

Ar-H₂O 雰囲気における純チタンの高温酸化挙動

© 1992 ISIJ
 ///////////////
 論文
 ///////////////

草開 清志*・杉原 俊英*²・大岡 耕之*

Oxidation Behaviors of Pure Titanium at High Temperatures in Ar-H₂O Atmospheres

Kiyoshi KUSABIRAKI, Toshihide SUGIHARA and Takayuki OOKA

Synopsis:

The oxidation behaviors of pure titanium were investigated in the temperature range of 1 000 K to 1 300 K in Ar-H₂O gas mixtures which contained 1 or 10 percent of water vapor.

Optical microscopy, electron probe microanalyses and powder X-ray measurements on the oxide scales formed during oxidation indicate that their structures were nearly independent of temperatures and atmospheres employed; the scales consisting of two layers, external one and internal one, have the rutile structure.

The parabolic rate laws are confirmed on growths of scale layers and the permeation depth of oxygens in titanium with the apparent activation energies, 238-261, 260-261 and 209 kJ/mol, respectively. The rate determining diffusion species in these oxidation-processes were discussed.

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

1. 緒 言

チタンは常温付近だけでなく、高温においても高い比強度を有することから、宇宙機器、航空機のエンジン部品等、の適用を目的に合金化と熱処理条件の最適化を図る研究が精力的に進められている。しかしながら、チタンあるいはチタン合金を高温環境で使用する場合、チタンが本質的に極めて活性な金属であることに起因して、合金化によってもなかなか有効な保護皮膜が得られないなどの解決すべき問題が多い。チタン合金を高温材料として大きく発展させるためには、チタンの高温酸化や腐食挙動を十分に理解しておくことが強く望まれる。

これまでのチタンの高温酸化特性に関する研究によると、チタン表面に生成する酸化物スケールが単層構造¹⁾、内・外層の2層構造^{2)~4)}あるいは周期的多層構造⁵⁾⁶⁾を形成する等、酸化条件によって多様な形態を取ることが知られている。しかしながら、各形態のスケールの形成機構はもちろんのこと、生成条件さえも系統的に明らかにされておらず、十分な解明がなされていないのが現状である。

著者らはチタンの高温酸化に関する基礎的知見を得る

目的で、既に減圧した大気による純チタンの高温酸化について検討し、周期的多層構造を取るスケールの形態、生成条件ならびに成長速度を詳細に調査し、報告した⁷⁾。前報に続き、本研究では Ar-1% および 10% H₂O 雰囲気における 1 000-1 300 K の純チタンの酸化挙動を系統的に詳しく調査した。チタンないしはチタン合金の酸化速度は従来、全重量変化から評価している場合がほとんどであったが²⁾³⁾⁸⁾⁹⁾、本研究では前報と同様に酸素固溶限の大きい Ti 中への O の溶解とスケールの生成を分離して、それぞれの形成速度を別々に評価することにした。さらに生成したスケールの形態を考慮して、高温水蒸気雰囲気中での酸化機構について考察を加えた。

2. 実験方法

供試材は厚さ 3.3 mm の熱延板を素材とした。化学組成を Table 1 に示す。これを真空中、1 323 K、12 ks 加熱して結晶粒径を約 800 μm に調整した後、10 × 10 × 3 mm³ に切断し、表面研磨後、脱脂、洗浄して試料とした。酸化実験は流量 1 670 mm³/s の Ar-1% および 10% H₂O 雰囲気、1 000-1 300 K で最大 72 ks 実施した。使用した実験装置はこれまでの装置⁷⁾とほぼ同様である。

平成 3 年 9 月 2 日受付 (Received Sep. 2, 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.

得られた試料の表面および断面を光学顕微鏡ならびに EPMA を用いて観察し、生成したスケールの厚さを測定した。スケールの組成分析は EPMA と X 線回折に依った。

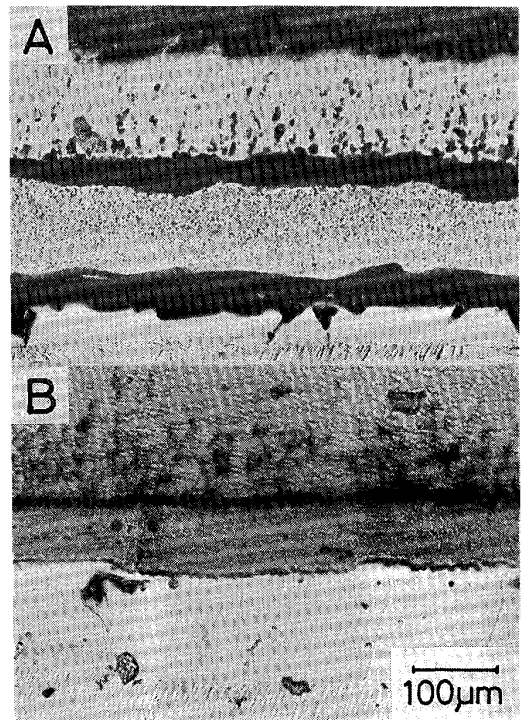
3. 実験結果および考察

3.1 スケールの形態

純チタンを Ar-10% H₂O 雰囲気中、1200 K で 18 ks (A) および 72 ks (B) 酸化した場合の試料断面の光顕組織を Photo. 1 に示す。生成したスケールは空洞はあるが比較的緻密な酸化物から成る外部スケールと多孔質な酸化物から成る内部スケールから構成されていた。

