

# CO<sub>2</sub> 雰囲気における純チタンの高温酸化

草開 清志\*・黒田 紀明\*<sup>2</sup>・元平 勲\*<sup>3</sup>・大岡 耕之\*

High-Temperature Oxidation of Pure Titanium in CO<sub>2</sub> Atmosphere

Kiyoshi KUSABIRAKI, Noriaki KURODA, Isao MOTOHIRA and Takayuki OOKA

**Synopsis:** The oxidation behavior of pure titanium has been investigated in the temperature range of 1000K to 1300K in CO<sub>2</sub> or Ar-10%CO<sub>2</sub> atmosphere.

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

The parabolic rate laws were confirmed on growth of external scale layer and the permeation depth of oxygens in titanium with the apparent activation energies, 266 and 226kJ/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

純チタンの高温酸化挙動を明白にするために、これまで著者らは67-2670Paの減圧した空気中ならびにAr-(1, 10%) H<sub>2</sub>O雰囲気中、1000-1400Kにおける高温酸化挙動を系統的に調査し、詳しく報告してきた<sup>1)2)</sup>。これらによると、純チタンを減圧した空気中、1000-1200K (67Pa) あるいは1000-1300K (267, 2670Pa) で酸化すると、スケールは元の試料面より内側に1層が約1μm幅の酸化物層から成る周期的多層構造を形成すること、ならびにこれより高温で酸化した場合、スケールは試料面より外側にち密な単一酸化物層を形成して成長することを明らかにした。一方、Ar-(1, 10%) H<sub>2</sub>O雰囲気中で酸化した場合、元の試料面の内側に多孔質な内部スケールを、また外側には比較的ち密な外部スケールを形成して、2層構造を構成することを明らかにした。生成するスケールはいずれの場合もTiO<sub>2</sub> (ルチル)であったが、その生成形態には著しい相違のあることを確認した。チタンの高温酸化については、著者らの報告以外にもこれまでいくつかの報告がある<sup>3)~13)が、いずれもチタンおよびチタン合金上に生成する酸化スケールは酸化条件によって周期的多層、単層、内・外層の2層構造を取ることが報告されている。しかしながら、このようなスケールの多様な形態の形成機構はもちろんのこと、生成条件さえもいまだに十分に解明されておらず、不明な点が多く残されているのが現状である。</sup>

本研究では生成するスケールの一層当たりの厚みがかなり厚い周期的多層を形成するとされながら<sup>9)</sup>、詳しい報告のないCO<sub>2</sub>雰囲気中での高温酸化について系統的な調査を行ない、雰囲気の影響を詳しく調査することにした。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<sup>3)~6)</sup>、本研究では前報までの報告と同様に、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、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、CO<sub>2</sub>雰囲気中での高温酸化機構について考察を加えた。

## 2. 実験方法

厚さ3.3mmの純チタンの熱延板を供試材とした。化学組成をTable 1に示す。これを真空中、1323K、1.2ks加熱して結晶粒径を約800μmに調整した後、3mm×10mm×10mm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。酸化実験は流量1670mm<sup>3</sup>/sのCO<sub>2</sub>およびAr-10%CO<sub>2</sub>雰囲気、1000-1300Kで最大72ks実施した。酸化性ガスはシリカゲルを通した後、(株)エステック製マスフローコントローラ

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

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

平成5年5月24日受付 平成5年10月8日受理 (Received on May 24, 1993; Accepted on Oct. 8, 1993)

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

\* 2 富山大学工学部学生 (現: (株)ユーコム) (Student, Faculty of Engineering, Toyama University, now UCOM Co.,Ltd.)

\* 3 富山大学工学部学生 (現: 立山アルミニウム工業(株)) (Student, Faculty of Engineering, Toyama University, now Tateyama Aluminum Industry Co.,Ltd.)

