白線部すなわちスケールの厚さ方向を O と Ti について線分析した結果によると、スケールでは酸化物密度の高い領域で両元素共に多く存在することを示してい

[†] ここで得られた TiO_2 (ルチル型構造) は金属過剰型の n 型酸化物であり、正確には $\text{Ti}_{1+x}\text{O}_2$ と記されるべき組成であるが、本報では簡便のため TiO_2 と略記する。

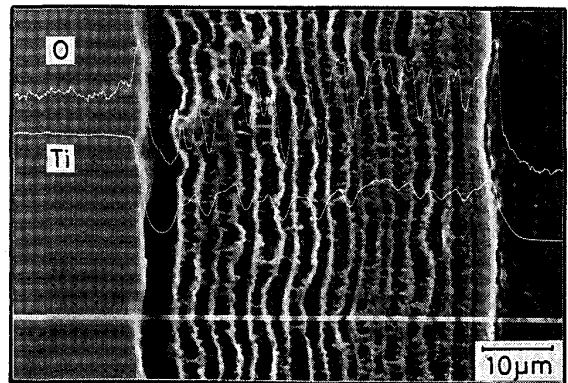


Photo. 7. Concentration profiles of O and Ti across titanium oxidized at 1100 K for 18 ks in air at 267 Pa.

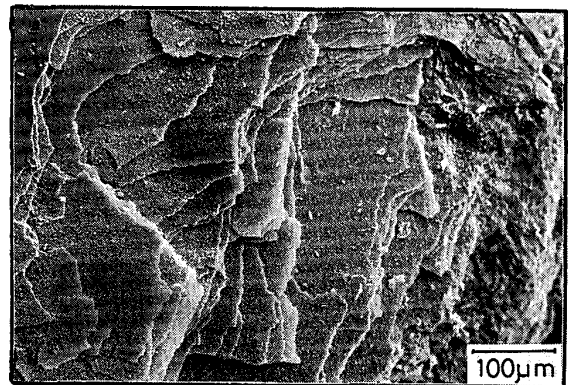


Photo. 8. Reflective electron image obtained by EPMA on the fractured scale of titanium oxidized at 1200 K for 144 ks in air at 2670 Pa.

る。

Photo. 8 は 2670 Pa, 1200 K で 144 ks 酸化した試料のスケール部の破面を外表方向から観察したものである。スケールは薄い板状の酸化物層から成り、これが幾重にも重なった構造であることを示している。各層の間は比較的粗い酸化物粒子で結合されており、結合力は弱いことを示している。

なお、このような周期的多層構造を示すスケールは、高温酸化時に試料を載せているムライト製磁製管より常に試料側に、しかもスケールの外表面が磁製管に接するような形態で生成していることが確認された。

Photo. 9 は高温で酸化し、周期的多層構造を示さない場合のスケールの 1 例を示したものである。これは 67 Pa, 1300 K で 18 ks 酸化した場合の結果で、ほぼ左半分が未酸化の Ti で中央の大きなき裂をはさんで右側がスケールである。スケールは極めて緻密な TiO_2 (ルチル) であることを示している。この場合、スケールは

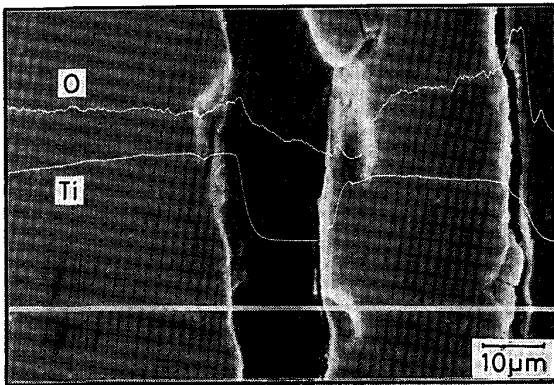


Photo. 9. Concentration profiles of O and Ti across titanium oxidized at 1300 K for 18 ks in air at 67 Pa.