(A) では外部スケール/内部スケール/チタンの各境界に、また (B) では内部スケール中に試料を冷却して取り出す際に生成したと考えられる大きなき裂が観察される。18 ks (A) から 72 ks (B) へと酸化時間の経過に伴って、各スケールの厚みは漸次増加した。ただし、(B) では内部および外部スケール共に厚く成長したため、写真には外部スケールは写っていない。前報⁷⁾でも述べたが、チタンを高温酸化すると、チタン中に O が固溶することにより、純チタンの α (ちゅう密六方晶) $\rightarrow \beta$ (体心立方晶) 変態点以上でも α -Ti が安定化する領域が現れる。本研究で実施した温度域では β -Ti 中の O 固溶量は α -Ti 中のそれに比較してかなり小さい (1200 K; α -Ti で 33 at% O, β -Ti で ~ 1 at% O)¹⁰⁾ ことから、今後高温酸化で生じたこの領域を酸素浸透深さと呼ぶことにする。酸素浸透深さは Photo. 1 で確認されるように、酸化時間の経過に伴って漸次厚くなった。

Ar-10% H₂O 雰囲気中、1000 (A), 1100 (B), 1200 (C) および 1300 K (D) で各 36 ks 酸化した試料の光顕組織を Photo. 2 に示す。1000 K (A) の組織は生成したスケールが極めて薄く、しかも試料の冷却過程で剝離したことを示している。外部スケールと内部スケールの区別は明瞭ではない。酸素浸透深さは確認できる。1100 K (B) では外部スケールと内部スケールが識別できる程度まで厚くなり、1200 K (C) および 1300 K (D) では両スケールは共に十分厚く成長している。(D) ではスケールの成長が顕著なために外部スケールは写っていない。Photo. 2 は酸化温度が高いほど、両スケールおよび酸素浸透深さの成長が速いことを示して



A: 18ks B: 72ks

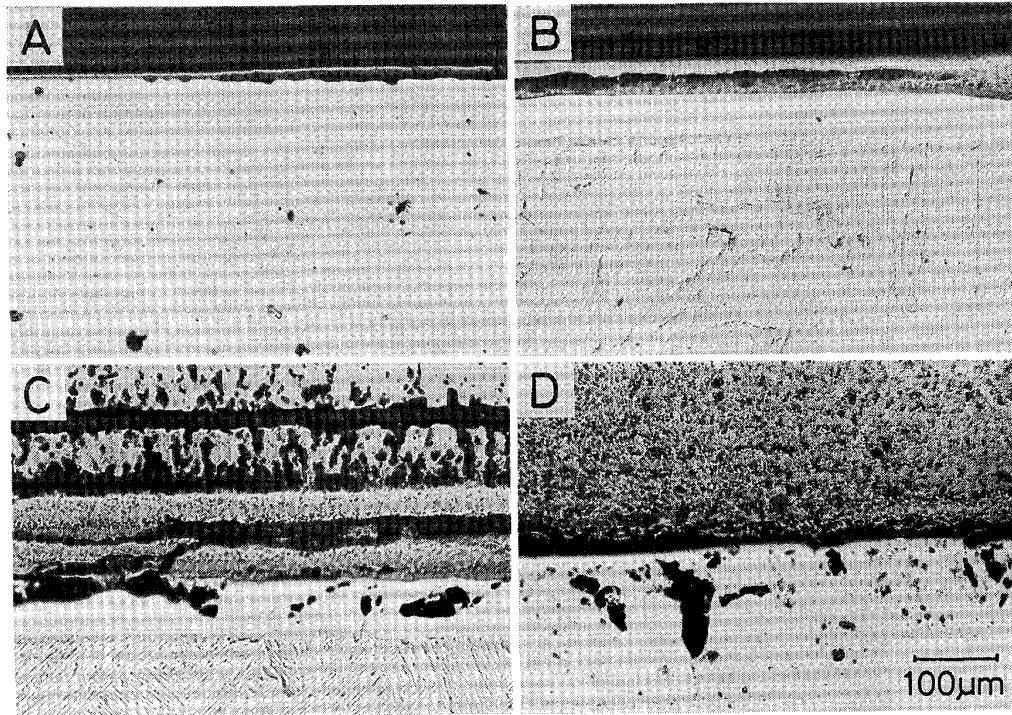
Photo. 1. Cross sections of titanium oxidized at 1200 K in Ar-10% H₂O.