SEC-400MARK 3 を用いて必要成分と流量を調整し、酸化処理炉に導いた。

酸化処理炉はこれまで使用した装置<sup>1)2)</sup>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、生成したスケール等の厚さを測定した。さらにEPMAとX線回折によって各スケールの組成分析を行なった。

### 3. 実験結果および考察

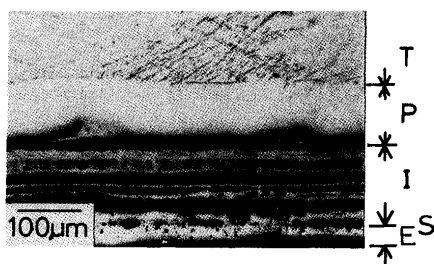
#### 3.1 スケールの名称

Fig. 1 はチタンをCO<sub>2</sub>ガス中、1200Kで54ks酸化処理した際に生成したスケール近傍の試料断面の光顕写真を示したものである。ここでスケールの名称と厚さの定義ならびに形態上の特徴を簡単に述べる。Sは元の試料面、EはSの外側に生成した外部スケール、IはSの内側に生成した内部スケールであり、後者は多層から成っている。Pは高温酸化によりβ-Ti中にOが固溶し、チタンのα→β変態点(1155K)以上でもα-Tiが安定化した領域である。β-Ti中のOの固溶量はα-Tiのそれに比べて本研究の温度領域ではかなり小さい(1200K; α-Tiで33at%O, β-Tiで約1at%O)ことから、今後、試料の冷却に際してβ→α-Ti変態が現われない層Pを、酸素浸透層と呼ぶことにする。Tは未酸化のチタンである。

#### 3.2 酸化条件とスケールの形態

チタンをCO<sub>2</sub>ガス中、1100Kで36 (A) および72ks (B) 酸化した際の試料断面の光顕組織をFig. 2 に示す。この温度で酸化すると内部スケールは1層が約20μmの厚みをもつ複数の層から成る比較的多孔質な酸化物から構成されていることを示している。酸化時間の経過に伴い、内部スケールは漸次厚く成長している。外部スケールは36ks酸化した試料では確認できない程度に薄く、72ksで表層部に剝離した状態でわずかに確認できる程度である。この温度では酸素浸透層は確認できない。

Fig. 3 はCO<sub>2</sub>ガス中、1300Kで10.8 (A) および36ks (B) 酸化した際の試料断面の光顕組織である。Fig. 2 に比べて、



S: Surface of sample before oxidation  
E: External scale I: Internal scale  
P: Oxygen permeated zone  
T: Titanium

Fig. 1. Cross section of titanium oxidized at 1200K for 54ks in CO<sub>2</sub>.

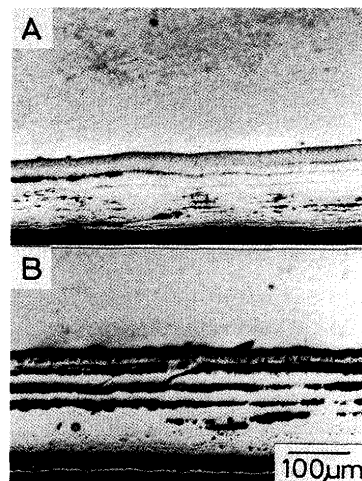


Fig. 2. Cross sections of titanium oxidized at 1100K for 36(A) and 72ks(B) in CO<sub>2</sub>.

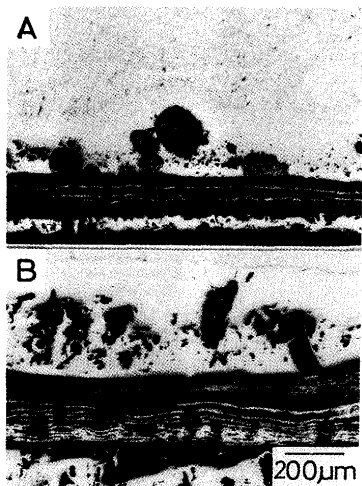


Fig. 3. Cross sections of titanium oxidized at 1300K for 10.8(A) and 36ks(B) in CO<sub>2</sub>.

