

工業用純チタン継目無管の特性に与える製造条件の影響

黒田 篤彦*・山川 富夫*・長島 啓介*²・川端 廣己*³

Effect of Manufacturing Conditions on the Properties of Commercially Pure Titanium Seamless Pipes
Atsuhiko KURODA, Tomio YAMAKAWA, Keisuke NAGASHIMA and Hiroki KAWABATA

Synopsis : The properties of the commercially pure titanium seamless pipe, manufactured by the inclined rolling process, was investigated in comparison with the pipe by the conventional hot extrusion process. The results were as follows.

(1) The titanium pipe without surface defects was successfully manufactured by the inclined rolling process.

The pipe, reheated and finish rolled in the alpha phase temperature, had a good surface properties and equiaxed structure after annealing heat treatment.

(2) Post annealed tensile properties of the rolled pipes satisfied the ASTM specification regardless of the reheating temperatures. The tensile properties of the rolled pipes, which were reheated in alpha phase region, were almost equivalent to that of the extruded pipe.

(3) Texture formed in the rolled pipe was similar to that of formed in the rolled plate when the pipes were reheated and finish rolled in alpha phase region. On the other hand, the texture in the rolled pipes which were reheated and finish rolled in beta phase region was transformed type. The (0002) reflection was strongly accumulated in the extrusion and the transverse directions in the extruded pipe.

(4) Longitudinal strength of rolled pipe, reheated and finish rolled in beta phase region, was higher than that of the pipes reheated in alpha phase region, due to the accumulation of (0002) direction along rolling direction.

Key words : commercially pure titanium ; seamless pipe ; inclined rolling process ; extrusion ; microstructure ; texture.

1. 緒言

工業用純チタン継目無管はその優れた耐食性を活かして化学工業用の配管等に、また低いヤング率を活用して海底油田のドリリングライザー管へ適用されている^{1,2)}。製造コストを低減できれば、さらに幅広い用途への拡大が期待できる。

従来、純チタン継目無管の製造は、ユージーンセジュール法に代表される熱間押し出し法により行われるのが一般的である³⁾。著者らは熱間押し出し法よりも生産性、製造歩留まりに優れた傾斜圧延法、いわゆるマンネスマン法による工業用純チタン継目無管の製造を検討している。これまでに穿孔圧延の可能性、延伸圧延条件などを調査し、工業用純チタン継目無管が傾斜圧延法により製造可能であることを基礎検討の段階で確認している⁴⁾。

本報告ではFig. 1に示す、マンドレルミルラインにより化学工業用配管に用いられる小径工業用純チタン継目無管の製造を検討した結果について報告する。傾斜圧延法は使用する圧延機により種々の方式が存在するが、マンドレルミルラインは小径管の製造に適した量産製造方式である。本

マンドレルミルラインでは、仕上げ圧延中の温度低下による割れの発生を防止するため、仕上げ圧延前に再加熱を受ける。また今回検討した寸法の小径継目無管では50%程度の加工率が仕上げ圧延で加わる。なお加工率は、加工率(%) = $(R_0 - R_f) / R_{fx} \times 100$ [R_0 : 加工前の断面積, R_f : 加工後の断面積] で定義される。50%程度の加工率が加わった場合、加工により製品組織が影響を受けるため、製品の品質には仕上げ圧延条件の検討が重要と考えられる。そこで本検討では再加熱温度が製品の品質に与える影響に注目した。製品の品質には仕上げ圧延の加工率も重要な材質制御因子

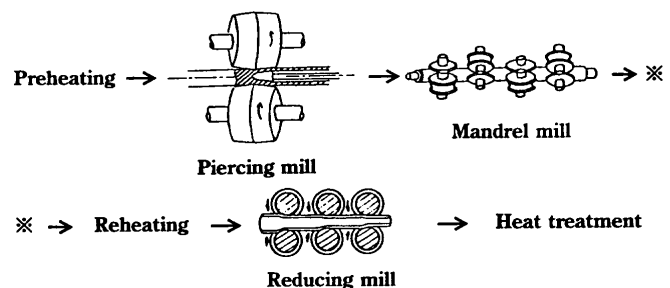


Fig. 1. Schematic illustration of the inclined rolling process.