いる。このような傾向はいずれの酸化時間でも確認された。なお、酸化温度が異なっても、酸化の速い 1200 および 1300 K の試料においてスケール/チタン境界のチタン内部に大きな空洞が所々に観察された以外、スケールの形態等に著しい差異は認められなかった。

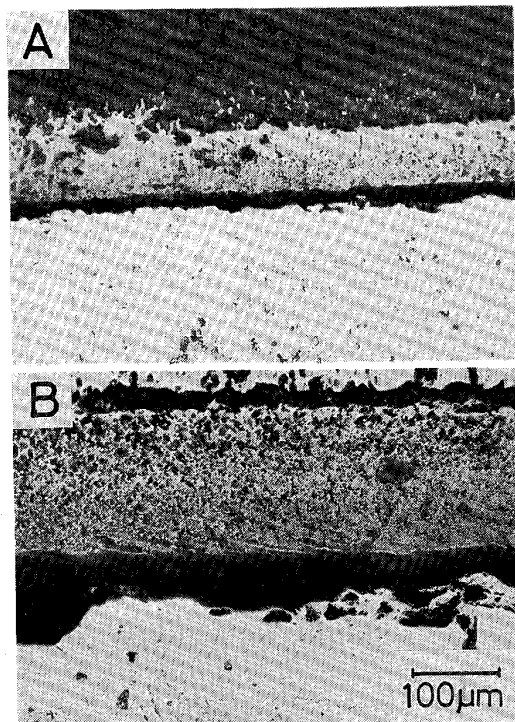
Ar-1% H₂O 雰囲気、1200 K でそれぞれ 18 (A) および 72 ks (B) 酸化した場合の試料断面の光顕組織を Photo. 3 に示す。この場合も Ar-10% H₂O 雰囲気の場合と同様にスケールは外部スケールと内部スケールから構成され、チタン内部には酸素が浸透したことを示唆する領域が観察された。いずれの領域も酸化時間の経過と共に厚く成長することは Ar-10% H₂O 雰囲気の場合と同様であった。

Ar-1% H₂O 雰囲気、1000 (A), 1100 (B), 1200 (C) および 1300 K (D) で各 36 ks 酸化した場合の光顕組織を Photo. 4 に示す。1000 K (A) では酸化の進行は極めて遅い。1100 (B), 1200 (C), および 1300 K (D) と酸化温度が高いほどスケールは厚く、酸素浸透深さは深くなった。この場合も内部スケール/チタン界面のチタン内部には所々に大きな空洞が観察された。

生成したスケールを試料から分離し、X 線回折を行ったところ、いずれの条件で酸化した場合でもこれまでの報告²⁴⁾と一致して、スケールはすべて TiO₂ (ルチ



A: 1000K B: 1100K C: 1200K D: 1300K

Photo. 2. Cross sections of titanium oxidized in Ar-10% H_2O for 36ks.

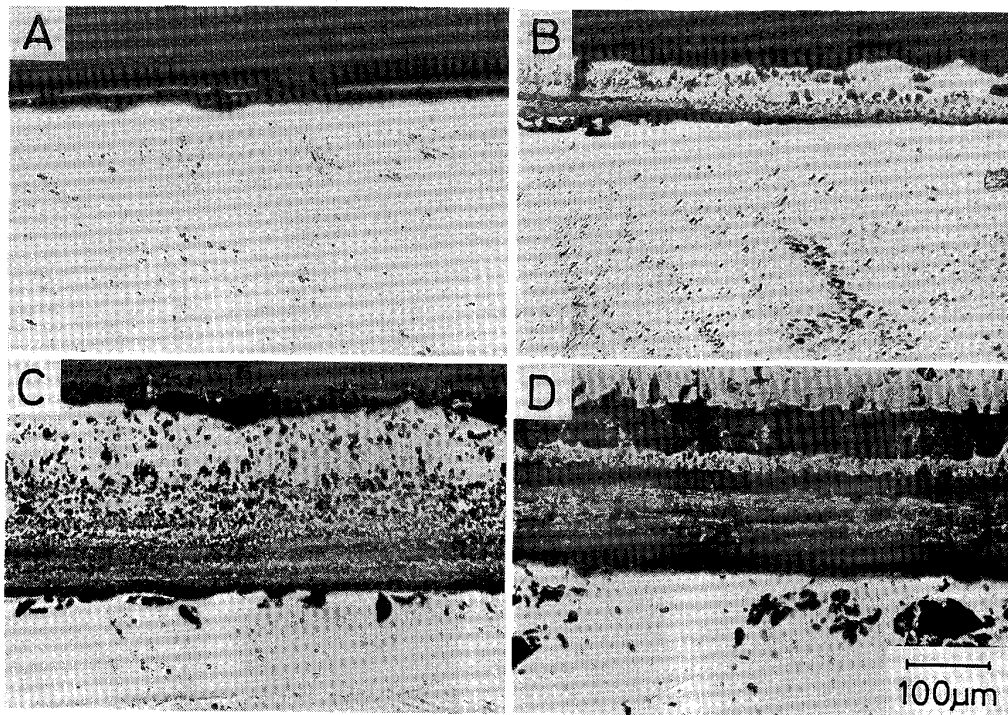
A: 18ks B: 72ks

Photo. 3. Cross sections of titanium oxidized at 1200K in Ar-1% H_2O .