酸化温度が高いため外部スケールは厚い。1100Kの酸化と同様に内部スケールは多層から成っている。外部スケール、内部スケール共に酸化時間の経過に伴い漸次成長している。Ti内部には酸化によりOが浸透したことを示す酸素浸透層が確認できる。酸素浸透層も酸化時間の経過と共に厚く成長している。酸素浸透層の内部には、X線回折で生成が確認されたTiCと考えられる丸い斑点状の相(Aに明確に認められ、この領域はHV2190の硬さを示した)と大きな空洞が多数生成している。TiCと考えられる生成物は均一に生成することではなく、局所的なばらつきがあった。

Fig. 4 はAr-10%CO<sub>2</sub>雰囲気中、1100Kで36 (A)、72ks (B) 酸化した際の試料断面の光顕組織である。Fig. 2 に比べて、CO<sub>2</sub>分圧が小さいために酸化は遅い。このため、スケール中の内部スケールと外部スケールの判別は難しい。Fig. 2 のCO<sub>2</sub>ガス中での酸化挙動から判断して、ここで生成しているスケールはほとんど内部スケールであろう。酸化時間が経過

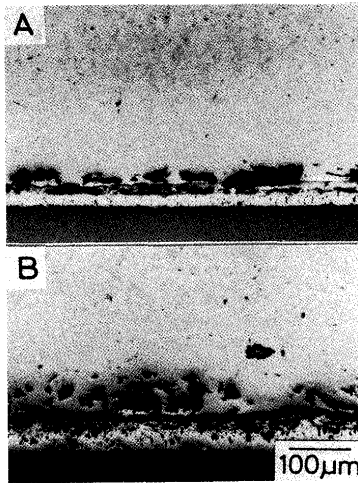


Fig. 4. Cross sections of titanium oxidized at 1100K for 36(A) and 72ks(B) in Ar-10%CO<sub>2</sub>.

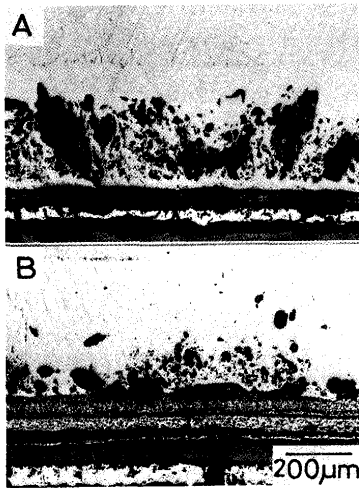


Fig. 5. Cross sections of titanium oxidized at 1300K for 36(A) and 72ks(B) in Ar-10%CO<sub>2</sub>.

するとスケールはしだいに厚く成長した。

Fig. 5はAr-10%CO<sub>2</sub>雰囲気中、1300Kで36(A)、72ks(B)酸化した際の試料断面の光顕組織である。内部スケール、

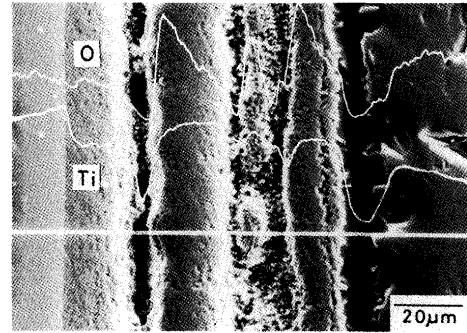


Fig. 7. Concentration profiles of O and Ti across titanium oxidized at 1300K for 10.8ks in CO<sub>2</sub>.