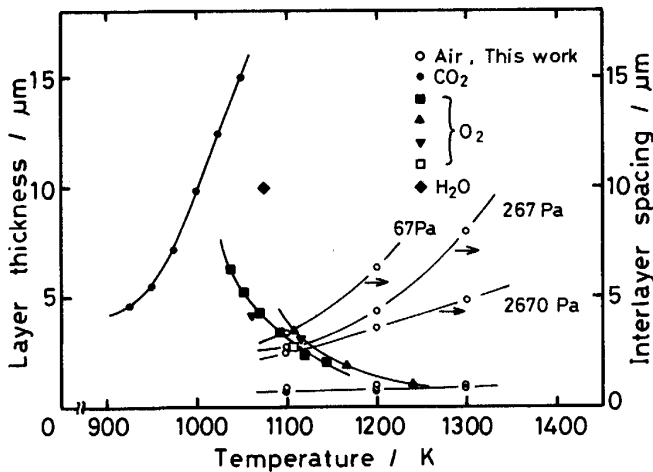


Fig. 1. Relations between layer thickness and interlayer spacing of stratified scale on titanium and oxidation temperature.

常に元の試料表面より試料を載せているムライト製磁製管の位置する側に、磁製管が埋没するような形態で生成している特徴があった。

Fig. 1 はスケールが周期的多層構造を形成した場合の温度と一層当たりの厚みおよび各層間の距離の関係を示したものである。Fig. 1 にはこれまで報告されている⁸⁾多層スケールの一層当たりの厚みと酸化時間の関係も併せて表示した。本研究で得られた一層当たりの厚みは $\sim 1 \mu\text{m}$ で、実験した雰囲気と酸化時間の範囲ではほとんど相違はなかった。いずれも酸化温度の上昇に伴って厚みがわずかに増加した。これは純 O_2 雰囲気では得られている結果とは傾向が逆であり、 CO_2 雰囲気の場合に似ていた。ただし、本研究の場合は厚みが薄く、温度依存性が極めて小さい特徴があった。層間距離は温度の上昇に伴って増加し、雰囲気圧が低いほどこの傾向は大

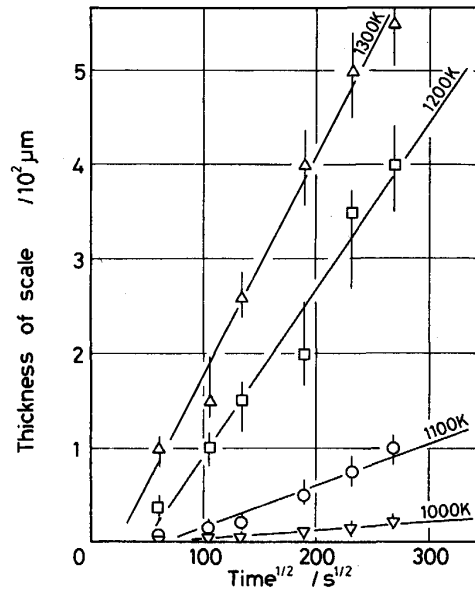


Fig. 2. Effects of temperature on the thickness of scale on titanium oxidized in air at 2670 Pa.

きいことを示した。

3.2 スケールおよび酸素浸透深さの成長速度

Fig. 2 は 2670 Pa の空气中で酸化した際に生成したスケールの厚さと酸化時間の平方根の関係を酸化温度別に示したものである。スケールは高温ほど成長が速く、いずれの温度でもスケール厚さと酸化時間の平方根の間にはほぼ直線関係が成立した。詳細は省略するが、67 および 267 Pa の雰囲気による結果もほぼ同様であった。ただし、スケールが高温で生成し、周期的多層構造を示さない緻密なスケールについては、低温の多層構造のスケールよりも見掛け上小さくなる場合があった。

Fig. 3 は 2670 Pa の空气中で酸化した際に生成した酸素浸透深さと酸化時間の平方根の関係を酸化温度別に示したものである。スケールの場合と同様に、高温ほど酸素浸透深さが厚くなる傾向がある。変態が無く、解析できなかった 1000 K の結果を除いて、いずれの温度でも酸素浸透深さと酸化時間の平方根の間には、ほぼ直線関係が成立した。他の雰囲気についてもほぼ同様な結果を得た。

チタン上の周期的多層構造のスケールの成長が拡散律速を示唆する放物線則に従ったことから、スケールが $\xi = \sqrt{k \cdot t} + \text{定数}$ (ξ : スケールの厚さ, k : 成長速度定数, t : 酸化時間) で表されるとし、各直線の勾配から k を求め、Arrhenius プロットを行い、Fig. 4 を得た。酸素浸透深さについても同様な解析を行った。結果を Fig. 5 に示す。

