

# TiB<sub>2</sub>-フェライトの相平衡にもとづく 高剛性鋼の開発

田中 浩司\*・大島 正\*・斉藤 卓\*

Development of High Modulus Steel Based on Thermodynamic Phase Equilibrium between TiB<sub>2</sub> and Ferrite

Kouji TANAKA, Tadashi OSHIMA and Takashi SAITO

**Synopsis :** A new TiB<sub>2</sub>-reinforced steel with an enormously high Young's modulus has been developed for enabling a leaner design of automobile parts. This article describes the high modulus steel (HMS) with an emphasis on its microstructure and potential elastic properties based on the assessed phase equilibria in Fe-Cr-Ti-B system.

The concept was to increase the isotropic Young's modulus by the optimum combination of reinforcing particles and steel matrices, and thermodynamic considerations strongly supported the most effective contribution of TiB<sub>2</sub> to this purpose.

Calculated phase diagrams located the narrow two-phase region of ferrite ( $\alpha$ ) + TiB<sub>2</sub> along the pseudo-binary system of (Fe-17Cr)-TiB<sub>2</sub> in a wide temperature range. The proved phase stability and the small solubility of iron/chromium in TiB<sub>2</sub> were considered most responsible for maintaining its own high modulus of 540 GPa in the steel matrix.

In conventional powder metallurgy techniques, TiB<sub>2</sub> particles were successfully dispersed in the matrix using commercial TiB<sub>2</sub> powders, or synthesized through the *in-situ* reaction of ferro-titanium and ferro-boron powders.

The measured Young's modulus of the HMS agreed well with the theoretically predicted value, and at 46 vol% TiB<sub>2</sub>, the specific modulus reached twice of those of conventional steels owing to its reduced density.

**Key words :** Young's modulus; reinforcing particle; titanium boride; phase equilibrium; ferritic steel.

## 1. 緒言

自動車を初めとする各種輸送機関は近年、高速化とともにエネルギー面での高効率化を強く求められる社会情勢にある。これに対応して、構造用材料への軽量化要求は高まる一方であり、Mg, Al, Ti基などの高比強度合金に関する研究は進展を続けている。ただし、これらの軽金属材料は比重に比例してヤング率が低下してしまうため、とくに自動車部品においては、従来の鋼製部品と同等の剛性を確保させることが難しい。

たとえばエンジン内の高負荷部品では、実際の作用応力に対する数十ミクロンの弾性変形が性能に影響するので、その形状設計は強度よりもむしろ剛性に支配されている。したがって、材料置換により軽量化するためには、比重あたりのヤング率（比ヤング率）が鋼より高いことが条件になる。また、これらの部品には、曲げ、ねじれ、せん断などの複雑な応力が想定される場合が多いので、ヤング率は等方的でなければならない。

鉄鋼材料は一般に素材コストが低く、多くの自動車部品で塑性加工を利用した量産性の高いプロセスが確立されている。したがって、ヤング率および比ヤング率がより高く、加えて既存の部品製造技術が適用できる鉄系材料によって

のみ、形状変更による大幅な軽量化が可能になると考えられる。

しかしながら、ヤング率は原子間結合力を直接反映する物性値であり結晶方位に強く依存するものの、多結晶材料において通常の冶金的手段で大幅に向上させることは難しい。すなわち、一方向制御された再結晶集合組織等を利用すれば特定の方向にのみ高ヤング率が得られる<sup>1,2)</sup>が、等方的に高ヤング率化するためには、金属結合の本質そのものを変える物理的アプローチが必要になる。これに対し、実用金属材料としての特質を失わないためには、原子間結合力の大きい強化相を複合化することが唯一の手段である。

上記の目的に適した強化相として、単体でのヤング率に優れた炭化物およびホウ化物系化合物が有望と考えられる。ただし、単体特性とともに特に重要なのは、鋼マトリックスとの熱力学的な相平衡関係である。なぜならこれら化合物のヤング率は、鋼中でFeとの3元化合物に変化したとき、異種元素を固溶したりすることによって、著しく低下してしまうからである。工具鋼を初めとして、多量の炭化物を含む鋼のヤング率が、いわゆる複合則から予測される値より低いのはこのためである。

Table 1に、IVa, Va, VIa族元素の代表的な炭化物および

Table 1. Specific Young's modulus ( $E/\rho$ ) and equilibrium phases with  $\gamma$ -Fe of (a) carbides and (b) borides of IVa, Va, VIa elements.

