

© 1992 ISIJ

論 文

TiAl の CaO るつぼ溶解とその機械的性質

佐久間信夫*・三井達郎*・倉部兵次郎*・辻本得蔵*²

TiAl Melting in CaO Crucible and Its Mechanical Properties

Nobuo SAKUMA, Tatsuro MITSUI, Hyojiro KURABE and Tokuzo TSUJIMOTO

Synopsis:

Titanium and its alloys are conventionally melted in watercooled copper hearth to avoid the chemical reaction between crucible and molten metal. However, titanium activity in TiAl is supposed to be low. This study was carried out to prove the possibility of vacuum-induction melting of TiAl alloys in high-purity CaO crucible. The following results were obtained.

(1) Oxygen contents in TiAl were always 0.11~0.14 wt% corresponded to thermodynamical equilibrium value when about 800 g was melted. This amount was a little larger compared with 0.04 wt% in plasma-arc melted TiAl. (2) Small amounts of 0.13~0.15 vol% of CaO inclusions with the sizes of 1~5 μm were contained in TiAl, being nearly equal to killed steels. (3) New crucibles with 5~20 wt% CaF_2 for preventing CaO-TiAl reaction, showed no effect for decreasing oxygen content, but a usefull effect for reducing inclusions due to the thermal stress relief by CaF_2 film between CaO particles, resulting in long durabilities. (4) As-cast TiAl with compositions of 33.5~34.5 wt% Al showed elongations of 0.6~0.8% lower than plasma-arc melted TiAl. However, they were ameliorated to 1.1~1.4% by annealing at 900°C to 1200°C. This phenomenon can be explained from the point of view of the O diffusion from γ phase to α_2 phase.

Key words: TiAl; intermetallic compound; CaO crucible; vacuum-induction melting; oxygen content; CaO inclusion; tensile properties; elongation; heat treatment.

1. 緒 言

TiAl 系金属間化合物は密度が 3.8 で軽く、また高温強度が優れているところから Ni 基合金 (密度 7.9) に代わる軽量耐熱材料として期待され¹⁾、多くの研究が行われている。この金属間化合物も他の金属間化合物と同様に常温延性が低いために延性改善が研究されている。

一般に、少量の研究材料の作製にはボタンアーク溶解を用い、インゴットの場合には消耗電極アーク溶解²⁾、プラズマアーク溶解³⁾、プラズマビーム溶解⁴⁾及び誘導スカル溶解⁵⁾が用いられている。これらの溶解法はいずれも水冷銅ハース内で TiAl を溶解することは共通で熱源を変えたものである。これらはいずれも純 Ti の溶解にも利用される。

一方、Ti 及び TiAl の溶解も他の金属材料と同様に工業的に有利な高周波るつぼ溶解が望まれる。しかし、Ti は活性であるところからるつぼ材と容易に反応し、溶湯を汚染するため長年の研究にもかかわらず適当なるるつぼ材の開発は行われていない⁶⁾。その中で安価でしか

も一般的な材料である CaO を原料としたるつぼで純 Ti を溶解した研究⁷⁾が見られるが、不純物の O が多く、満足すべき結果は得られていない。ところで、TiAl は Al で約半分に希釈され、更に Al の共存により Ti の活量はかなり低下することが予想される。そこで、筆者らは TiAl の CaO るつぼによる高周波溶解を試み、溶解時の問題点を検討した。また、溶解材には純 Ti と同様に O の汚染が考えられるので機械的性質に及ぼす O の影響も調べた。

2. 実験方法

実験には Table 1 に示す 4 種類の CaO るつぼを用いた。(1)は CaO 粒に CaCl_2 -アルコール溶液を配合し、アルミなるつぼの内側に手込めで約 10 mm の厚さにライニングを施し、1000°C で 7.2 ks 焼結したるつぼ、(2)は市販の高純度、緻密質のるつぼ、(3)は市販のるつぼで若干の粘結剤を含み、ややポーラスなるつぼ、(4)は CaO るつぼの反応を抑制する目的で、Ti と反応しない CaF_2 を配合したるつぼ⁸⁾で、冷間静水圧機

平成 3 年 4 月本会講演大会にて発表 平成 3 年 7 月 29 日受付 (Received July 29, 1991)

* 金属材料技術研究所 (National Research Institute for Metals, 2-3-12 Nakameguro Meguro-ku, Tokyo 153)

*² 金属材料技術研究所 工博 (National Research Institute for Metals)

Table 1. Crucibles used for melting.

Crucible	CaO (wt%)	Binder (wt%)				Porosity (vol%)
		CaCl ₂	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaF ₂	
(1) CaO-CaCl ₂ *	99.9	4	—	—	—	Porous
(2) High purity CaO	99.9	—	—	—	—	<2
(3) Industrial CaO	98~99	—	0.12	0.12	—	17~18
(4) CaO-CaF ₂ **	99.9	—	—	—	5~20	13~16

* Al₂O₃ crucible inner-coated with CaO particles mixed alcohol-CaCl₂ binder

** Shaped by cold isostatic pressing and sintered at 1450°C

Table 2. Chemical compositions (wt%) of TiAl used in this work.

Run No.	Al	Ti
T-1	33.47	Bal.
T-2	34.00	Bal.
T-3	34.51	Bal.

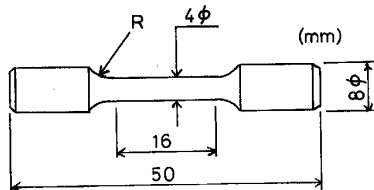


Fig. 1. Size of tensile strength specimen and its fitting to the tensile testing machine.