平成9年8月18日受付 平成9年11月26日受理 (Received on Aug. 18, 1997; Accepted on Nov. 26, 1997)

* 住友金属工業(株)総合技術研究所 (Corporate Research & Development Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1-8 Fuso-cho Amagasaki 660-0891)

* 2 住友金属工業(株)ステンレスチタン技術部 (Stainless Steel & Titanium Technology Department, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

* 3 住友金属工業(株)和歌山製鉄所 (Wakayama Steel Works, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

であるが、製品寸法の制約から任意に変更できないため、今回は調査対象外とした。

一方熱間押し法により製造された工業用純チタン継目無管の組織、機械的性質、集合組織などを報告した例が見当たらない。そこで、熱間押し法で製造された工業用純チタンの継目無管の性質も併せて調査した。これらの結果を対比することで、純チタン継目無管の特性に与える製造方法の影響を比較、検討した。

2. 実験方法

2・1 供試材

試験には傾斜圧延法と熱間押し法により製造したASTMグレード3相当の工業用純チタン継目無管を用いた。供試材の化学成分をTable 1に示す。

傾斜圧延法の素材ピレットは、真空溶解で製造したインゴット(直径1m)を熱間で鍛造と圧延により製造した。ピレットの直径は143mmである。

ピレットは1323Kに加熱して穿孔圧延を行った後、引き続いてマンドレルミルにより延伸圧延を行い、直径110mm、肉厚11.5mmの素管とした。この素管を再加熱後、ストレッチレデューサーにより仕上げ圧延して、外径63.5mm、肉厚11.25mmの製品管とした。仕上げ圧延での加工率は48%である。再加熱温度はチタン板材の熱間圧延温度として一般的である1123K(以下高温 α 再加熱材)を標準とした。さらに低温 α 相温度域での再加熱(1023K再加熱, 以下低温 α 再加熱材)および β 相温度域での再加熱(1223K再加熱, 以下 β 再加熱材)も実施した。圧延温度は高温 α 再加熱材で1043K~1033K, 低温 α 再加熱材で943K~933K, また β 再加熱材の圧延温度は1143K~1133Kとなった。再加熱処理での加熱時間は、いずれも1.8ksである。

熱間押し工程は以下の通りである。熱間鍛造後の素材から機械加工により、外径174mm、肉厚65mmの押し用の中空ピレットを製造した。熱間押しでは1153Kに加熱後、ガラス潤滑材を用いて外径64mm、肉厚11.5mmの継目無管を製造した。押し工程での加工率は92%である。

2・2 調査項目

傾斜圧延による工業用純チタン継目無管の製管の可否について以下の検討を行った。まず製管後の継目無管の外観を観察し、製管工程における欠陥発生の有無について調査を行った。また製管材を圧延方向と平行に縦方向に切断した後、管内表面に発生しているスケールをショットブラストで除去して、管内表面側での欠陥発生の有無について調査を行った。さらに製管ままの状態での管の横断面上のマク

ロ組織を観察して組織の均一性を調査した。

つぎに傾斜圧延法と熱間押し法による製造方法の差異が、工業用純チタン継目無管の組織と機械的性質に与える影響を調査した。製管材のマイクロ組織を973Kで3.6ks焼鈍熱処理した後、観察した。観察位置は製管材の縦断面上で肉厚中心部である。また製品管の内表面でのガス吸収の程度を表面からの硬さ分布測定により調査した。硬さの測定は製品縦断面上で、ビッカース硬度(荷重100gf)により内表面から2.0mmまで測定した。さらに焼鈍後の状態で等軸組織が得られた条件について、製品の結晶粒径をJISH0501に従って求積法により測定した。

つぎに前記条件で焼鈍熱処理後の管肉厚中心部から平行部直径6.25mm、標点間距離25mmの丸棒引張試験片を管の圧延または押し出し方向と平行に採取し、室温での引張性質を調査した。引張試験はASTM-E8に準拠して行った。