(a)	$E/\rho$ (GPa)	Equil. Phase with $\gamma$ -Fe (1273K, $x_C = 0.2$ )	Solubility of iron (at.%)
TiC	92	TiC	25
VC	77	VC	2
NbC	43	NbC	2
Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	55	Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	50
Mo <sub>2</sub> C	58	Mo <sub>2</sub> C+Fe <sub>3</sub> Mo <sub>3</sub> C	-
WC	44	WC	-0

 $x_C$ : atomic fraction of carbon

(b)	$E/\rho$ (GPa)	Equil. Phase with $\gamma$ -Fe (1273K, $x_B = 0.2$ )	Solubility of Fe (at.%)
TiB <sub>2</sub>	120	TiB <sub>2</sub>	unknown
VB <sub>2</sub>	53	VB+Fe <sub>2</sub> B	-
NbB <sub>2</sub>	91	NbFeB+Fe <sub>2</sub> B	-
CrB <sub>2</sub>	38	Cr <sub>2</sub> B+Fe <sub>2</sub> B	-
Mo <sub>2</sub> B <sub>5</sub>	90	Mo <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub> +Fe <sub>2</sub> B	-
W <sub>2</sub> B <sub>5</sub>	59	WFeB+Fe <sub>2</sub> B	-

 $x_B$ : atomic fraction of boron

ホウ化物について、比ヤング率<sup>3)</sup>と、Feとの擬二元系における1273 Kでのオーステナイト相( $\gamma$ )との平衡相<sup>4)</sup>とをまとめた。炭化物の多くは $\gamma$ と平衡できるが、比ヤング率が充分でないか、あるいはFe固溶量が大きく鋼中でヤング率が著しく低下すると予想される。これに対して、ホウ化物の多くはFeとの3元ホウ化物に変化するが、チタンホウ化物TiB<sub>2</sub>は比ヤング率がきわめて高いという単体特性に加え、Feと直接平衡することが知られている<sup>5,6)</sup>。

以上の観点から、著者らはTiB<sub>2</sub>を鋼の高剛性化のために最適な強化相と考えた。さらに、一般に $\gamma$ よりもフェライト相( $\alpha$ )が高ヤング率であることを鑑み、Fe-Cr系 $\alpha$ 単相鋼をマトリックスに選定した。そして、本コンセプトを具現化したTiB<sub>2</sub>粒子強化型高剛性鋼の開発と実用化に関する研究を行ってきた<sup>7-11)</sup>。本報では、Fe-Cr-Ti-B系の相平衡に関する熱力学計算と、粉末冶金法により作製した開発鋼の組織、ヤング率について述べる。

## 2. 実験方法

### 2.1 平衡状態図の計算

開発鋼の組織に関して基本的情報を得ることを目的に、Fe-Cr-Ti-B系データベース(fctbkit.TDB)を作製し、Thermo-Calcにより平衡状態図の計算を行った。fctbkit.TDBにおける各相のパラメータは、SSOLデータベース、Tiデータベース(ThermoTech製)、ならびに文献値<sup>12-14)</sup>を統合するとともに、一部は以下の実験で見積りして補った。すなわち、1373 Kおよび1473 Kにて約1200 ks保持後水冷したFe-5Cr-2B, Fe-5Cr-5B, Fe-5Ti-2B(以下、合金組成はすべてmass%)の各試料につき、EPMAで定量した構成相の合金元素濃度をもとに、Thermo-CalcのPARROTモジュールでパラメータを導出した。

### 2.2 試験片の作製

$\alpha$ マトリックスの主原料として、SUS430相当のFe-17Cr水アトマイズ粉末(-45  $\mu$ m)を用い、これにTiB<sub>2</sub>粉末(平均粒径4  $\mu$ m)を配合するPre-mix法、ならびにフェロチタン(Fe-43Ti)とフェロボロン(Fe-22B)の母合金を粉碎した各粉末(-45  $\mu$ m)を配合して反応焼結させるIn-situ法を比較検討

した。いずれもTiB<sub>2</sub>換算で10~46 vol%に配合し、アトライト中で0.2 ks混合した粉末を、 $\phi$ 12.7×12 mmに392 MPaで金型成型した。焼結は、1473 K・真空中で3.6 ks行い、熱間加工シミュレータ(富士電波工機製THERMEC MASTOR-Z)により1423 Kで75%の自由据込み加工を施して、 $\phi$ 26 mm前後のディスク状試験片を得た。

### 2.3 組織観察

得られた試験片の断面を研磨後、25%硝酸-50%塩酸-グリセリン溶液にて腐食し、SEM(明石製SIGMA-V)での組織観察と、EPMAによる構成相の元素濃度分析を行った。また、Arイオンミリングにより薄膜を作製し、TEM(日本電子製JEM-200CX)によりTiB<sub>2</sub>粒子の形態について詳細に観察した。さらに、TiB<sub>2</sub>以外の微量の分散相を同定するため、抽出残渣分析を実施した。電解液には、10%アセチルアセトンテトラメチルアンモニウムクロライド-メタノール溶液を用い、試験片を20~30 mg電解したのち、テフロンフィルタで分離した残渣について、X線回折を行った。