で形成後 CaF₂ の融点 1420°C より高い 1450°C で 1.8 ks 焼結したものである。るつばの寸法はいずれも約 80φ×60φ×150 mm である。

溶製法は、初めにるつば内に粒状スポンジチタン (0.04 wt% O, 0.06 wt% Cl, 0.04 wt% Mg) と高純度アルミニウム粒 (4N) を交互に充填し、 1.33×10^{-2} Pa

で溶解した。溶落ち後 Ar ガスを 2.13×10^4 Pa 導入して約 300 s 保持し、1600°C 前後で 20 mm の丸棒及び 25×100×60 mm の板状の金型に鑄込んだ。溶解量は約 800 g で、温度測定には二色温度計を用いた。

実験に使用した TiAl の組成は 1.0~2.0% の伸びを示す 33.5~34.5 wt% Al の組成を選んだ。これらの分析値を Table 2 に示す。また、溶解材の機械的性質を調べるため 4 mmφ×16 mm の平行部をもつ引張試験片を作製した。つかみ部が滑りやすく、ネジ加工も困難なため、Fig. 1 に示すような治具を用い R 部に荷重を加えて平行部のみが伸びるようにした。伸びの値は試料の破断面を合わせて小型バイスに固定し、マイクロメーターで全長を測定した。破断面の間隙は 100 倍の視野で測定した。なお、引張速度は 1.66×10^{-3} /s である。また、溶解材には CaO 介在物が観察されたので、鉄鋼材料の非金属介在物測定法⁹⁾により面積率を測定した。

3. 実験結果

3.1 CaO るつばで溶解した TiAl の不純物

CaO るつばによる TiAl 溶解の可能性を調べるため純 Ti から Al 量を変化させ、得られた溶解材の不純物、特に O 量の変化を調べた。溶解には Table 1 の (1) CaO-CaCl₂ るつばを用いた。Fig. 2 にその結果を示す。最初に O について検討する。純 Ti は CaO と反応したため O 量は 1.3 wt% とかなり高い値を示したが、

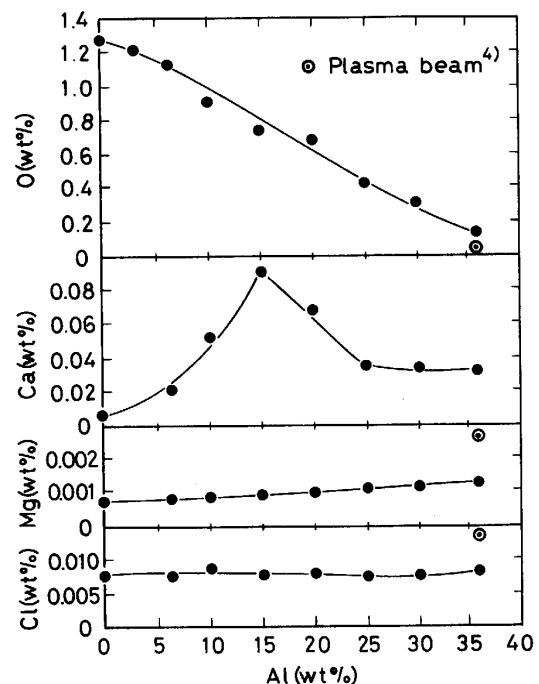


Fig. 2. Effect of Al content on the impurity contents in Ti-Al alloys melted in the CaO crucible.

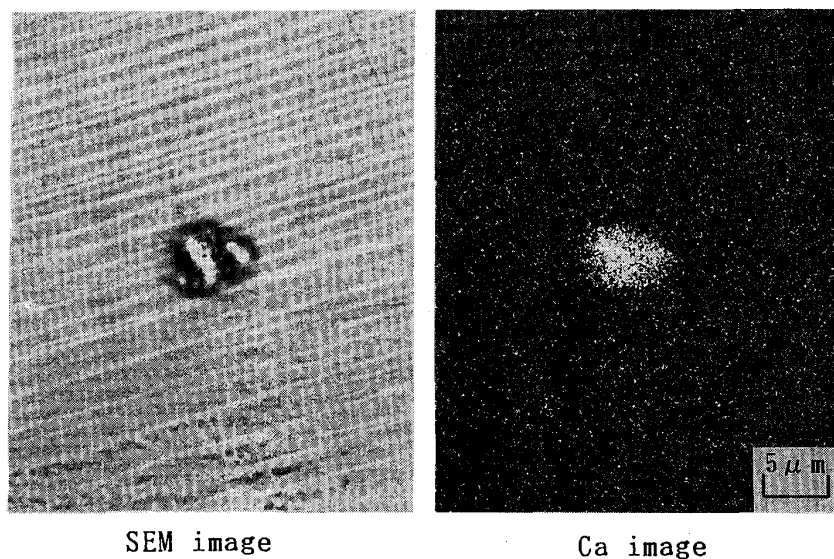


Photo. 1. SEM and X-ray images of CaO inclusion in Ti-Al melted in CaO crucible.