外部スケールおよび酸素浸透層は共に明瞭に認められ、Fig. 4の結果よりも高温で酸化しているために成長は速くなっている。酸素浸透層内部には大きな空洞が多数認められる。

Fig. 6はCO<sub>2</sub>ガス中、1200Kで72ks酸化した試料の外部スケール(A)と内部スケール(B)のX線回折結果を示したものである。外部スケールは酸化した試料に付着させたままで測定し、内部スケールは外部スケールを物理的に剥離した後、金属チタンに付着させた状態で測定した。Fig. 6によると外部スケールはTiO<sub>2</sub>(ルチル)から構成されていることを示し、内部スケールも主にTiO<sub>2</sub>(ルチル)から構成されていることを示した。なお、本研究で得られたルチルは非化学量論組成と考えられ、厳密にはTi<sub>1+x</sub>O<sub>2</sub>とすべきであるが、簡便のため、本報ではTiO<sub>2</sub>と表示する。内部スケール(および内部スケール近傍の酸素浸透層中)にはTiO<sub>2</sub>以外にTiCも検出された。金属Tiは内部の未酸化のTiが検出されたものである。

Fig. 7はCO<sub>2</sub>ガス中、1300K、10.8ks酸化した試料の断面をEPMAを用いて反射電子像を観察したものである。左端は未酸化のTiであり、中央の多少多孔質で複数の層からなる領域が内部スケールである。き裂を挟んで右端のち密な相は外部スケールである。減圧した空気中でのチタンの高温酸化では、スケールは一層の厚みが約1µmの酸化物(TiO<sub>2</sub>)薄層から成る周期的多層構造を形成したが、CO<sub>2</sub>

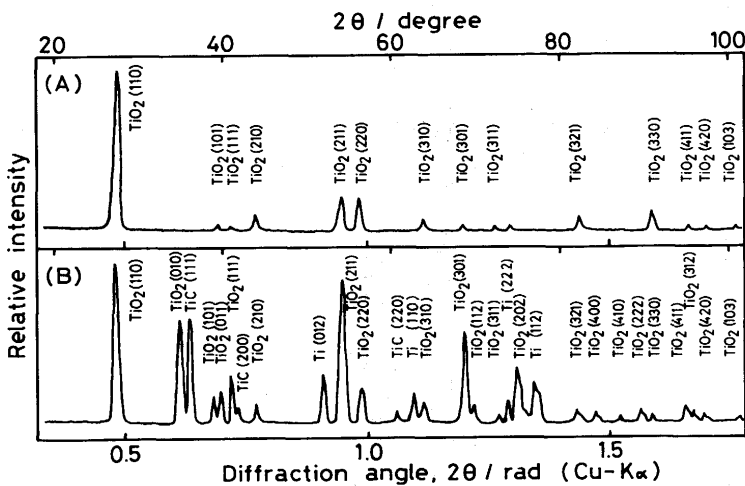


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of external(A) and internal(B) scale on titanium oxidized at 1200K for 72ks in CO<sub>2</sub>.

ガス中での高温酸化で生成した内部スケールは多層構造を形成したものの、層厚には明確な規則性は認められなかった。層の厚みは10-30 $\mu\text{m}$ に達し、極めて厚い傾向を示した。内部スケール中の層と層の間は微細な酸化物粒子で弱く結合されていることを暗示した組織である。外部スケールは極めて密な酸化物層から成っている。下部水平白線部すなわち、スケールの厚み方向をOとTiの特性X線を用いて線分析した結果によると、Oはスケール中の酸化物 ( $\text{TiO}_2$ ) が生成している領域で濃度が高い。Tiについても酸化物相と未酸化の金属部で高濃度になっている。この写真ではTiCの存在位置は明らかではない。

3.3 スケールと酸素浸透層の成長速度

Fig. 8は $\text{CO}_2$ ガス中で酸化したチタンの外部スケールの厚さと酸化時間の平方根との関係を示したものである。なお、外部スケールは場所により起伏を伴ったことから、平均的位置から厚みを評価したものである。Fig. 8によると、1200-1300Kの温度範囲では外部スケールの厚みと酸化時間の間には直線関係が認められ、両者には拡散律速を示唆する放物線則が成立することを示した。高温で酸化するほど外部スケールの成長速度は速い傾向がある。1000-1100Kの温度では外部スケールの成長は遅く、極めて薄いため、成長速度を解析することはできなかった。