さらに工業用純チタン継目無管での集合組織の形成状態を調査した。管の肉厚中心部から厚み1mmの円筒形素材を機械加工により採取し、硝酸により30 μ m厚みまで化学研磨して測定試料を作成した。測定はX線による透過法で(0002)面の集積状態を調査した。

3. 結果

3・1 外観およびマクロ組織観察結果

傾斜圧延により製管した工業用純チタン継目無管の外表面の観察結果をFig. 2に示す。傾斜圧延法による工業用純チタン継目無管の製造において、穿孔圧延機での穿孔効率が低いこと、すなわち素材と穿孔圧延のロールの間のスリップが大きいこと、が問題である⁴⁾。穿孔効率が低い場合、穿孔圧延中に穿孔素材表面での疵発生が起りやすくなる問題がある。

傾斜圧延法による実製造において、1323Kの加熱条件に穿孔圧延した製管後の外表面には、再加熱温度によらず工具



Fig. 2. Appearance of the commercially pure titanium seamless pipe, manufactured by the inclined rolling process.(1273K heated, 1123K reheated followed by the finish rolling for 48% reduction).

Table 1. Chemical composition of the materials (mass%).

Process	Fe	O	C	H	N	Ti
Rolling	0.05	0.200	0.006	0.002	0.006	Bal.
Extrusion	0.06	0.228	0.008	0.002	0.010	Bal.

との焼き付き、割れ等の欠陥が認められず良好であった。

管内表面の脱スケール後の観察結果をFig. 3に示す。実製造では純チタン素材とマンドレルバー、ロールなどの焼き付きによる疵発生が懸念された。しかし、製管後の表面にはこれらの疵は認められず、品質は良好であった。

傾斜圧延法により製造した工業用純チタン継目無管の横断面マクロ組織観察結果をFig. 4に示す。マクロ組織は再加熱温度によらず全断面にわたって均一であり、組織も全体として微細であった。また観察した断面内で割れ等の欠陥は認められず良好であった。しかし β 再加熱材の管内表面側では微細なシワ状の肌荒れが認められた。

以上をまとめると、再加熱温度を α 相温度域とすれば傾斜圧延法によって良好な表面性状と均質な内部組織を有する工業用純チタン継目無管の製造が可能である、と言える。

管内表面での表面下における硬さ分布測定結果をFig. 5に示す。 α 相温度域で再加熱した条件に比べて、 β 再加熱材では表面下での硬さの上昇が大きくなっている。チタンは β 相変態温度以上に加熱されるとガス吸収が急速に進行することが知られている⁵⁾。このため β 再加熱材は α 相温度域で再加熱した条件に比べて、再加熱中における管内表面のガス吸収による硬化層が激しく生じる。

β 再加熱材で管内表面でシワ状の肌荒れが生じる推定原因をFig. 6に模式的に示す。傾斜圧延法による製管では再加熱後にストレッチレデューサーで仕上り圧延が行われる。この圧延中に材料は管内表面に工具の拘束が無い状態で圧延方向に引張応力を受ける。このため、管の内表面は圧延方向

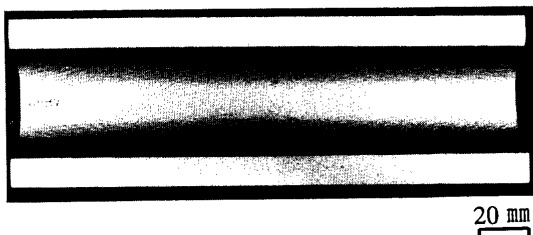
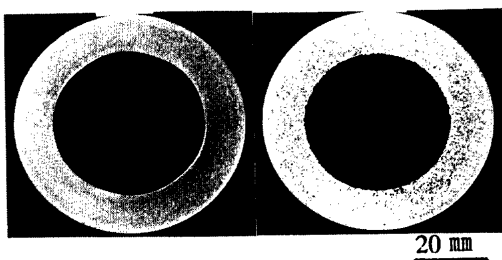


Fig. 3. Appearance of the inner surface on the commercially pure titanium seamless pipe manufactured by the inclined rolling process. (1273K heated, 1123K reheated followed by the finish rolling for 48% reduction).