一方、Al量が増すにつれてO量も低くなる。TiAlの組成すなわちAl量が36 wt%ではO量は0.14 wt%となり純Tiに比べかなり低い値を示した。TiAl中のAlがTiの活量に影響を及ぼさないとすればO量は半分の0.65 wt%と予想されるが、この0.14 wt%という値はAlがTiの活量をかなり低下させることを示している。また、同図に筆者らがプラズマビーム溶解⁴⁾したTiAlのO量(0.04 wt%)を示してあるがこの値と比較しても増加量が少ないところから、TiAlのCaOるつばによる溶解が可能であることを示している。

次に、スポンジチタンから混入してくる不純物としてのMg、Clはそれぞれ0.001 wt%と0.007 wt%である。同図に示したプラズマビーム溶解材に比べても低い値を示し、るつば溶解材の方が優れている。

TiAl中のCaはPhoto. 1にみられるようにCaOとして存在する。純Ti側ではCa量が少ないが、これはTiと反応して消失したためである。6~25 wt% Alの範囲ではCa量は多くなるが、これはPhoto. 2に見られるように、るつば表面のマイクロクラックに溶湯が浸透し微細なCaOの分離を容易にするためと考えられる。一方、TiAl側では反応も少なく、また溶湯の浸透性も低下するため、CaO介在物が少なくなると考えられる。

次に、るつばの使用回数によるO量ならびにCa量の変化を調べるため2種類の市販のるつばを用いて数回繰り返し溶解した。得られた結果をFig. 3に示す。るつばは(2)高純度CaOるつばと(3)工業用CaOるつばを用いた。各るつばによるO量の差はなく、0.12~0.14 wt%を示した。一方、Ca量は0.03~0.06 wt%の範囲で変化がない。なお、(2)高純度CaOるつばは熱衝撃による大きな割れが生じたため溶解は3回

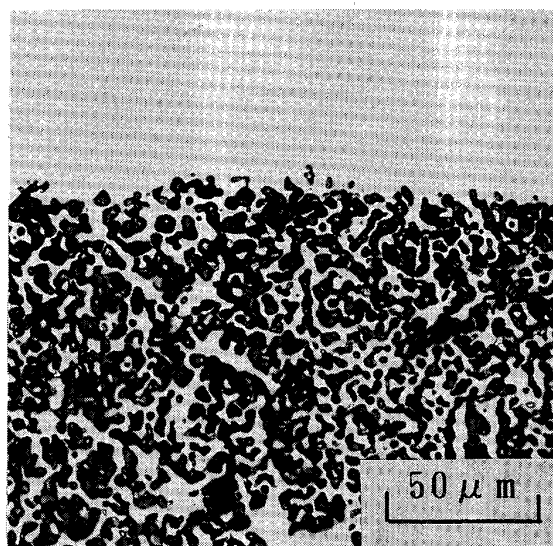


Photo. 2. Penetration layer of the molten metal of Ti-15 wt% Al into the CaO crucible surface.

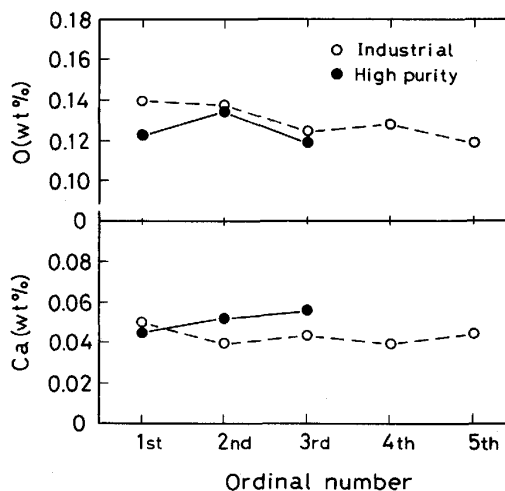


Fig. 3. Variations of O and Ca contents in TiAl melted several times in the same crucible.

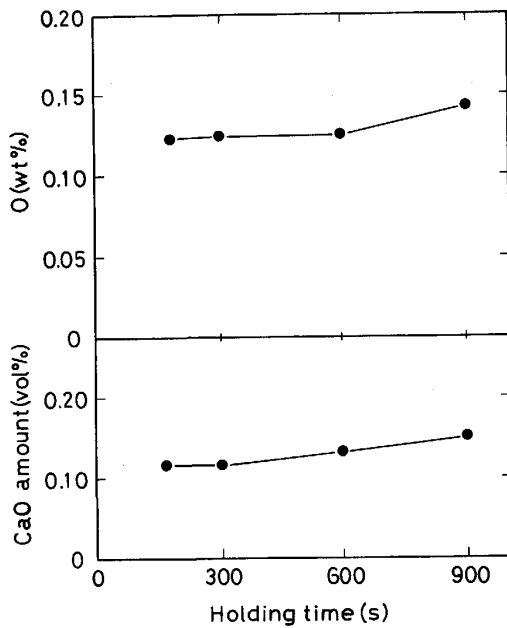


Fig. 4. Effect of holding time in melting on O content and CaO inclusion volume amount in TiAl melted in CaO crucible.

で中止した。

以上の結果、CaO るつばで TiAl を溶解した時の O 量は 0.13 wt% 前後で一定となり、この値は平衡値と考えられる。そこで、この点を確認するため、(2)高純度 CaO るつばを用い、溶湯を最大 900 s 保持して、この間の O 量の変化を求めた。得られた結果を Fig. 4 に示す。900s 保持で O 量は 0.12 wt% から 0.15 wt% に増加している。さらに保持時間を長くすると O 量も増加するように思われるが、しかし、後述するように CaO と溶湯との反応は溶解始めの数分で終了するところから、O 量は 0.13 wt% 前後が飽和値と考えられる。

次に、(4)CaO-CaF₂ のるつばを用いて CaO の反応抑制効果に及ぼす CaF₂ の影響を調べた。その結果を Fig. 5 に示す。CaF₂ を配合したるつばでは若干の O 量の低減は認められるが、これは後述の Fig. 6 にみられるように CaO 介在物の減少によるものと考えられ、特に反応抑制効果は認められない。