Fig. 9は $\text{CO}_2$ ガス中で酸化した際の酸素浸透層の厚さと酸化時間の平方根との関係を示したものである。この場合には酸素浸透層内に生成した空洞の大きさが均一でなかったことから、これを無視して厚みを評価したものである。Fig. 9によると、酸素浸透層の厚さと酸化時間の平方根の間にも直線関係が成立し、この場合も拡散律速を示唆する放物線則が成立することを示した。

内部スケールについては、スケールが多層を構成し、しかも各層の厚みならびに層間の間隙は場所により不均一で

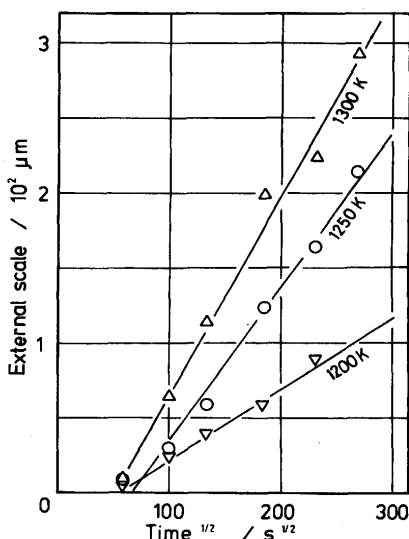


Fig. 8. Effects of temperature on the thickness of external scale on titanium oxidized in  $\text{CO}_2$ .

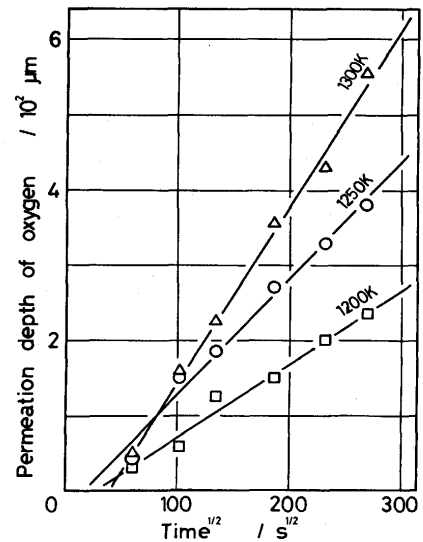


Fig. 9. Effects of temperature on permeation depth of oxygen in titanium oxidized in  $\text{CO}_2$ .

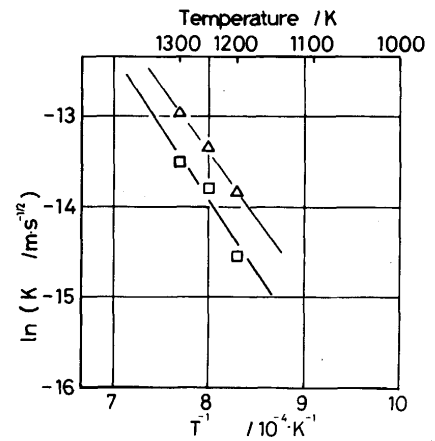


Fig. 10. Arrhenius plots of parabolic rate constants for external scale formation ( $\square$ ) and permeation depth of oxygen ( $\triangle$ ) with titanium oxidized in  $\text{CO}_2$ .