Fig. 4 および 5 によると、スケールおよび酸素浸透

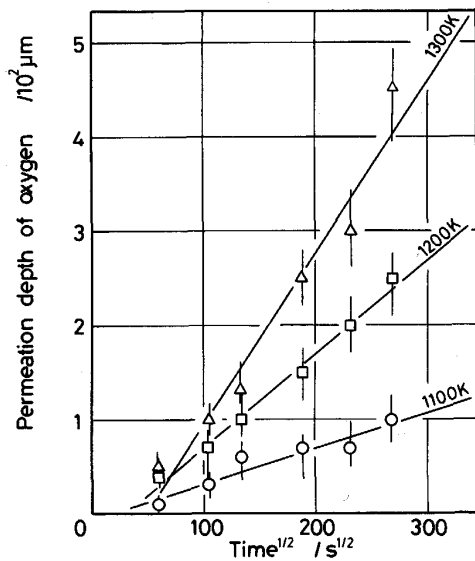
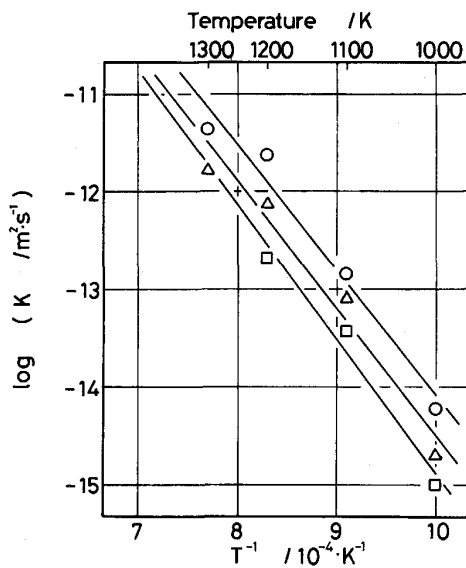


Fig. 3. Effects of temperature on permeation depth of oxygen in titanium oxidized in air at 2670 Pa.



○: 2670 Pa △: 267 Pa □: 67 Pa

Fig. 4. Arrhenius plots of parabolic rate constants for scale formation of titanium oxidized in air.

深さの成長速度は Arrhenius の式 ($k = k_0 \exp(-E/RT)$, k_0 ; 定数, R ; 気体定数, T ; 絶対温度, E ; 活性化エネルギー) に合うことがわかる. スケールの成長速度は雰囲気圧力が高いほど大きい. 酸素浸透深さのそれは雰囲気による相違はほとんど無い. 周期的多層構造のスケールおよび酸素浸透深さの成長が Arrhenius の式に従うものと判断して, それぞれの成長速度に関する見掛けの活性化エネルギーを求めた. 結果を Table 2 に示

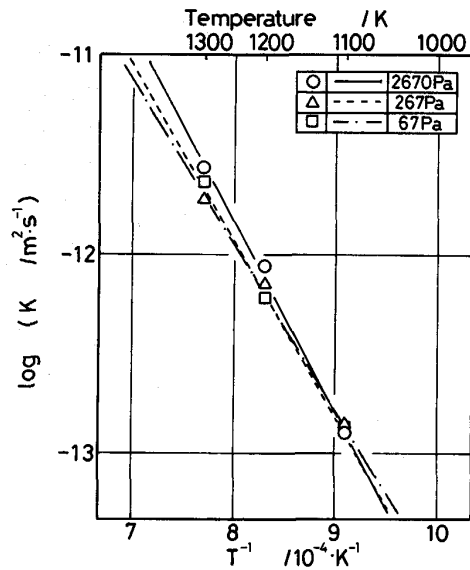


Fig. 5. Arrhenius plots of parabolic rate constants for permeation of oxygen in titanium oxidized in air.

Table 2. Apparent activation energies for growths of scale and permeation depth of oxygen in titanium (kJ/mol).

Pressure/Pa	Scale	Permeation depth of oxygen
2670	248	183
267	249	156
67	263	170

す.