3.2 TiAl の CaO 介在物

溶解材には CaO 介在物を生ずるがるつばの種類がどのように影響するかを Table 1 のるつばについて調べた。その結果を Fig. 6 に示す。(2)高純度 CaO、(3)工業用るつばとも非金属介在物の面積率は 0.13~0.15 vol% の範囲にあり大きな差は認められない。一方、(4)CaO-CaF₂ るつばでは、面積率が 0.06~0.08 vol% で約半分に減少し、CaF₂ は非金属介在物の低減化に有効である。

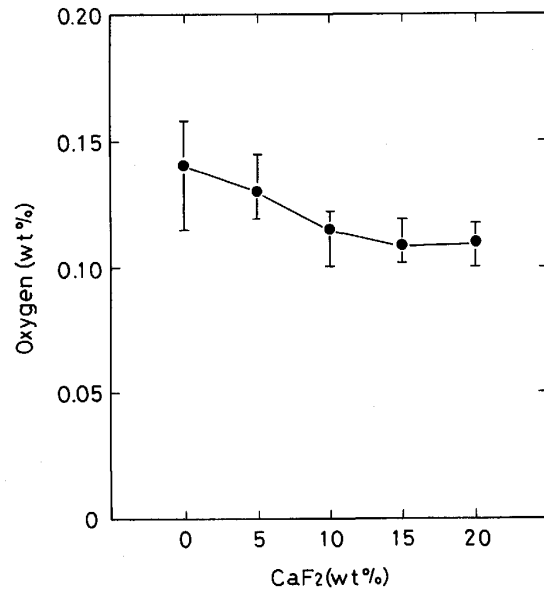


Fig. 5. Effect of CaF₂ addition mixed into CaO crucible on O content in TiAl melted in CaO crucible.

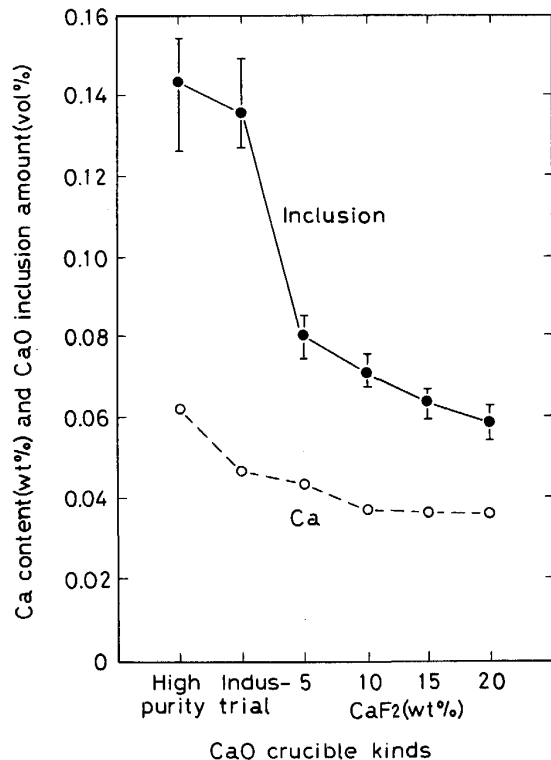


Fig. 6. Variations of Ca content and CaO inclusion amount in TiAl melted in various CaO crucibles.

次に、介在物の粒径を調べた。(1)~(3)の CaO るつばでは粒径は 1~5 μm の範囲にあり、3~5 μm のものが約 20%であった。一方、(4)CaO-CaF₂ るつばでは 1 μm のものが大部分で 3 μm 以上のものはほとんど

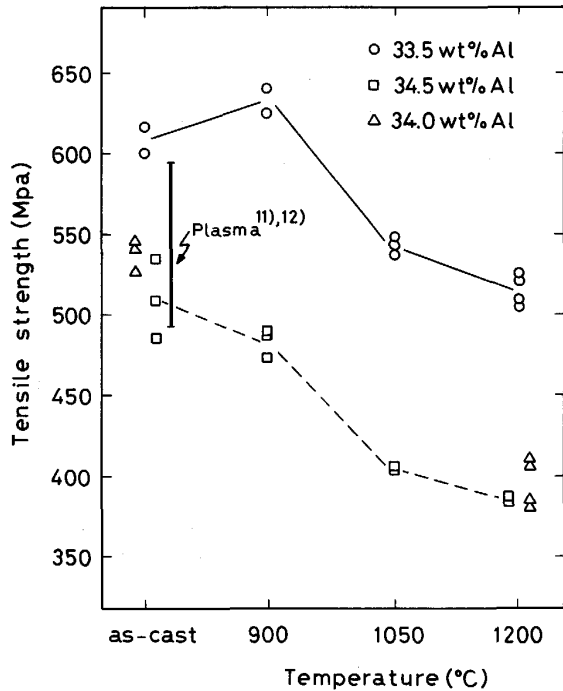


Fig. 7. Effect of annealing temperature on the tensile strength of TiAl melted in CaO crucible. References are values of as-cast ingot by plasma-arc melting.