(a) 1123K reheated (b) 1223K reheated

Fig. 4. Macro-structure on the cross section of the commercially pure titanium seamless pipes, manufactured by the inclined rolling process.

に引張変形するとともに、円周方向に圧縮変形を受ける。この際に β 再加熱材ではガス吸収が激しいため、表面での硬さが高くなり、管内表面での圧縮変形が生じにくい。このために β 再加熱材では圧延中に管の内表面での縮径が不足することになり、圧延後に表面の肌荒れが生じるものと考えられる。

さらにFig. 5では押し出し材の断面でも硬さの上昇が認められるが、この原因も押し出し前の加熱工程におけるガス吸収が原因と考えられる。しかし押し出しの場合、管内面側にマンドレルが挿入され押し出し加工中の内面側を拘束するために、管内面側での硬さの上昇は肌荒れを引き起こすおそれはない。

3・2 ミクロ組織

製管材の973Kで焼鈍した後のミクロ組織観察結果をFig. 7に示す。また結晶粒径をTable 2に示す。

傾斜圧延法により製管した工業用純チタン継目無管のミクロ組織は α 相温度域で再加熱圧延した場合、いずれも等軸組織となり、低温 α 再加熱材が細粒であった。これに対して β 再加熱材では973K焼鈍後も組織は針状組織となった。 β 再

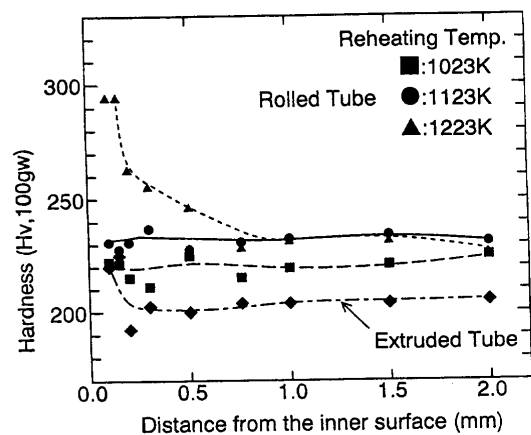


Fig. 5. Hardness distributions under inner surfaces of the commercially pure titanium seamless pipes, manufactured by the inclined rolling process in comparison with that of manufactured by extrusion process.

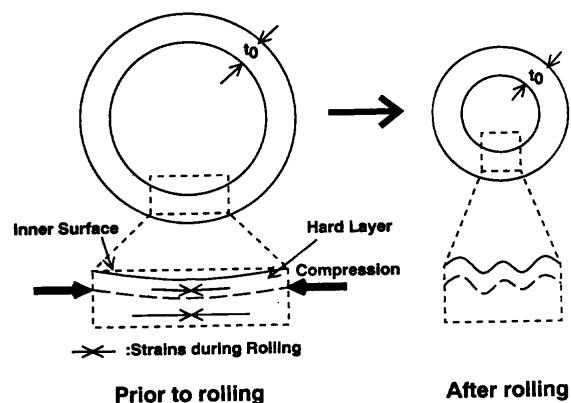


Fig. 6. Mechanism of rough surface formation on the β reheated pipes after the reducing rolling. Length of the arrow corresponds to the amount of strain.

加熱材では仕上げ圧延での圧延終止温度がβ相変態温度以上であったため、圧延終了後の変態により針状組織が形成されたものである。

一方、押し出し法による製管材は、973Kでの焼鈍後に等軸組織となり、傾斜圧延製管材のうち高温α再加熱材より若干粗粒となった。

3.3 引張試験結果

製管材を973Kで焼鈍した後の引張性質をTable 2に示す。傾斜圧延法による製管材の引張性質は、再加熱温度によらず従来製造法である熱間押し出し管と比べて大きな差異はなく、また引張性質も規格値を満足する。