既述のように, スケールの厚さおよび酸素浸透深さと酸化時間の間には放物線則が成立し, それぞれの成長が拡散律速を示唆した. そこで既に報告されている α -Ti, β -Ti および TiO_2 (ルチル) 中の主要元素の拡散に関するデータ^{17)~19)}と比較してみることにした. Table 2 に示したように, 周期的多層構造を取るスケールの成長の見掛けの活性化エネルギーは 248-263 kJ/mol であった. この値は TiO_2 中の O^{2-} あるいは Ti^{4+} の拡散の活性化エネルギー (それぞれ 251 kJ/mol および 238 kJ/mol) に近い. しかし, 両イオンの拡散の活性化エネルギーが互いに近接していることから, いずれのイオン種がスケールの成長を律速しているかを定めることは難しい.

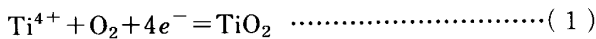
一方, 酸素浸透深さの成長の見掛けの活性化エネルギーは 156-183 kJ/mol であるが, この値は α -Ti 中の O の拡散の活性化エネルギー (201 kJ/mol) に近い. この場合は α -Ti 中の O の内方拡散が律速している可能性が高い.

高温の酸化でスケールが単一層を形成する場合には, スケールの生成機構が上述の場合と異なることが

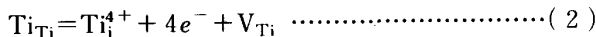
予想されるが、温度依存性が十分明らかでないため、詳しい解析ができなかった。

3.3 酸化機構

本研究においてスケールがすべて TiO_2 から構成されていたことから、減圧した空気による酸化性雰囲気中で純チタンを高温酸化した場合、酸化は次のような過程を経て進行するものと考えられる。まず、初期には試料表面に吸着した O_2 分子が Ti と反応して、表面に TiO_2 を形成する。金属/酸化皮膜/ガス界面での反応は高温のため十分に速いと考えられる。表面が TiO_2 皮膜で被覆されるに従って、酸化はしだいに抑制されるようになる。Ti 表面が緻密な TiO_2 皮膜で均一に覆われると、Ti と O との直接接触は断たれ、以後の酸化はこの TiO_2 皮膜を通しての Ti または O の拡散によって進行するようになる。 TiO_2 は金属過剰型の n 型酸化物であることから、一般には、 TiO_2 /ガス界面では



Ti/TiO₂ 界面では



の反応が起きていると考えられる²⁰⁾。

ここで Ti_i^{4+} 、 e^- 、 Ti_{Ti} および V_{Ti} はそれぞれ TiO_2 の格子間 Ti イオン、電子、金属 Ti 格子中の Ti および空孔である。この場合、酸化は次のようにして進行することになる。すなわち、Ti/TiO₂ 界面では Ti_i^{4+} と $4e^-$ が生成され、金属 Ti 中に空孔が 1 個導入される。 Ti_i^{4+} と $4e^-$ はスケールの TiO_2 中を外方に容易に拡散して、 TiO_2 /ガス界面で O と反応し、 TiO_2 を 1 分子形成する。この過程が繰り返されてスケールは漸次外表方向に成長する。

Ti 表面に生成した TiO_2 皮膜は酸化初期の薄い段階では塑性変形が容易で、Ti との密着性もよく、保護性があるが、長時間になり皮膜がある程度以上厚くなると塑性変形が困難になり、皮膜内に発生した応力のため皮膜が割れ、剥離する可能性が生じてくる。酸化皮膜中の応力発生の目安は Pilling-Bedworth 比 (PBR) で表現されることが多いが、Ti では $\text{PBR} = 1.77$ とされ²⁰⁾、この場合は Ti 中には引張、 TiO_2 中には圧縮応力が発生することになる。こうして発生した内部応力が臨界値を超えると割れが発生することになる。本研究でスケールが等間隔のほぼ等しい厚みの TiO_2 から成る周期的多層構造を示したのは、上記の内部応力の発生と TiO_2 皮膜の剥離が繰り返し生じた可能性があることを強く示唆している。