ル)であった。他の酸化物は全く検出されなかった。なお、本研究で得られたルチルは非化学量論組成であり、厳密には $Ti_{1+x}O_2$ とすべきであるが簡便のため、本報では TiO_2 と表示する。

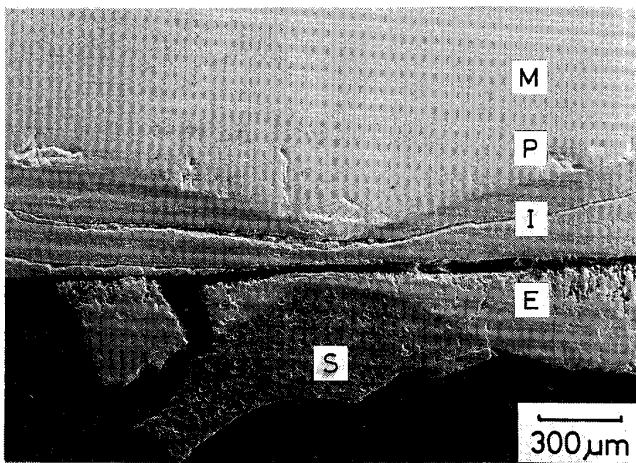
Photo. 5 は Ar-10% H_2O 中、1250 K で 72 ks 酸化した試料の支持台付近の断面を EPMA を用いて 2 次電子像を観察したものである。写真上の M, P, I, E および S はそれぞれ未酸化のチタン、酸素浸透部、内部スケール、外部スケールおよび磁製 (ムライト) 管製の試料支持台を示している。なお、写真の支持台の磁製管は複数回の酸化実験に繰り返し使用したものである。この写真によると、内部スケールおよび内部スケール/外部スケール境界にき裂があり、外部スケールの左端および磁製管は試料を取りはずす際に受けた力で破損している。Photo. 5 は内部スケール/外部スケール境界が元の試料表面であったこと、ならびに内部スケールと外部スケールは元の試料面よりそれぞれ内方および外方に成長したことを示している。試料支持台は外部スケールの成長によって外部スケール中に埋没し、内部スケールおよびチタン中の酸素浸透深さを示す領域は支持台近傍で O の浸透が阻害され、成長が遅れている。

Photo. 6 は Ar-1% H_2O 雰囲気、1300 K で酸化した試料の断面を EPMA によって観察した 2 次電子像であ



A: 1000K B: 1100K C: 1200K D: 1300K

Photo. 4. Cross sections of titanium oxidized in Ar-1% H_2O for 36ks.



M: Matrix P: A permeated region of oxygen in matrix
I: Internal scale E: External scale S: A part of supporting mullite tubes

Photo. 5. Cross sections of titanium oxidized in Ar-10% H_2O at 1250K for 72ks.

る。左端の比較的緻密で上端にき裂のある組織が外部スケールであり、中央付近の多孔質の組織が内部スケールである。この組織の中央にはき裂がある。右端は未酸化のチタンであり、その内部には所々に空洞がある。写真中央の水平白線部を O と Ti についてそれぞれの $K\alpha$ 線を用いて線分析にした結果によると、O は外部ス

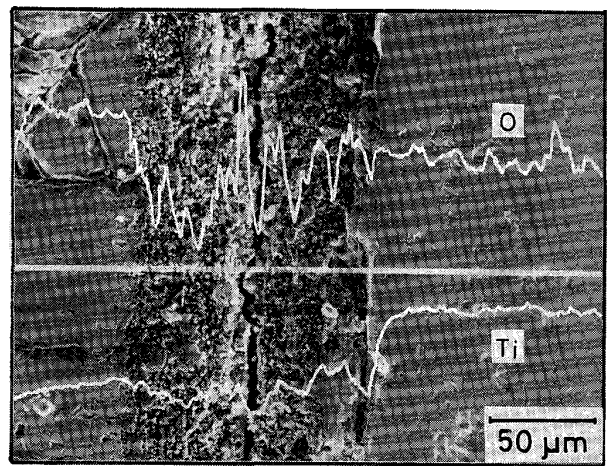


Photo. 6. Concentration profiles of O and Ti across titanium oxidized in Ar-1% H_2O at 1300K for 18ks.

ケールおよび内部スケールの酸化物の存在する部分で高く、チタン中(酸素浸透部)でもある程度検出されている。Ti については外部スケールおよび内部スケールである程度検出され、チタン中で多量に検出されている。他の条件で酸化した場合でもほとんど同様な結果が得られた。

以上、Ar-10% ないしは 1% H_2O 雰囲気 で Ti を高温

酸化した際、スケールはいずれも外部スケールと内部スケールの2層から成ることが確認された。このような結果は、従来の水蒸気を含む雰囲気での高温酸化で報告されている結果²⁾⁴⁾と良い一致がある。ただし、前報⁷⁾の減圧した空气中で酸化した場合にスケールが周期的な多層構造あるいは外部スケールのみの緻密な単層スケールを形成した結果とは全く異なる。減圧した空气中で酸化した場合とは酸化機構に著しい相違のあることが考えられる。

3.2 スケールおよび酸素浸透深さの成長速度

Fig. 1~Fig. 3 はそれぞれ Ar-10% H₂O 雰囲気中の酸化で生成した外部スケール、内部スケールおよび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。両スケールの厚みおよび酸素浸透深さは高温ほど成長が速く、しかもいずれの温度でもスケールの厚さないしは酸素浸透深さと(酸化時間)^{1/2}の間にはほぼ直線関係が成立した。ただし、1000 K で酸化した場合は酸化の進行が極端に遅く、最大 72 ks 程度の酸化時間では十分に酸化が進行しなかったため、解析できなかった。詳細は省略するが Ar-1% H₂O 雰囲気の場合についても同様の解析を行った。この場合、1300 K の酸化で生じた外部スケールに剝離が多発したため、外部スケールの解析ができなかった以外は Ar-10% H₂O 雰囲気の場合とほぼ同様の傾向を示す結果が得られた。