傾斜圧延製管材において、再加熱温度がα相温度域である場合、低温α再加熱材が強度・延性ともに高温α再加熱材よりも若干高い値を示した。これは低温α再加熱材の焼鈍後の結晶粒径が細かいことによるものである。Fig. 8は0.2%耐力の結晶粒径依存性を示したものである。Conradらは0.28%の酸素を含む純チタンで降伏応力の結晶粒径依存性を調査し、Hall-Petchの関係から(1)式を得ている⁶⁾。

$$\sigma_{ps} = 392 + 8.43d^{-1/2} \dots\dots\dots (1)$$

(σ_{ps} : 降伏応力 (MPa), d : 結晶粒径 (mm))

今回の調査結果のうち、傾斜圧延法により等軸組織の得られた高温α再加熱と低温α再加熱材の結晶粒径と0.2%耐力の結果からHall-Petchの関係を求めると(2)式となる。

(2)式の関係を図8実線で示す。

$$\sigma_{ps} = 335 + 10.28d^{-1/2} \dots\dots\dots (2)$$

一方、Conradらは今回の調査材よりも酸素含有量の高い材料を用いているために、直接(1)式の関係を用いることができない。そこで、(1)式の粒径依存性に関する係数は今回調査した酸素量=0.2%の材料と同じと仮定し、1023K再加熱材の結果を(1)式に代入すると(3)式が得られる。

$$\sigma_{ps} = 347 + 8.43d^{-1/2} \dots\dots\dots (3)$$

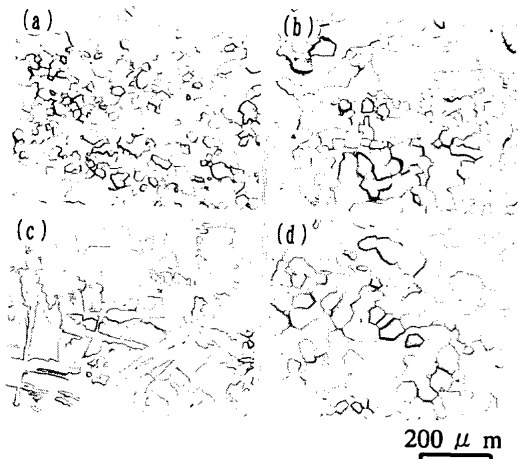
(3)式の関係を図8に破線で示す。(3)式より推定される1123K再加熱材の0.2%耐力は実測値とよく対応している。したがって、低温α再加熱材が高い強度を示した原因は、高温α再加熱材よりも結晶粒径が細粒となったためといえる。

一方、β再加熱材はα相温度域で再加熱した条件よりも強度が高く伸びが低い結果となった。β再加熱材の強度が高い原因は、後記する集合組織の影響を受けたものである。また同じく延性が低い原因は、マイクロ組織が針状組織であり、α相温度域での再加熱材より結晶粒径が粗大であるためである。

3.4 集合組織

製管材の焼鈍後の集合組織調査結果を図9に示す。

傾斜圧延法により製管された工業用純チタン継目無管の集合組織は再加熱温度の影響を受ける。すなわち高温α再加熱材と低温α再加熱材では、圧延後の集合組織はC軸が管表面垂直方向から円周方向に約50度傾いた方位を中心に集積している。これはα相温度域で加熱・圧延した工業用純チタン板材と類似の集合組織である。さらに低温α圧延材ではC



(a) Rolled pipe, 1023K reheated (b) Rolled pipe, 1123K reheated
(c) Rolled pipe, 1223K reheated (d) 1123K extruded pipe

Fig. 7. Micro structure on the longitudinal section of the commercially pure titanium seamless pipes, after annealed at 973K for 3.6ks.

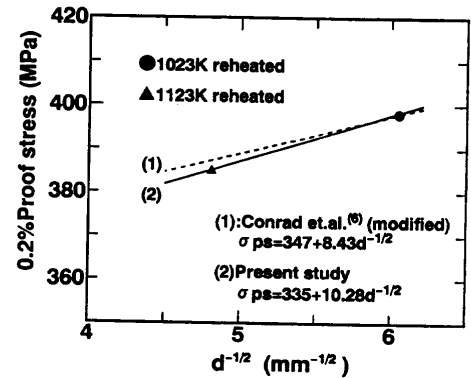


Fig. 8. Hall-Petch relation of commercially pure titanium seamless pipes manufactured by the inclined rolling process, reheated within alpha phase temperature.