みられなかった。このことは(4)CaO-CaF₂ るつばは非金属介在物からみても好ましいるつばで、清浄度¹⁰⁾も特に問題になるような値ではない。

3.3 CaO るつばで溶解した TiAl の機械的性質

CaO るつばで溶解した TiAl は水冷銅ハース溶解材に比べ若干 O 量が多い。そこで、この O 量が機械的性質にどのような影響を及ぼすかを引張試験によって調べた。

最初に引張強さを Fig. 7 に示す。なお、焼鈍条件はラメラ組織を保持する温度 900°C で 3.6×10⁵s 及び γ 相変態が進行する温度 1050°C で 3.6×10⁵s と 1200°C で 8.6×10⁴s にした。引張強さは casting 材では 470~617 MPa の値を示した。比較のため 34.0 wt% Al 前後のプラズマアーク溶解材の値^{11),12)}を示したが両者に差は認められない。33.5 wt% Al 材では高い値を示したが、これは α₂ 相 (Ti₃Al) が多くなったためである。また、焼鈍温度が高くなると引張強さは低下するが、これは γ 相変態が進行したためである。

次に、伸びについての結果を Fig. 8 に示す。比較のため磯部及び野田ら^{11),12)}のプラズマアーク溶解材の伸びを併記したが、だいたい 1.0~1.5% 前後である。本実験での casting 材は 0.6~0.8% であり、O 量の増加により伸びの劣化が認められた。そこで、この伸びを改善するため 900~1200°C で焼鈍すると、1.3% に増加し、

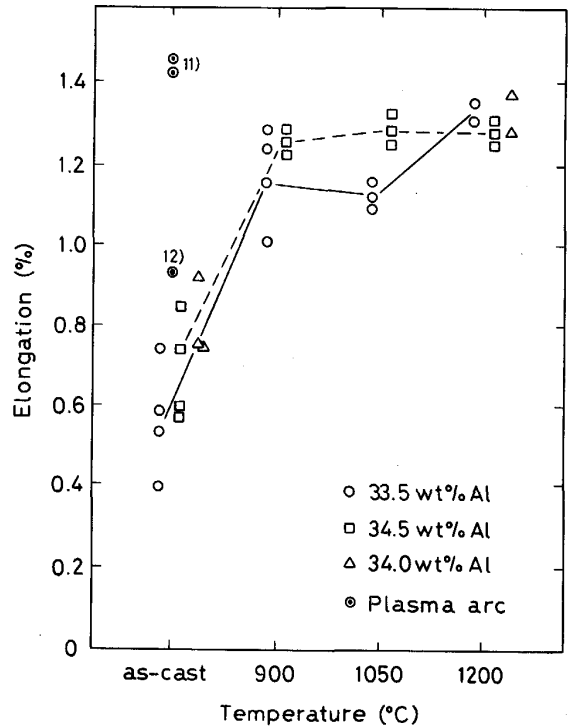


Fig. 8. Effect of annealing temperature on the elongation of TiAl melted in CaO crucible.

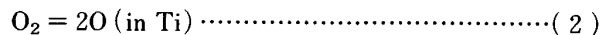
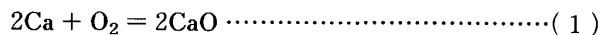
プラズマアーク溶解材に近い値を示した。

4. 考 察

4.1 CaO と TiAl の反応

CaO るつばで溶解した TiAl 中の O 量は 0.13 wt% 前後であり、この値は平衡値と考えられるが、TiAl に関する熱力学的データは少ないので Ti と CaO の関係から考察する。

両者の反応式は次のようになる。



(1)の生成自由エネルギー¹³⁾は

$$\Delta G^\circ_{1487-2227^\circ\text{C}} = -380250 + 93.24T \dots\dots\dots (3)$$

であり、Ti の融点 1668°C における ΔG° は -834kJ/O₂ となる。この値に相当する(2)式の部分モル生成自由エネルギーにおける O 量が求める平衡値である。しかし、実測値は得られていない。そこで KUBASCHEWSKI¹⁴⁾らの値、すなわち、1200°C における O に対する部分モル生成自由エネルギーから推定する。1668°C から 1200°C の ΔG° は次式で求められる。

$$\Delta G^\circ_1/T_1 - \Delta G^\circ_2/T_2 = \Delta H(1/T_1 - 1/T_2) \dots\dots\dots (4)$$

(4)式に上述の ΔG_{1668°C}¹ = -834 kJ/O₂、温度: 1668°C と 1200°C、β相における O の混合エントロピー ΔH: -1089 kJ/O₂¹⁵⁾を代入すると、1200°C にお

ける部分モル生成自由エネルギーは $\Delta\bar{G} = -892 \text{ kJ/O}_2$ となる。この値に相当する O 濃度は KUBASCHEWSKI¹⁴⁾ の値から約 1.3 wt% となる。これが CaO-Ti の 1668°C における平衡 O 量である。一方、池田ら⁷⁾ は Ti を CaO るつば溶解し、1.2ks 保持して平衡 O 量を求めており、その値は 1.1 wt% である。また Fig. 2 の実験結果から純 Ti の O 量は 1.3 wt% であるところから、Ti の平衡 O 量は 1.3 wt% 前後と考えて支障ないであろう。以上の考察から Fig. 2 の Ti の O 量は平衡値であるところから、TiAl の O 量も平衡に達したものと考えられる。

一方、吉川ら¹⁶⁾ も TiAl を CaO るつばで溶解し、筆者らより長い保持時間 1.2 ks での飽和値として、0.13 wt% O を報告している。これらの現象から見ても TiAl の平衡 O 量は 0.13 wt% 前後と考えても支障ないであろう。