Ar-10% H₂O 及び 1% H₂O 雰囲気中の酸化による純チタン上の外部スケール、内部スケール及び酸素浸透深

さ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、各直線の勾配から成長速度定数を求め、Arrhenius プロットした結果をそれぞれ Fig. 4 および Fig. 5 に示す。両図によると、スケールおよび酸素浸透深さの成長速度は Arrhenius 式 ($K = K_0 \exp(-E/RT)$, K : 成長速度定数, K_0 : 定数, R : 気体定数, T : 絶対温度, E : 活性化エネルギー) にほぼ合うことがわかる。雰囲気中

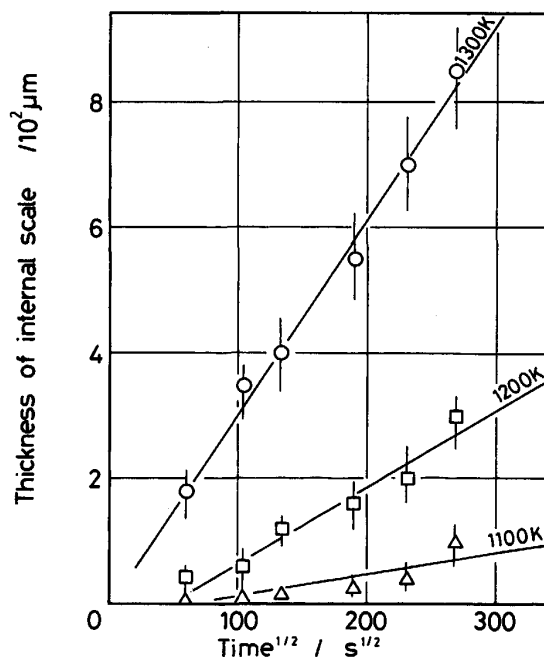


Fig. 2. Effects of temperature on the thickness of internal scale on titanium oxidized in Ar-10%H₂O.

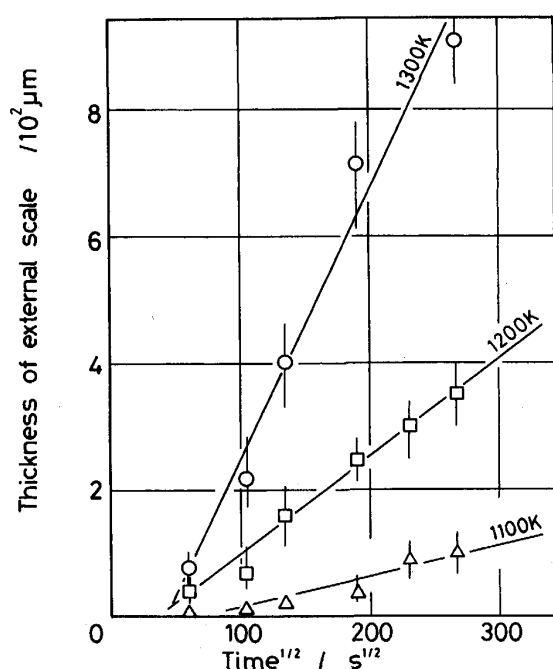


Fig. 1. Effects of temperature on the thickness of external scale on titanium oxidized in Ar-10%H₂O.

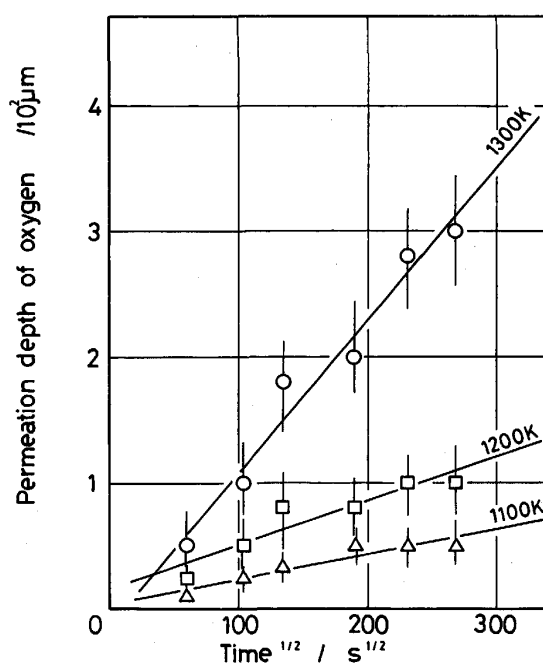


Fig. 3. Effects of temperature on permeation depth of oxygen in titanium oxidized in Ar-10%H₂O.