前述のように、本研究で得られた多層構造のスケールは元の試料表面より内側にスケール層を形成して成長し

ていた。これは酸化がスケール層を通しての O の内方拡散に従って成長したことを暗示している。このことはスケールが周期的多層構造を形成していることに密接に関連するものと考えられる。すなわち、 TiO_2 が緻密なスケールを形成すれば、一般に TiO_2 中では O に比較して Ti_i^{4+} の拡散が容易であることから、酸化は TiO_2 中の Ti_i^{4+} の外方拡散に支配されて進行することが考えられる。しかし、本研究の場合、剥離のために生成した TiO_2 が粗な部分と密な部分から成る多層構造であるために、粗な部分では Ti_i^{4+} の外方拡散が阻害される結果、酸化の進行は TiO_2 の一方の副格子を構成する O^{2-} あるいは $\text{V}_{\text{O}^{2-}}$ の格子拡散が支配的となったものと考えられる。酸素は TiO_2 中は O^{2-} として内方拡散し、また移動の困難な粗な部分では O_2 (気体) として移動するものと解釈される。この解釈は通常、酸化皮膜の割れないしは剥離が発生するのは O の内方拡散によりスケールが成長する場合に限られていることにも、また 3.2 で得たスケールの成長に関する見掛けの活性化エネルギーの値にも矛盾しないものである。

67 Pa では 1300 K 以上、267 および 2670 Pa では 1400 K 以上の高温で生成したスケールが多層構造を示さなかったのは、高温では Ti および TiO_2 共に塑性変形が容易なために割れや剥離が発生しないためであろう。生成した TiO_2 が空隙の無い緻密な構造のために、スケールの成長は TiO_2 中の Ti_i^{4+} の外方拡散に支配され、スケールは TiO_2 /ガス界面で生成し、外表方向に成長するようになったものと解釈される。

なお、式(2)によれば、Ti/TiO₂ 界面で起こる反応により Ti 中に空孔が導入されるが、界面近傍で界面に平行に空孔の集積があれば内部応力が生じるか、またはボイドが形成され、Ti が剥離現象を起こす可能性がある。剥離した Ti 薄帯は内方拡散してくる O と反応して TiO_2 層を形成し、この過程が繰り返されると多層構造のスケールが形成されることになる。ただし、冷却後の試料断面には Ti 内部に無秩序で大きな空洞が観察される以外、Ti/TiO₂ 界面に平行なボイドの集積ないしは Ti 薄帯の生成があった痕跡は確認されていない。

また、Ti 中の O の固溶により、大きな格子定数の変化を誘発し、Ti に内部応力が発生する結果、Ti が薄層として剥離することも考えられる⁸⁾。しかし、雰囲気が異なる等の酸化条件が異なると、Ti 中へ O の浸透があっても必ずしもスケールが周期的多層形態を示すとは限らない²³⁾¹³⁾¹⁴⁾ことを考えると、この可能性は小さい。

ところで Ti/TiO₂ 界面で起きる剥離は通常の高温酸化で認められる剥離あるいはき裂の発生とは異なり、多

層構造の生成を暗示するような Break away 現象は観察されていない⁸⁾¹¹⁾. このことは TiO_2 の剝離後に雰囲気中の O_2 が Ti と直接接触する状況には無く、通常の Break away の繰返しによって周期的層状構造を形成したのではないことを示唆している。

なお、前述のように β -Ti および α -Ti 中に O はそれぞれ最大約 1 at%, 33 at% (1200 K) 固溶することから Ti/ TiO_2 界面に達した O は TiO_2 を生成するのに必要な P_{O_2} に達するまで Ti 中に固溶することになる。固溶 O は $\alpha \rightarrow \beta$ 変態点を上昇させ、 α -Ti 相を安定化する効果があり、その結果、変態点以上の高温で酸化した試料には酸素の浸透した深さが識別できる組織になる。

以上、本研究では減圧した空気中における純チタンの高温酸化機構について種々検討を行ってきた。今後は他のチタン合金あるいは異なる酸化雰囲気、温度における酸化現象についても調査し、ここで述べた酸化機構の妥当性を検討してみる必要がある。

4. 結 言

純チタンの高温酸化挙動を明白にするために、67, 267, 2670 Pa に減圧した空気中、1000-1400 K で高温酸化を行い、生成するスケールおよびチタン中への酸素の浸透状況を組織観察と厚さの測定から検討した。

本研究で得られた結果を要約すると次のようになる。

(1) 純チタンを減圧した空気中、1000-1200 K (67 Pa) あるいは 1000-1300 K (267 および 2670 Pa) で高温酸化すると、スケールは元の試料面より内側に一層が $\sim 1 \mu\text{m}$ の酸化物薄層から成る周期的多層構造を形成して成長した。上記条件より高温で酸化した場合、スケールは試料面より外表側に緻密な単一酸化物層を形成して成長した。スケールいずれも TiO_2 (ルチル) から構成されていた。