また、M. Hock ら¹⁷⁾ は Ti-40 at% Al 溶液までの Ti の活量を求めているが、50 at% に外挿すると約 0.2 となる。一方、Fig. 2 から求めた Ti の活量は 0.1 (0.13 wt% O in TiAl/1.30 wt% O in Ti) となりあまり差がないところから平衡に達しているものと考えられる。なお、結合性の弱い Ti-50at% Cu 溶液¹⁸⁾ での Ti の活量は 0.43 であるところから TiAl の活量低下が著しいことが理解される。

一般に平衡値に達するには長時間を要するが、本実験での溶解時間 (約 300 s) で平衡値に達する原因としては、高周波誘導による攪拌作用で反応が急速に進行すること、また、溶解に際しては溶落ち後 CaO との反応により生じた Ca 蒸気の沸騰現象は 60~120 s で鎮静化すること、平衡 O 量が 0.13 wt% と低いことなどが考えられる。

4.2 CaO 介在物の生成機構

介在物の面積率はバフ研磨面で測定したもので、研磨の剝離等から誤差が考えられる。そこで、Fig. 6 の分析値の Ca 量から CaO 量を求めると、0.04 wt% Ca では体積率は 0.064 vol% となり実測値は 0.06 vol% であるところからはほぼ同じ値で、点算法で得た面積率とほぼ一致する。ただし、計算には CaO の密度 3.32, TiAl の密度を 3.8 とし、面積率と体積率は等しい¹⁹⁾ として求めた。このことは TiAl 中の Ca は CaO として存在し、固溶していないことを示している。なお、Ca は TiAl 中に溶解しないとされている²⁰⁾。

次に、非金属介在物の生成機構について考察する。V. R. SCHEEL²¹⁾ は製鋼用スラグへの緻密な CaO の溶解機構を調べた。その結果、熔融スラグに浸漬された CaO 表

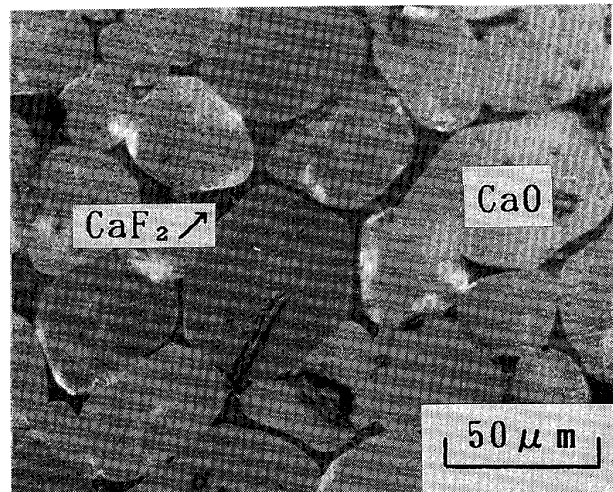


Photo. 3. Microstructure of CaO-15 wt% CaF₂ crucible sintered at 1450°C.

面に熱衝撃によるマイクロクラックを生じ、そこに熔融スラグが浸透して微細な CaO が分離するとしている。TiAl の場合も同様な現象が考えられる。これを裏付ける現象として、Photo. 2 は Ti-15 wt% Al を溶解したときのるつば表面の浸透層から、CaO が分離していく過程を示している。なお、TiAl の組成ではこのような浸透層は認められなかったがこれは溶湯の浸透性が低下するためと考えられる。また、マイクロクラックの発生を裏付ける別の現象が観察された。すなわち、TiAl を 3~5 回溶解した焼結るつばは肉眼的には割れの発生は認められないが非常に脆く、また、黄褐色に全体が変色した。この変色はるつば内部に Mg (0.28 wt%), Cl (0.38 wt%), Al (2.18 wt%), Ti (0.54 wt%) がマイクロクラックを通して浸透したためである。

次に、Fig. 6 は CaF₂ が介在物の低減に有効であることを示している。この原因として Photo. 3 に示すように CaO 粒を被覆した薄い CaF₂ 膜が高温で軟化し、CaO の熱膨張を吸収し、マイクロクラックの発生を抑制するためと考えられる²²⁾。また、CaO-CaF₂ るつばは接着性のよい Salt-oxide ボンド機構により²²⁾ 高強度を示すものと考えられる。

4.3 TiAl の延性に及ぼす O の影響

Fig. 8 から明らかなように、鑄造材の伸びは 0.6~0.8% でプラズマアーク溶解材に比べ若干劣るが、900~1200°C で焼鈍することにより伸びは 1.1~1.4% に改善された。次にこの原因について考察する。

一般に機械的性質は顕微鏡組織に密接に関係するところから、伸びとの関係を見るため 34.5 wt% Al の組織を Photo. 4 に示す。1050 及び 1200°C の焼鈍では変態 γ 相 (TiAl) が発生し、組織が大きく変化しているにも