### 2.4 ヤング率測定

ディスク状試験片から1×2×11.2 mmの角棒を切り出し、複合振動子法<sup>15)</sup>によるヤング率測定を行った。ここでは振動特性が既知の水晶棒に試験片を接着して振動子とし、インピーダンスアナライザ(ヒューレットパッカード製HP4194A)により測定した室温~673 Kにおける共振周波数から、ヤング率を算出した。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 組織

Fig. 1(a), (b)は、据込み加工した開発鋼の反射電子像による組織である。TiB<sub>2</sub>量はいずれも20 vol%であり、マトリックスにはFe-17Cr粉末のみを用いた(20TiB<sub>2</sub>/Fe-17Cr)。黒色の粒子がTiB<sub>2</sub>であり、Pre-mix法で作製した試験片(以下、PM材)のそれは直径2~8  $\mu$ mで、原料粉末の粒度にほぼ等しい。一方、In-situ法の場合(以下、IS材)には、直径1  $\mu$ m以下の微細なTiB<sub>2</sub>粒子が形成されている。

マトリックスはいずれも $\alpha$ 単相であるが、この中に灰色

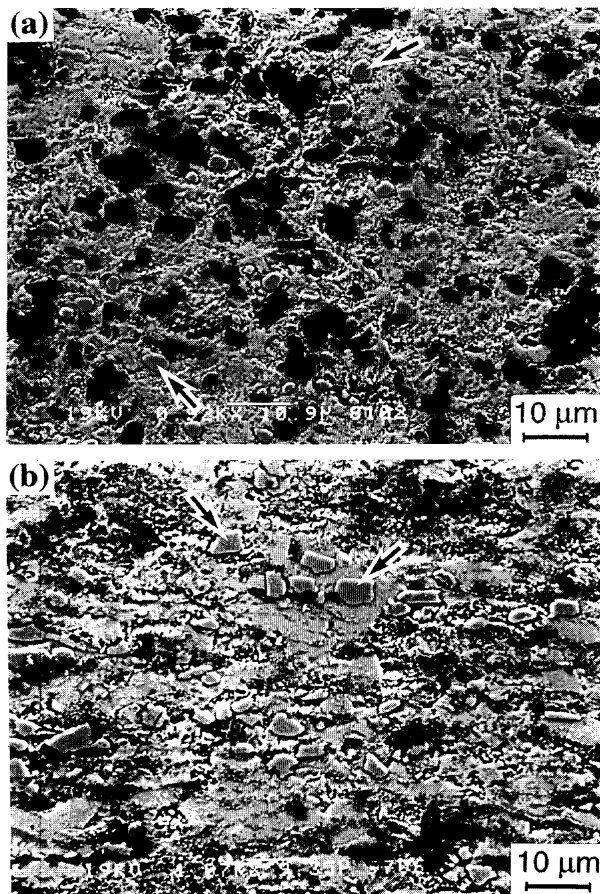


Fig. 1. Microstructures of 20TiB<sub>2</sub>/Fe-17Cr prepared via (a) *Pre-mix* and (b) *In-situ* methods. TiB<sub>2</sub> particles are black. Arrows indicate gray particles.

Table 2. Results of EPMA analysis on phases in 20TiB<sub>2</sub>/Fe-17Cr produced via *Pre-mix* method.

	Cr	Ti	B	Fe	Phase
Black Partice	0.9	64	31	3.8	TiB <sub>2</sub>
Matrix	12	0.8	-	Bal.	α
Gray Particle	43	1.4	14	42	-

mass%

Table 3. Sublattice model and thermodynamic parameters for phases in Fe-Cr-Ti-B system.