Table 2. Room temperature tensile properties after annealed at 973K.

Process	Reheat temperature	Grain Size	Tensile Properties			
			0.2%PS	T.S.	El.	R.A.
Rolling	1023K	27 (μm)	398 (MPa)	544 (MPa)	31.0 (%)	51.6 (%)
	1123K	43	385	530	29.6	50.5
	1223K	—	429	559	27.8	48.2
Extrusion		48	400	590	28.2	44.6
Spec. (ASTM B337)		—	275 ~ 450	≥ 345	≥ 20	—

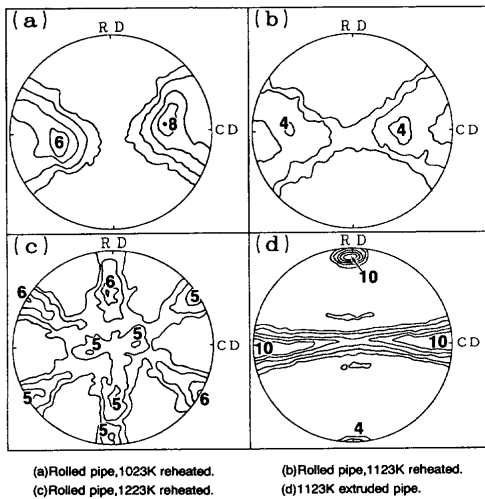


Fig. 9. Texture formation in the commercially pure titanium seamless pipes manufactured by the inclined rolling processes and the extrusion process. (RD: Rolling or extruding direction, CD: Circumferential direction).

軸の集積度が高くなる。ただし、C軸の集積度は7前後であり、全体として弱い集合組織となっている。なお、ここで集積度は特定の方位からのX線の反射強度を全方位のランダムな強度で規格化した値である。

β 再加熱材においてC軸は管表面垂直方向を軸として、圧延方向および圧延方向から円周方向に60度回転した方位でC軸が強く集積している。これは β 相温度域で圧延された後、 α 相に変態したものと類似の集合組織である⁷⁾。

押し出し管では傾斜圧延製管材と大きく異なり、C軸が押し出し方向および円周方向の2方位に強く集積した集合組織を形成している。

4. 考察

4.1 傾斜圧延製管材の集合組織について

傾斜圧延法では板の圧延と比べて加工中の素材に加わる加工履歴が異なるため、傾斜圧延後に形成される集合組織は若干形態が異なる。

再加熱前のマンドレルミル圧延終了後の集合組織をFig.10に示す。この状態では管円周方向にC軸が集積している。これは純チタン板の圧延におけるTransverseタイプ(Tタイプ)の集合組織と同等である。板圧延でのTタイプ集合組織は β 変態温度を通過しながら圧延された場合に形成される⁸⁾。

傾斜圧延法の製管工程のうち、マンドレルミルではチタンの素管が外表面は孔型ロールに、また内表面はマンドレルバーにより圧下を受け、板圧延と同じメタルフローの加工を複数段の圧延スタンドにより受ける。したがって β 域である1323Kに加熱され穿孔圧延機で中空となった素管は、マンドレルミル圧延中に β 変態温度を通過して圧延されたためにTタイプの集合組織が形成されたものと考えられる。

またFig.10では管表面垂直方向から円周方向に約50度回転

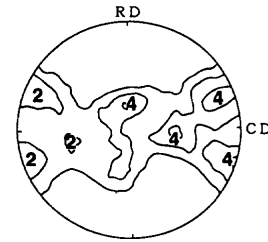


Fig. 10. Texture formation in the commercially pure titanium seamless pipe, rolled after the mandrel mill during the inclined rolling process.