(2) いずれのスケールも拡散律速を示唆する放物線則に従って成長した。周期的多層構造を形成するスケールの場合、成長の見掛けの活性化エネルギーは 248-263 kJ/mol と見積もられた。スケールの形態から判断して、スケールを構成する TiO_2 中の O の内方拡散がスケールの成長に重要な役割を果たしていることが推定された。高温で生成する緻密な単一層スケールの場合、成長はスケールを構成する TiO_2 中の Ti^{4+} の外方拡散が成長に重要な役割を果たしているものと推定された。

(3) チタン中への酸素の固溶により、スケールの内側

には O が浸透したことを示す領域が観察され、酸素浸透深さとして解析された。

(4) 酸素浸透深さの成長は拡散律速を示唆する放物線則に従った。酸素浸透速度の見掛けの活性化エネルギーは 156-183 kJ/mol と見積もられた。O の浸透は α -Ti 中の O の内方拡散により律速されるものと推定された。

最後に、研究試料の純チタンを提供して下さいました新日本製鉄(株)中央研究本部光技術研究部に深甚なる謝意を表します。また、本研究の遂行に御協力下さいました中島伸夫(現:大同興業(株))、山本雄大(現:(株)リンナイ)両工学士に深く感謝します。本研究の一部が(財)池谷科学技術振興財団研究助成金によって実施されたことを記し、感謝の意を表します。

文 献

- 1) 金属チタンとその応用(金属チタンとその応用編集委員会編)(1983)[日刊工業新聞社]
- 2) F. MOTTE, C. CODDET, P. SARROZIN, M. AZZOPARDI and J. BESSON: *Oxid. Metals*, **10** (1976), p. 113
- 3) A. M. CHAZE and C. CODDET: *Oxid. Metals*, **21** (1984), p. 205
- 4) A. I. KAHVECI, G. WELSCH and G. E. WASIELEWSKI: *Sixth World Conf. Titanium, France* (1988), p. 1015
- 5) S. TANIGUCHI, T. SHIBATA and S. ITOH: *Materials Trans. JIM*, **32** (1991), p. 151
- 6) A. E. JENKINS: *J. Inst. Met.*, **82** (1953), p. 213
- 7) P. KOFSTAD, K. HAUFFE and H. KJÖLLESDAL: *Acta Chem. Scand.*, **12** (1951), p. 239
- 8) G. BERTRAND, K. JARRAYA and J. M. CHAIX: *Oxid. Metals*, **21** (1983), p. 1
- 9) G. BERTRAND, D. CIOSMAK and J. J. HEIZMANN: *Sixth World Conf. Titanium, France* (1988), p. 1953
- 10) C. CODDET, P. SARRAZIN and J. BESSON: *J. Less-Comm. Metals*, **51** (1977), p. 1
- 11) P. LEFORT, L. DESMAISON and M. BILLY: *J. Less-Comm. Metals*, **60** (1978), p. 11
- 12) J. DESMAISON, P. LEFORT and M. BILLY: *Oxid. Metals*, **13** (1979), p. 203
- 13) P. SARRAZIN, F. MOTTE, J. BESSON and C. CODDET: *J. Less-Comm. Metals*, **59** (1978), p. 111
- 14) F. NARDOU, P. RAYNAUD and M. BILLY: *Sixth World Conf. Titanium, France*, (1978), p. 1947
- 15) 草開清志, 土岐浩之, 朝見浩治, 石黒隆義, 大岡耕之: *鉄と鋼*, **74** (1988), p. 863
- 16) R. PADMA, K. RAMKUMAR and M. SATYAM: *J. Mater. Sci.*, **23** (1988), p. 1591
- 17) 最新酸化物便覧第2改訂増補版(Γ. B. サムソフ監修)(1979), p. 134 [日ソ通信社]
- 18) 金属データブック(日本金属学会編)(1974), p. 24 [丸善]
- 19) J. R. AKSE and H. B. WHITEHURST: *J. Phys. Chem. Sol.*, **39** (1978), p. 457
- 20) 金属材料の高温酸化と高温腐食(腐食防食協会編)(1982), p. 31 [丸善]