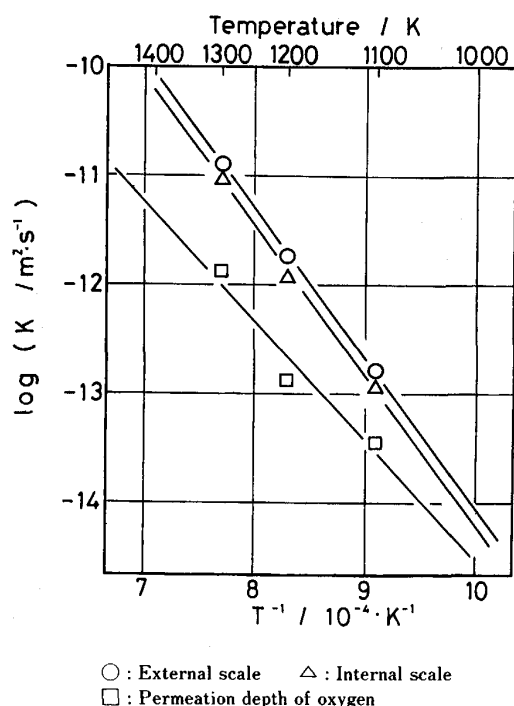


Fig. 4. Arrhenius plots of parabolic rate constants for scale formation and permeation of oxygen with titanium oxidized in Ar-10% H_2O .

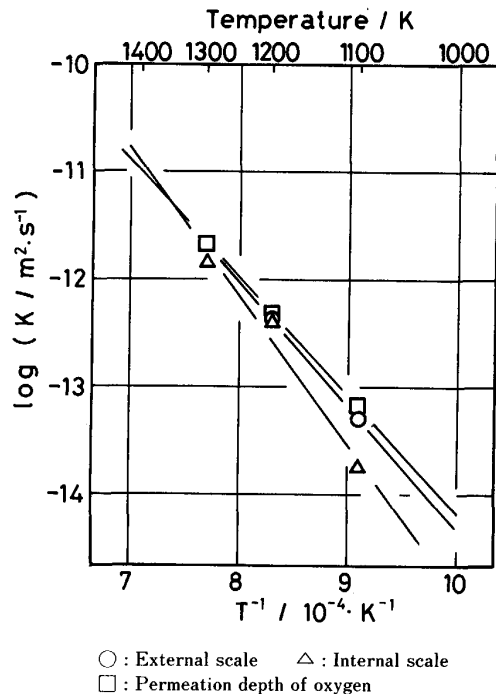


Fig. 5. Arrhenius plots of parabolic rate constants for scale formation and permeation of oxygen with titanium oxidized in Ar-1% H_2O .

の H_2O 量が多いほど、外部スケールおよび内部スケールの成長速度は大きく、酸素浸透深さのそれは小さい。両スケールおよび酸素浸透深さの成長が Arrhenius 式

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

	External scale	Internal scale	Permeation depth of oxygen
Ar-1% H_2O	238	261	209
Ar-10% H_2O	261	260	209

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 に示す。

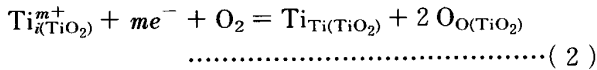
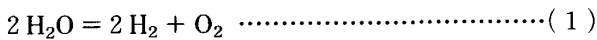
既述のように両スケールの厚さおよび酸素浸透深さと酸化時間の間には放物線則が成立し、それぞれの成長が拡散律速であることを示唆した。そこでこれまで報告されている α -Ti、 β -Ti および TiO_2 中の主要元素の拡散に関するデータ^{11)~13)}と比較してみた。Table 2 に示したように、外部スケールおよび内部スケールの成長の見掛けの活性化エネルギーは両雰囲気で 238~261 kJ/mol であった。この値は TiO_2 (ルチル) 中の O^{2-} あるいは Ti^{4+} の拡散の活性化エネルギー (それぞれ 251 kJ/mol および 238 kJ/mol) に近い。しかし両イオンの拡散の活性化エネルギーは近接しており、この結果だけからはいずれのイオン種が両スケールの成長を律速しているのか判断するのは難しい。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両雰囲気共に 209 kJ/mol であったが、これは 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 の内方拡散に律速されている可能性がある。

3.3 酸化機構

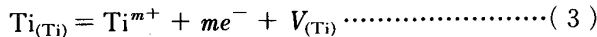
水蒸気雰囲気中で高温酸化した時に生成するスケールがいずれも TiO_2 のみから構成されていたことから、酸化は次のような過程を経て進行するものと考えられる。

まず、酸化の初期には前報⁷⁾で述べたとほぼ同様な過程を経て酸化は進行するであろう。すなわち、雰囲気が水蒸気を含むことから、雰囲気中の H_2O 分子は Ti 表面に吸着し、その一部は解離して O の供給源となる。解離した O は表面の Ti と反応して低級酸化物を経て TiO_2 を生成し、酸化皮膜を形成する。スケール中に低級酸化物が検出されないことから、反応は高温のため十分に速いと考えられる。表面が皮膜で被覆されるに従って、酸化は漸次抑制されるようになる。Ti 表面が緻密な TiO_2 皮膜で完全に被覆されると表面での Ti と O との直接接触は断たれ、以後は TiO_2 被膜を通しての Ti の外方拡散または O の内方拡散によってのみ酸化が進行するようになる。 TiO_2 表面で H_2O が解離することで O が供給される。