あったことから、正確な挙動を把握することは困難であった。

Ar-10% $\text{CO}_2$ 中での酸化についても同様な解析を行なったが、100% $\text{CO}_2$ 中の酸化に比べて酸化速度が遅い傾向が認められた以外は、酸化挙動はほぼ類似した傾向を示した。

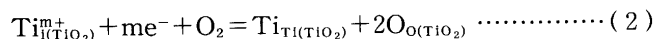
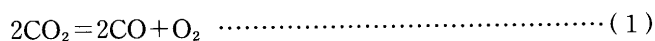
$\text{CO}_2$ ガス中の酸化による純チタンの外部スケールおよび酸素浸透層の成長が拡散律速を示唆する放物線則に従ったことから、各直線の勾配から成長速度定数を求め、Arrheniusプロットした結果をFig.10に示す。Fig.10によると、外部スケールおよび酸素浸透層の成長速度はArrhenius式 ( $K = K_0 \exp(-E/RT)$ ,  $K$ : 成長速度定数,  $K_0$ : 定数,  $R$ : 気体定数,  $T$ : 絶対温度,  $E$ : 活性化エネルギー) にはほぼ合うことがわかる。両者の成長がArrheniusの式に合うものと判断して、それぞれの成長速度に関する見掛けの活性化エネルギーを求めたところ、外部スケールの成長については266kJ/mol、酸素浸透層の成長については226kJ/molを得た。

### 3・4 酸化の過程

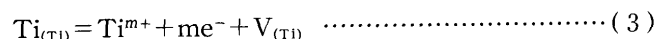
CO<sub>2</sub>雰囲気中で高温酸化した際の酸化機構の詳細は明らかではないが酸化は概ね次のような過程を経て進行するものと考えられる。

まず、酸化の初期では雰囲気の一部のCO<sub>2</sub>分子はTi表面で解離してOの供給源となる。Oは表面のTiと反応して、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、反応は十分に速いものと考えられる。Ti表面が密なTiO<sub>2</sub>皮膜で完全に被覆されると、表面でのTiとOの直接接触は断たれ、以後はTiO<sub>2</sub>皮膜を通しての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<sub>2</sub>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、TiO<sub>2</sub>/雰囲気界面では、



Ti/TiO<sub>2</sub>界面では、



の反応が起きていると考えられる<sup>14)</sup>。ここで、Ti<sub>Ti(TiO<sub>2</sub>)</sub>, O<sub>O(TiO<sub>2</sub>)</sub>, Ti<sub>Ti(TiO<sub>2</sub>)</sub><sup>m+</sup> (m = 3ないしは4), e<sup>-</sup>, Ti<sub>(Ti)</sub>, Ti<sup>m+</sup>およびV<sub>(Ti)</sub>はそれぞれTiO<sub>2</sub>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。

本研究で得られたスケールは元の試料面の外側に外部スケール、内側に内部スケールを形成した。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。TiO<sub>2</sub>中の拡散はこれまで<sup>44)</sup>Tiトレーサー拡散<sup>14)</sup>, EPR<sup>15)</sup>, 内部摩擦<sup>16)</sup>, 定常クリープ<sup>17)</sup>, 熱重量分析<sup>18)</sup>等の測定によって詳しく調査されている。これらを総合すると、本研究で調査したP<sub>O<sub>2</sub></sub> = 10<sup>-3</sup> - 10<sup>0</sup> Paの雰囲気ではTiO<sub>2</sub>中のTiの移動は格子間位置のTi<sub>Ti(TiO<sub>2</sub>)</sub><sup>+</sup>の拡散に律速されている<sup>14)</sup>可能性が高い。この場合、反応は次のようにして進行するものと考えられる。まず、Ti/TiO<sub>2</sub>界面では式(3)の反応に従い、Ti<sup>4+</sup>と4e<sup>-</sup>が生成し、金属中に空孔V<sub>(Ti)</sub> 1個が導入される。生成したTi<sup>4+</sup>と4e<sup>-</sup>はTiO<sub>2</sub>中をTi<sub>Ti(TiO<sub>2</sub>)</sub><sup>+</sup>と4e<sup>-</sup>として外方拡散してTiO<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>界面に達し、ここでCO<sub>2</sub>から解離して生じた2Oと反応してTiO<sub>2</sub> 1分子を生成し、外部スケールを形成する。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Fig. 1-5で示されたとおりである。