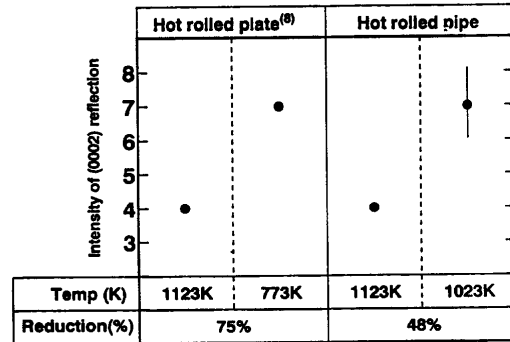


Fig. 11. Comparison of accumulative intensity of (0002) reflection between hot rolled plates and seamless pipes manufactured by the inclined rolling process.

した、 α 相温度域での圧延安定方位にもC軸の集積が認められる。これはマンドレルミルの後段側の圧延スタンドにおいて、素管が α 相温度域で圧延されたためである。

つぎに α 相温度域で再加熱後、仕上圧延した継目無管ではチタンの α 相温度域での圧延集合組織が形成されている。すなわちこの集合組織は α 相温度域で一方向に圧延された純チタン板材と同じである。

Fig.11に α 相温度域で再加熱した継目無管の圧延安定方位へのC軸の集積強度を、純チタン熱延板材の結果⁸⁾と比較して示す。この図から傾斜圧延後の純チタン継目無管におけるC軸の集積強度は4であり、1123Kに加熱して75%圧延した熱延板材と同程度の弱い集合組織を形成していることがわかる。さらに加熱温度を低下させると、傾斜圧延材および板圧延材ともにC軸の集積度が高くなる傾向を持つことがわかる。

レデュースミルでの圧延では圧延素管が圧延方向に引張変形を、円周方向に圧縮変形を受けるが、肉厚方向の圧下を受けない。しかし、レデュースミルによる圧延でも、板圧延と同じ方位にC軸が集積している。さらに、低温圧延では、傾斜圧延材と板圧延材ともに圧延安定方位へのC軸の集積強度が高くなる傾向を持つことがわかった。このことからチタンの熱間圧延による集合組織形成において、C軸が圧延安定方位へ集積するためには肉厚方向への圧下は必要条件ではないと言える。

さらに再加熱前の集合組織とレデュースミル圧延後の

集合組織を比較すると、再加熱前に存在した管肉厚方向と平行な方位へのC軸の集積がレデュースミル圧延により消滅している。チタンの変形では柱面すべりなど、C軸と直角方向のすべり系(aすべり)が主体的となることが知られている。しかし、aすべりのみの活動では管肉厚方向と平行な方位へのC軸の集積が消滅した理由が説明できない。すなわちレデュースミルでは肉厚方向への圧下加わらないために、管肉厚方向と平行な方位の結晶粒ではC軸回りに回転するだけで、圧延後も同方位への集積が残存するはずである。したがって、管肉厚方向と平行な方位へのC軸の集積が消滅するためには、双晶変形あるいはC軸方向にすべり成分を持つc+aすべりの活動が必要である。

チタンの双晶変形は高純度材の低温側で認められている^{9,10)}。今回調査した成分系は鉄、酸素などの不純物濃度が高く、かつ加工温度も1023K~1123Kと高いため、双晶変形の活動はないと考えられる。

一方、c+aすべりはC軸と平行な方向への高純度単結晶材の高温変形で観察されている¹¹⁾。とくに1073Kの変形では、C軸と平行な方向への変形のうち90%がこのすべり系の活動により発生しているとされる。また酸素量の高い多結晶材ではC軸と直角方向の室温変形でもc+aすべりの活動が報告されている¹¹⁾。

このことからレデュースミル圧延で管肉厚方向と平行な方位へのC軸の集積が消滅した理由は、c+aすべりの活動によるものと考えられる。

再加熱温度が β 相温度域である場合、レデュースミルでの圧延後の集合組織は、 β 域で圧延後に $\beta \rightarrow \alpha$ 変態した条件で生じる集合組織と同じである⁶⁾。すなわち、ストレッチレデュースミルによる仕上げ圧延の完了後に $\beta \rightarrow \alpha$ 変態を起こしている。このことから仕上げ圧延中における温度降下はほとんどないことが確認できる。