TiO₂ はフレンケル欠陥を有する金属過剰型の n 型酸化物であることから、TiO₂/雰囲気界面では、



Ti/TiO₂ 界面では、



の反応が起きていると考えられる¹²⁾¹⁴⁾。ここで Ti_{Ti(TiO₂)}, O_{O(TiO₂)}, Ti_{Ti(TiO₂)}^{m+} (m=3 ないしは 4), e⁻, Ti_(Ti), Ti^{m+} および V_(Ti) はそれぞれ TiO₂ の副格子の Ti イオン, O イオン, 格子間チタンイオン, 電子, 金属チタン中の Ti, Ti イオンおよび空孔である。

前述のように、本研究で得られたスケールは元の試料面より外側に外部スケール、内側に内部スケールを形成して成長した。これはスケール層を通して、外部スケールは Ti の外方拡散、内部スケールは O の内方拡散によって成長したことを示している。TiO₂ 中の拡散現象は EPR¹⁵⁾、内部摩擦¹⁶⁾、定常クリープ¹⁷⁾、電導度¹⁸⁾、熱重量分析¹⁹⁾等によって詳しく研究されている。これまでの研究を総合すると、本研究で調査した雰囲気 (P_{O₂} = 10⁻¹⁴ ~ 10⁻¹¹ Pa) では TiO₂ 中の Ti の移動は格子間位置の Ti_{Ti(TiO₂)}⁴⁺ の拡散に律速される¹²⁾ものと判断され、したがって、反応は次のようにして進行すると考えられる。まず Ti/TiO₂ 界面で式(3)に従い、Ti⁴⁺ と 4e⁻ が生成し、金属中に空孔 1 個が導入される。生成した Ti⁴⁺ と 4e⁻ は TiO₂ 中を Ti_{Ti(TiO₂)}⁴⁺ と 4e⁻ として外方拡散して TiO₂/雰囲気界面で H₂O から解離して生じた 2O と反応し、TiO₂ 1 分子を生成して外部スケールを形成する。この考えは外部スケールの成長が TiO₂ 中の Ti (ないしは O) の拡散律速を示唆した 3・2 の結果と矛盾しない。一方、金属 Ti 中に導入された空孔は集積して Ti 中にボイドを形成する。チタン中にボイドが形成されることは Photo. 1~6 で確認されたとおりである。

TiO₂/雰囲気界面では H₂O から解離した O の一部は TiO₂ の一方の副格子を構成する O²⁻ あるいは V_O²⁺ の移動に伴って内方拡散し、Ti/TiO₂ 界面に到達する。β-Ti および α-Ti 中に O はそれぞれ最大約 1 at%, 33 at% (1 200 K) 固溶することから、O は TiO₂ を生成するのに必要な P_{O₂} に達するまで金属 Ti 中に固溶する。固溶 O は α ⇌ β 変態点を上昇させ、α 相を安定化する¹⁰⁾ため、純 Ti の変態点以上の高温で酸化した試料の断面を観察すると、O が浸透した領域が識別できるようになる。Ti の高温酸化でスケール/金属界面近傍の Ti 中に O が浸透したことを示す領域が現れること

はこれまでも報告されている¹⁾³⁾⁶⁾。高温酸化による α-Ti 中への O の固溶量については最大 20~25 at% を超えないとする報告もある^{20)~23)}が、最近の WIEDMANN らの X 線回折によると²⁴⁾、O 固溶量は最初の 20 at% から 25 at% そして最大 34 at% へと漸次高く変化すると報告されている。固溶した O は α-Ti 中の八面体格子間に位置することで、Ti の単位胞が膨張—特に C 軸方向に膨張—すると言われている⁴⁾²⁴⁾。本実験の Ar-10% H₂O 雰囲気で 1 200 K, 72 ks 酸化した試料の内部スケールと接した O 浸透層について、X 線解析により格子定数を調べたところ、a₀ = 0.2956 nm, c₀ = 0.4733 nm を得た。この値は試料中心部での値 a₀ = 0.2950 nm, c₀ = 0.4700 nm, また α-Ti の ASTM カードの掲載値 a₀ = 0.2950 nm, c₀ = 0.4686 nm より大きい。O 固溶量と格子定数の正確な相関が明白でないため、O 固溶量を導出することはできないが、得られた格子定数から判断して、酸素浸透層の α-Ti 中に O が相当量固溶していると考えられる。Ti/TiO₂ 界面で P_{O₂} が漸次増加し、TiO₂ が生成するのに必要な P_{O₂} に達すると、O は Ti と反応し TiO₂ となり、内部スケールを形成する。3・2 で内部スケールの成長が TiO₂ 中の O (あるいは Ti) の拡散律速を示唆したことから、内部スケールの成長は TiO₂ 中の O²⁻ あるいは V_O²⁺ の内方拡散が律速しているものと推察される。以上の過程が連続しておこることにより、各スケールおよび酸素浸透深さはしだいに厚く成長するようになるものと考えられる。

なお、外部スケール (緻密) および内部スケール (多孔質) を構成する TiO₂ は X 線回折によると、いずれもルチルの結晶構造 (正方晶) を示し、前者の格子定数は a₀ = 0.4594 nm, c₀ = 0.3009 nm, 後者のそれは a₀ = 0.4593 nm, c₀ = 0.2969 nm であった。これらの値は ASTM カードの掲載値 a₀ = 0.45933 nm, c₀ = 0.29592 nm に比べて、c₀ が大きい傾向を示した。これはおそらく非化学量論組成である TiO₂ の欠陥構造に相違があるものと考えられるが、詳細は不明で今後の解明を待たなければならない。