TiO<sub>2</sub>/雰囲気界面ではCO<sub>2</sub>から解離したOの一部はTiO<sub>2</sub>の一方の副格子を構成するO<sup>2-</sup>あるいはV<sub>O</sub><sup>2-</sup>の移動に伴って内方拡散し、Ti/TiO<sub>2</sub>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% (1200K) 固溶する<sup>19)</sup>ことから、OはTiO<sub>2</sub>を生成するために必要なP<sub>O<sub>2</sub></sub>に達するまで金属

Ti中に固溶する。固溶したOはTiのα→β変態点を上昇させ、α相を安定化するため、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。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<sup>13)20)</sup>。CO<sub>2</sub>ガス中、1200K、72ks酸化した試料の内部スケールに近接する位置での酸素浸透部をX線解析し、格子定数を調査したところ、a<sub>0</sub> = 0.2955nm, c<sub>0</sub> = 0.4822nmを得た。この値は試料中心部での値a<sub>0</sub> = 0.2949nm, c<sub>0</sub> = 0.4677nm, またα-TiのASTMカードの掲載値a<sub>0</sub> = 0.2950nm, c<sub>0</sub> = 0.4686nmより大きい。純チタン中の固溶O量と格子定数の関係はWiedemannらが詳しく報告している<sup>21)</sup>。彼らの報告によると、O固溶量はa軸の値からは約7 at%, c軸の値からは約32 at%と推定できる。両軸からの値は必ずしも一致しないが、TiO<sub>2</sub>/Ti界面近傍ではOは固溶限度(約33 at%)までに達しているものと思われる。Ti/TiO<sub>2</sub>界面でP<sub>O<sub>2</sub></sub>が増加し、TiO<sub>2</sub>の形成に必要なP<sub>O<sub>2</sub></sub>に達すると、OはTiと反応してTiO<sub>2</sub>となり、内部スケールを形成する。一方、雰囲気中のCO<sub>2</sub>に由来するCはTiO<sub>2</sub>中を拡散し、Ti/TiO<sub>2</sub>界面に達して、ここでTiと反応することでTiCを形成するものと考えられる。

X線回折によると、外部スケールおよび内部スケールを構成するTiO<sub>2</sub>は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a<sub>0</sub> = 0.4594nm, c<sub>0</sub> = 0.2961nm, 後者のそれはa<sub>0</sub> = 0.4589nm, c<sub>0</sub> = 0.2958nmであった。これらはASTMカードの掲載値a<sub>0</sub> = 0.45933nm, c<sub>0</sub> = 0.29592nmとほぼ一致する値であった。

なお、CO<sub>2</sub>ガスによる高温酸化では、生成したTiO<sub>2</sub>は内・外層の2層構造を形成したが、内部スケールは既報の水蒸気を含む雰囲気中の高温酸化とは異なり、1層当たりの厚みの極めて厚い周期的多層構造を示した。ただし、減圧した大気による高温酸化ほどの微細な多層構造とはならなかった。これは、本研究のCO<sub>2</sub>ガス中では酸化の進行に伴ってTiO<sub>2</sub>が生成し、TiO<sub>2</sub>中をOが内方拡散する一方、Tiが外方拡散した結果、微細な多層構造(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、Ti/TiO<sub>2</sub>界面でのTiO<sub>2</sub>生成量が少ないあるいは多いことに原因があるものと考えられる。Ti/TiO<sub>2</sub>界面でTiO<sub>2</sub>生成時の体積変化に伴って発生するPilling-Bedworth比(TiO<sub>2</sub>/Ti = 1.77)に基づくTi中の引張応力とTiO<sub>2</sub>中の圧縮応力が両層の間で時折剥離を起こす程度までしか大きくならないために、微細な周期的多層構造(剥離が頻繁に発生した)あるいは周期性のない(剥離が起きない)内部スケールとはならなかったものと考えられる。