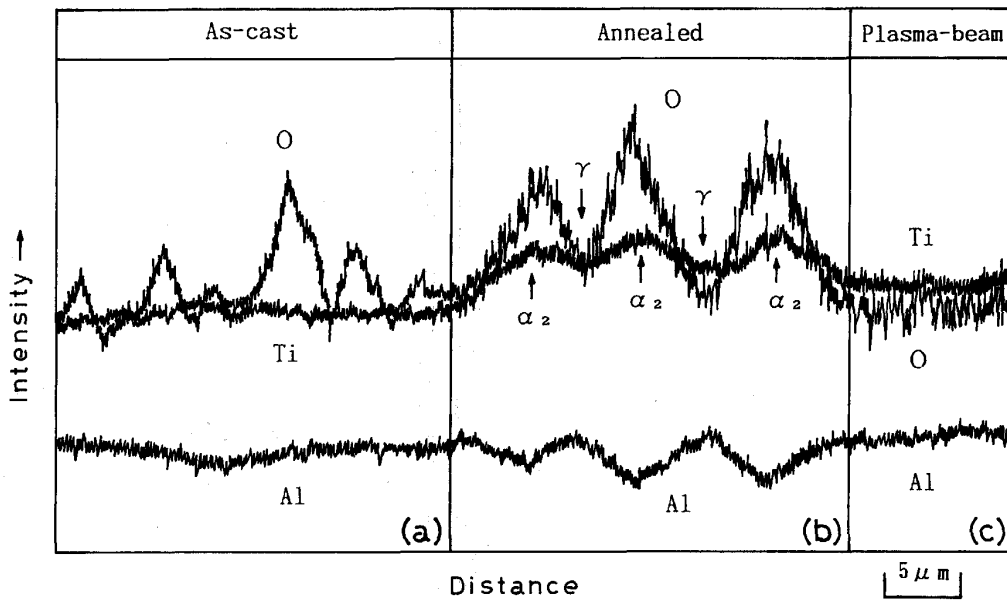
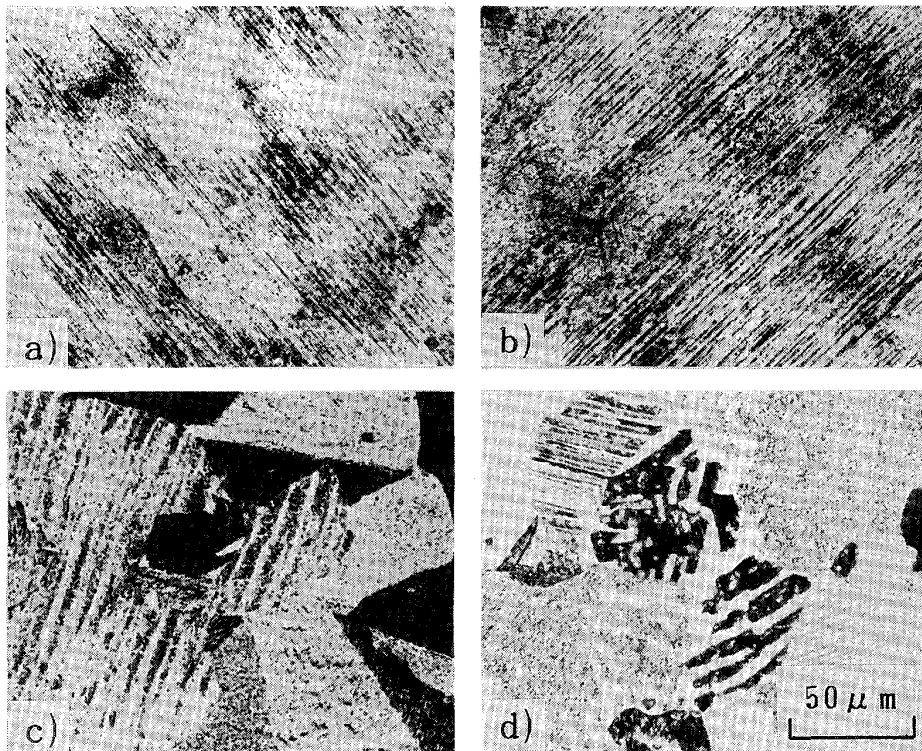


Fig. 9. Ti, Al and O concentration variations both in α_2 phase and γ one in Ti-34.5 wt% Al (a) melted in CaO crucible and Ti-36 wt% Al melted by plasma-beam. (b) and (c) were annealed at 1200°C.



a) As-cast
c) 1050°C, 3.6×10^5 s

b) 900°C, 3.6×10^5 s
d) 1200°C, 8.64×10^4 s

Photo. 4. Microstructures of Ti-34.5 wt% Al melted in CaO crucible.

かわらず、伸びは一定であるために両者の関係を明らかにすることは難しい。そこで 900°C 焼鈍材は casting 材と同じ lamellar 組織のまま伸びが改善されたので、この原因から検討する。casting 材の伸びの低下は O の増加に起

因するところから、延性改善も O の存在状態が変化するためと考えられる。lamellar 組織を構成する α_2 相と γ 相は結晶構造及び含有 Ti 量も異なるため O に対する作用も異なる。とくに α_2 相は Ti 量が多いために Ti に近い性

質を持ち、O の固容量が多い²³⁾。その結果、焼鈍により γ 相中の O が α_2 相に移動することが十分考えられる。そこで EPMA を用いて casting 材と 900°C 焼鈍材のラメラ組織における Ti, Al, O の分布状態を測定した。しかし、両者のラメラ組織では α_2 相と γ 相の間隔が 3 μm と狭く、両相における Ti 及び Al の濃度差は検出されなかった。そこでラメラ間隔 5 μm の 1200°C 焼鈍材について測定した。これらの結果を Fig. 9 に示す。Ti の多い部分は α_2 相に相当し、それに対応して O が濃縮している。一方、Ti の少ない γ 相では O が減少している。すなわち、O が γ 相より α_2 相に移動している。このことから α_2 - γ 相間隔が 3 μm のラメラ組織でも 900°C, $3.6 \times 10^5 \text{s}$ の条件で O の拡散が十分行われ、その結果 γ 相中の O が低減し伸びが向上するものと考えられる。なお、侵入型元素が γ 相中の転位の移動を抑制するということから理解される²⁴⁾²⁵⁾。