なお、本研究においては前報⁷⁾の減圧した大気による高温酸化とは異なり、生成した TiO₂ が 2 層構造をとり、周期的多層構造あるいは単層構造を示さなかった。理由の詳細は明らかではないが、本研究の雰囲気では酸化の進行に伴って TiO₂ が生成し、TiO₂ 中を O が内方拡散する一方、Ti が外方拡散した結果、Ti/TiO₂ 界面での TiO₂ 生成量が多層構造 (外部スケールの形成が無い) あるいは単層構造 (内部スケールの形成が無い) を

形成する場合より少ないあるいは無いことに原因があるのではないだろうか。Ti/TiO₂ 界面で TiO₂ 生成時の体積変化に伴って発生する Ti 中の引張応力と TiO₂ 中の圧縮応力が両層の間で剥離を起こす程度まで大きくならないために、周期的多層構造にならなかったものと推定される。ただし、なぜに雰囲気異なると生成するスケールの形態に著しい相違が現れるのかについては今後さらに検討する必要がある。

4. 結 言

チタンの高温酸化挙動を明白にするために、Ar-1% および 10% H₂O 雰囲気中、1000~1300 K で純チタンを高温酸化し、生成した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調査した。

本研究では以下のことが明らかとなった。

(1) 酸化の進行に伴って、元の試料面の内側には多孔質な内部スケール、外側には比較的緻密な外部スケールが形成された。スケールはいずれも TiO₂ (ルチル) から構成されていた。チタン内部には O が浸透したことを示す領域が観察された。

(2) スケールが内部スケールと外部スケールから構成されていたことから、TiO₂ 中での O の内方拡散および Ti の外方拡散がそれぞれの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。

(3) 両スケール共に拡散律速を示唆する放物線則に従って成長した。成長の見掛けの活性化エネルギーとしていずれも 238~261 kJ/mol を得た。

(4) 酸素浸透深さの成長も拡散律速を示唆する放物線則に従った。成長の見掛けの活性化エネルギーとして 209 kJ/mol を得た。O の浸透は α -Ti 中の O の内方拡散に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栗田佳祐(現:トヨタ車体(株)), 黒川政人(現:日本高

周波鋼業(株)) 両工学士に深く感謝致します。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) J. UNNAM, R. N. SHENOY and R. K. CLARK: *Oxid. Metals*, **26** (1986), p. 231
- 2) F. MOTTE, C. CODDET, P. SARRAZIN, 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) F. NARDOU, P. RAYNAUD and M. BILLY: *Sixth World Conf. Titanium, France* (1988), p. 1947
- 5) G. BERTRAND, K. JARRAYA and J. M. CHAIX: *Oxid. Metals*, **21** (1983), p. 1
- 6) G. BERTRAND, D. CIOSMAK and J. J. HEIZMANN: *Sixth World Conf. Titanium, France* (1988), p. 1953
- 7) 草開清志, 杉原俊英, 大岡耕之: *鉄と鋼*, **78** (1992), p. 327
- 8) A. I. KAHVECI, G. WELSCH and G. E. WASIELEWSKI: *Sixth World Conf. Titanium, France* (1988), p. 1015
- 9) S. TANIGUCHI, T. SHIBATA and S. ITOH: *Materials Trans. JIM*, **32** (1991), p. 151
- 10) *Constitution of Binary Alloys*, 2nd ed. by M. HANSEN and K. ANDERKO (1958), p. 1069 [McGraw-Hill Book Company]
- 11) *金属データブック* (日本金属学会編) (1974), p. 24 [丸善]
- 12) J. R. AKSE and H. B. WHITEHURST: *J. Phys. Chem. Solids*, **39** (1978), p. 457
- 13) *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]
- 14) *金属材料の高温酸化と高温腐食* (腐食防食協会編) (1982), p. 35 [丸善]
- 15) G. V. CHANDRASHEKHAR and R. S. TITLE: *J. Electrochem. Soc.*, **123** (1976), p. 392
- 16) J. B. WACHTMAN and L. R. DOYLE: *Phys. Rev.*, **135** (1964), p. A276
- 17) W. M. HIRTHE and J. O. BRITTAİN: *J. Am. Cer. Soc.*, **46** (1963), p. 411
- 18) J. YAHIA: *Phys. Rev.*, **130** (1963), p. 1711
- 19) P. KOFSTAD: *J. Less-Common Metals*, **13** (1967), p. 635
- 20) A. E. JENKINS: *J. Inst. Met.*, **82** (1953-54), p. 213
- 21) T. HURLEN: *J. Inst. Met.*, **89m** (1960-61), p. 128
- 22) P. KOFSTAD, P. B. ANDERSON and O. J. KRUDTAA: *J. Less-Common Metals*, **3** (1961), p. 89
- 23) D. DAVID, E. A. GARCIA, X. LUCAS and G. BERANGER: *C. R. Acad. Sc., Paris*, **287** (1978), p. 125
- 24) K. E. WIEDEMANN and J. UNNAM: *TMS-AIME paper*, No. F84-14 (1984)