以上より傾斜圧延法により製造された工業用純チタン継目無管の集合組織は、加工中のメタルフローが板圧延と異なるものの、板圧延による集合組織と同じ機構で理解することができる。

4・2 集合組織と機械的性質の関連

β 再加熱材では、 β 相温度域での圧延と圧延後の β 相から α 相への変態により、管圧延方向にC軸の集積が存在する。一方、 α 相温度域で再加熱圧延した場合には圧延方向にC軸の集積がない。チタンはC軸に平行な方向では室温ですべり成分を持たないために変形が困難である。このため、管圧延方向にC軸の集積を持つ β 相温度域での再加熱圧延材は、この方向にC軸の集積を持たない高温 α 再加熱材および低温 α 再加熱材に比べて、管圧延方向に沿って高い強度が得られるものと考えられる。

C軸の集積による強度の増加は引張強さよりも0.2%耐力に対して大きく影響すると考えられる。 α 相温度域再加熱材

に対して β 再加熱材における0.2%耐力の増分が引張強さの増分よりも大きい。このことから β 再加熱材でC軸が圧延方向に集積したことにより α 相温度域での再加熱材よりも高い強度を示す結果となったものと考えられる。

5. 結論

実験室レベルでの基礎検討結果に基づき、工業用純チタン継目無し管を傾斜圧延法により実機製造するに当たり、マンドレルミルラインにおける再加熱温度が表面品質、機械的性質および集合組織に与える影響を調査した結果、以下の結論を得た。

(1) 傾斜圧延法により表面傷のない良好な外観を持つ工業用純チタン継目無管を製造することが可能である。このうち製品の表面、マイクロ組織は再加熱温度の影響を受け、 α 相温度域で再加熱仕上げ圧延することで形状が良好で、焼鈍後に押し出し材と同等の等軸粒を持つ、工業用純チタン継目無管が製造できる。

(2) 傾斜圧延法により製造した純チタン継目無管の焼鈍後における引張性質は再加熱温度によらず規格値を満足する。この場合、再加熱温度が α 相温度域であれば、引張性質は押し出し材と同等である。

(3) α 相温度域再加熱材では仕上げ圧延後にチタンの板熱延と類似の集合組織が形成される。一方、 β 相温度域で再加熱後 β 相温度域内で仕上げ圧延を完了した場合には変態集合組織が形成される。また押し出し管では管押し出し方向と円周方向にC軸が強く集積した集合組織が形成される。

(4) 再加熱温度が α 相温度域の場合、低温側の条件で再加熱を受けた条件では焼鈍後の結晶粒径が微細となるため、高温側の α 相温度域での再加熱材よりも高い強度を示す。一方、 β 相温度域で再加熱して仕上げ圧延を完了した場合には管圧延方向にC軸の集積を持つため α 相温度域での再加熱圧延材よりも強い引張強度を示す。

文 献

- 1) 金属チタンとその応用, 日刊工業新聞社, 東京, (1983).
- 2) R.D.Tem: Proc. of 1990 International Conference, Titanium Development Association, Denver, (1990).
- 3) P.T.Finden: 6th World Conference on Titanium, Société Française de Metallurgie, Les Ulis Cedex, (1988), 1251.
- 4) 黒田篤彦, 山川富夫: 鉄と鋼, 83 (1997), 133.
- 5) 高山 勇: 新日鉄技報, 第352号, (1994), 50.
- 6) H.Conrad, R.Jones: The Science, Technology and Application of Titanium, Pergamon Press, Oxford, (1970), 489.
- 7) 八木芳郎, 福田正人, 田部明芳, 西村 孝: 神戸製鋼技報, 32, (1982), 48.
- 8) 石山成志: 東北大学学位論文, (1993).
- 9) A.M.Garde, R.E.Reed-Hill: Metall. Mater. Trans., 2 (1971), 2885.
- 10) 村山洋之介, 三上雅人, 石山成志, 花田修治: 日本金属学会誌, 57 (1993), 628.
- 11) N.E.Paton, W.A.Backofen: Metall. Mater. Trans., 1 (1970), 2839.