なお、同図に同一条件で測定した O 量が 0.04 wt% のプラズマビーム溶解材の結果も示したが、 γ 相の値と同レベルであるところから焼鈍後の γ 相の O は約 0.04 wt% 程度であろう。

いずれにしても、Al が 34 wt% 前後の組成では 10~20 vol% の α_2 相¹¹⁾ が存在するところから、組織内の O が α_2 相に吸収され、 γ 相の O が低下して伸びが増加するものと考えられる。

5. 結 言

Ti 及び Ti 合金はるつばと反応するため、水冷銅ハースを用いてアーク溶解するのが一般的である。一方、軽量耐熱材料として期待される TiAl 金属間化合物は Ti 量が半分になり、Ti の反応性が軽減され、CaO るつばでの溶解の可能性が考えられる。これらの問題点を究明し、次のことが明らかになった。

(1) 99.9 wt% 以上の CaO るつばで TiAl を溶解すると O 量が 0.11~0.14 wt% の範囲で若干のばらつきを示すが再現性があった。これは CaO と TiAl との平衡 O 量である。なお、水冷銅ハースを用いたプラズマビーム溶解材の約 0.04 wt% に比べて若干 O 量は高くなる。

(2) 溶解材にはるつばから分離した微細な CaO が分散し非金属介在物として存在した。その量は面積率で 0.13~0.15% であり、鋼材とはほぼ同じ程度である。

(3) TiAl との反応を抑制するため 5~20 wt% CaF₂ を配合した CaO るつばで溶解したが、TiAl 中の O 量は 0.13 wt% で O の抑制効果は認められなかった。しかし、

CaF₂ はるつばの熱衝撃を軽減し、その結果、非金属介在物は面積率で 0.06~0.08 vol% となり介在物の低減効果が認められた。また、熱衝撃に強いところから使用中の割れも少なく、耐久性が優れていた。

(4) 33.5~34.5 wt% Al の TiAl では casting 材の伸びは 0.6~0.8% でプラズマアーク溶解材に比べて少し低下した。しかし、これらを 900~1200°C で焼鈍すると伸びは 1.1~1.4% に改善された。これは焼鈍中に γ 相から α_2 相に O が移動し、 γ 相の O が低下して変形能が増加するためである。

文 献

- 1) T. M. F. RONALD: *Adv. Mater. Process.*, **135** (1989) 5, p. 29
- 2) 阿部憲之助: *チタニウム・ジルコニウム*, **36** (1988), p. 81
- 3) S. STOCKS and D. HIATT: *Int. Conf. Ti. Product and Applications, Titanium*, **2** (1987), p. 918
- 4) 高橋順次, 倉部兵次郎: *材料とプロセス*, **2** (1989), p. 324
- 5) P. G. BREIG and S. W. SCOTT: *Mater. Manufac. Process*, **4** (1989), p. 73
- 6) S. R. LOYON, J. A. INOUE, C. A. ALEXANDER and D. E. NIZE: *Titanium Science and Technology, Proc. the 2nd., Intl. Conf. [Penum Press, N. Y.]* (1973), p. 271
- 7) 池田隆果, 岡田 稔, 荒越忠久, 馬場良治: *チタニウム・ジルコニウム*, **34** (1986), p. 270
- 8) 佐久間信夫, 三井達郎, 倉部兵次郎, 辻本得蔵: *材料とプロセス*, **2** (1989), p. 324
- 9) JIS ハンドブック (日本規格協会編) (1977), p. 173
- 10) 内山 郁: *熱処理*, **12** (1972), p. 145
- 11) 磯部 晋, 飯久保知人, 野田俊治: *チタニウム・ジルコニウム*, **37** (1989), p. 67
- 12) 野田俊治, 飯久保知人, 磯部 晋: *電気製鋼*, **61** (1990), p. 102
- 13) F. D. RICHARDSON and J. H. E. JEFFES: *J. Iron Steel Inst.*, **160** (1948), p. 261
- 14) O. KUBASCHEWSKI and W. A. DENCH: *Inst. Met.*, **82** (1953), p. 87
- 15) G. BOUREAU and P. GEADANIAN: *Acta Metall.*, **24** (1976), p. 717
- 16) 吉川克之, 草道龍彦, 尾上俊雄: *材料とプロセス*, **3** (1990), p. 1648
- 17) M. HOCH and R. J. USELL: *Metall. Trans.*, **2** (1971), p. 2627
- 18) F. SOMMER, K. H. KLAPPERT, I. ARPESHOFEN and B. PREDEL: *Z. Metallkd.*, **73** (1982), p. 581
- 19) 佐久間健人, 西沢泰二: *日本金属学会会報*, **10** (1971), p. 279
- 20) J. L. MURRAY: *Phase Diagram of Binary Titanium Alloy. ASM, Int. Metal Park, Ohio* (1987), p. 52
- 21) V. R. SCHEEL: *Arch. Eisenhüttenwes.*, **42** (1971), p. 769
- 22) 滑石直幸, 石橋種三, 柳田和馬, 横山洋一: *耐火物*, **36** (1984) 174, p. 46
- 23) S. R. SCHUON and A. P. DRUSCHITZ: *J. Met.*, **39** (1987) 5, p. 36
- 24) V. K. VASUDEVAN, M. A. STUCKE, S. A. COURT and H. L. FRASER: *Pilos. Mag. Letters*, **59** (1989), p. 299
- 25) M. AINDOW, K. CHAUDHURIE, S. DAS and H. L. FRASER: *Scr. Metall. Mater.*, **24** (1990), p. 1105