ただし、雰囲気中の相違によってスケールにこのような相違が現われたのは、生成したTiO<sub>2</sub>の非化学量論組成の相違やき裂や空隙の程度を含めた組織上の相違に基づくTiやOの拡散などの性質の相違が大きく影響しているものと考えられる。これら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らかにする目的で、CO<sub>2</sub>およびAr-10%CO<sub>2</sub>雰囲気中、1000-1300K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への酸素の浸透状態を主に組織観察と厚さの測定から調査した。

本研究で得られた結果は次のとおりである。

(1) 酸化の進行に伴って、元の試料表面の外側にち密な外部スケール、内側に多孔質な内部スケールが形成された。チタン内部にはOが浸透したことを示す酸素浸透層が観察された。外部スケール、内部スケールは共にTiO<sub>2</sub> (ルチル)から構成されていた。内部スケールおよび酸素浸透層中にはTiCの存在が確認された。

(2) スケールが外部スケールと内部スケールから構成されていたことから、TiO<sub>2</sub>中でのTiの外方拡散およびOの内方拡散が各スケールの形成に重要な役割を果たしていることが推定された。

(3) 外部スケールおよび酸素浸透層の成長は拡散律速を示唆する放物線則に従った。CO<sub>2</sub>ガス中で酸化した際のそれぞれの成長の見掛けの活性化エネルギーとして266kJ/molおよび226kJ/molを得た。

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。本研究の一部が(財)池谷科学技術振興財団研究助成金に依って実施されたことを記し、感謝の意を表します。

## 文 献

- 1) 草開清志, 杉原俊英, 大岡耕之: 鉄と鋼, **78** (1992), p.327
- 2) 草開清志, 杉原俊英, 大岡耕之: 鉄と鋼, **78** (1992), p.829
- 3) F.Motte, C.Coddet, P.Sarrazin, M.Azzopardi and J.Besson: *Oxid. Metals*, **10** (1976), p.113
- 4) A.M.Chaze and C.Coddet: *Oxid. Metals*, **21** (1984), p.205
- 5) A.I.Kahveci, G.Welsch and G.E.Wasielewski: *Sixth World Conf. Titanium*, France, (1988), p.1015
- 6) S.Taniguchi, T.Shibata and S.Itoh: *Materials Trans. JIM*, **32** (1991), p.151
- 7) A.E.Jenkins: *J.Inst. Metals*, **82** (1953-1954), p.213
- 8) P.Kofstad, K.Hauffe and H.Kjollestad: *Acta Chem. Scand.*, **12** (1958), p.239
- 9) G.Bertrand, K.Jarraya and J.M.Chaix: *Oxid. Metals*, **21** (1983), p.1
- 10) G.Bertrand, D.Ciosmak and J.J.Heizmann: *Sixth World Conf. Titanium*, France, (1988), p.1953
- 11) C.Coddet, P.Sarrazin and J.Besson: *J.Less-Comm., Metals*, **51** (1977), p.1
- 12) P.Sarrazin, F.Motte, J.Besson and C.Coddet: *J.Less-Comm. Metals*, **59** (1978), p.111
- 13) F.Nardou, P.Raynaud and M.Billy: *Sixth World Conf. Titanium*, France, (1988), p.1947
- 14) J.R.Akse and H.B.Whitehurst: *J.Phys. Chem. Solids*, **39** (1978), p.457
- 15) G.V.Chandrashekar 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) J.Yahia: *Phys. Rev.* **130** (1963), p.1711
- 18) P.Kofstad: *J.Less-Comm. Metals*, **13** (1967), p.635
- 19) *Constitution of Binary Alloys*, 2nd ed., ed. by M.Hansen and K.Anderko, (1958), p.1069 [McGraw-Hill Book Company]
- 20) K.E.Wiedemann and J.Unnam: *TMS-AIME paper*, No.F84-14, (1984)
- 21) K.E.Wiedemann, R.N.Shenoy and J.Unnam: *Metall. Trans. A*, **18A** (1987), p.1503