Phase (Structure)	Sublattice Model	Parameter G				Parameter L					
		Fe	Cr	Ti	B	Fe-Cr	Fe-Ti	Fe-B	Cr-Ti	Cr-B	Ti-B
Liquid	(Fe,Cr,Ti,B)	S	S/T	S/Luk	S	S/T	S	S/T	Mur	S/T	Luk
α-Fe, Cr, β-Ti (bcc)	(Fe,Cr,Ti,B):(Va) <sub>3</sub>	S	S	S	S	S/T	S	S/T	Mur	S/T	T
γ-Fe(fcc)	(Fe,Cr,Ti,B):(Va)	S	S	S/T	S	S/T	S	S	UN	UN	UN
α-Ti (hcp)	(Fe,Cr,Ti,B):(Va)	T	S	S/T	T	S	S	T	Mur	UN	T
B (Rhomboidal)	(B)	-	-	-	S	-	-	-	-	-	-
Sigma	(Fe) <sub>8</sub> :(Cr) <sub>4</sub> :(Cr,Fe) <sub>18</sub>	S	S	-	-	UN	-	-	-	-	-
FeTi	(Fe):(Ti)	S	-	-	-	-	-	-	-	-	-
M <sub>2</sub> Ti (C14 Laves)	(Fe,Cr) <sub>2</sub> :(Ti)	S	T	-	-	UN	-	-	-	-	-
Cr <sub>2</sub> Ti (C15 Laves)	(Cr,Fe) <sub>36</sub> :(Ti) <sub>64</sub>	-	Pre	-	-	-	-	-	-	-	-
Chi	(Fe) <sub>24</sub> :(Cr) <sub>10</sub> :(Cr,Fe) <sub>24</sub>	S	S	-	-	UN	-	-	-	-	-
M <sub>2</sub> B (Tetragonal)	(Cr,Fe,Ti) <sub>2</sub> :(B)	S	Pre	Pre	-	UN	UN	-	UN	-	-
M <sub>2</sub> B (Orthorhombic)	(Cr,Fe,Ti) <sub>2</sub> :(B)	Pre	S	Luk	-	UN	UN	-	UN	-	-
M <sub>3</sub> B <sub>4</sub>	(Cr,Ti) <sub>3</sub> :(B) <sub>4</sub>	-	S	Luk	-	-	-	-	UN	-	-
Cr <sub>5</sub> B <sub>3</sub>	(Cr,Fe) <sub>5</sub> :(B) <sub>3</sub>	Pre	S	-	-	UN	-	-	-	-	-
MB (Orthorhombic)	(Ti,Fe,Cr):(B)	S	Pre	Luk	-	UN	UN	-	UN	-	-
CrB	(Cr,Fe):(B)	Gia	S	-	-	UN	-	-	-	-	-
TiB <sub>2</sub> (Hexagonal)	(Ti,Cr,Fe):(B) <sub>2</sub>	Pre	S	Luk	UN	UN	Pre	-	UN	-	-
CrB <sub>4</sub>	(Cr):(B) <sub>4</sub>	-	S	-	-	-	-	-	-	-	-

S: Solution & substance database (Thermo-Calc®)  
 T: Titanium database (ThermoTech)  
 Luk: H. K. Lukas<sup>(12)</sup>  
 Mur: J. L. Murray<sup>(13)</sup>  
 Gia: C. Gianoglio<sup>(14)</sup>  
 Pre: Present study  
 UN: Unassessed

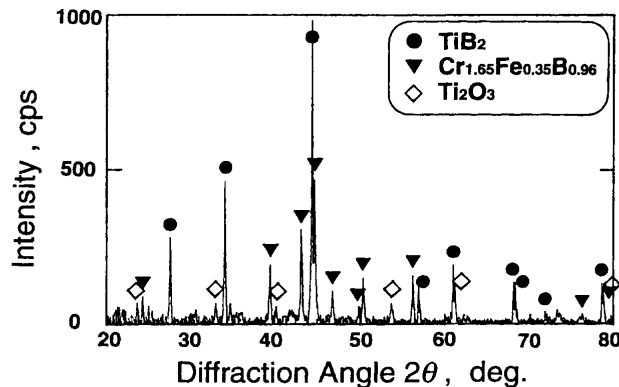


Fig. 2. Diffraction pattern for extracted residue from 20TiB<sub>2</sub>/Fe-17Cr prepared via *Pre-mix* method.

の粒子が認められる。Table 2に構成相の元素濃度を、Fig. 2に抽出した残渣のX線回折結果を示す。これから、TiB<sub>2</sub>以外の分散相として、Cr<sub>2</sub>Bに近い斜方晶ホウ化物が認められるので、灰色粒子はFeを多量に固溶したホウ化物M<sub>2</sub>Bと推定される。なお、同時に少量のTi酸化物Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が認められるが、これらは原料のTiB<sub>2</sub>粉末表面に存在したTiO<sub>2</sub>皮膜が還元され、生成したものとする説がある<sup>16)</sup>。ただし、Fig. 1の組織中に明瞭な酸化物は観察されず、また残渣として抽出した際にも酸化物が形成される可能性があるため、現時点ではその是非を判断できない。

### 3.2 平衡状態図

組織解析結果を踏まえ、開発鋼の相平衡について、熱力学計算により考察した。Table 3は、factkit.TDBに盛り込んだ18相とそれぞれの副格子モデル、および各パラメータのソースをまとめたものである。公表済みのパラメータに加え、今回新たに実験値から見積ったのは、主に各ホウ化物における置換型元素の固溶を考慮するための仮想的自由エネルギーのパラメータ (パラメータG) である。ただし、TiB<sub>2</sub>相におけるFe-Ti系を除いて、固溶元素間の相互作用パラメータ (パラメータL) を決めるには至っていない。

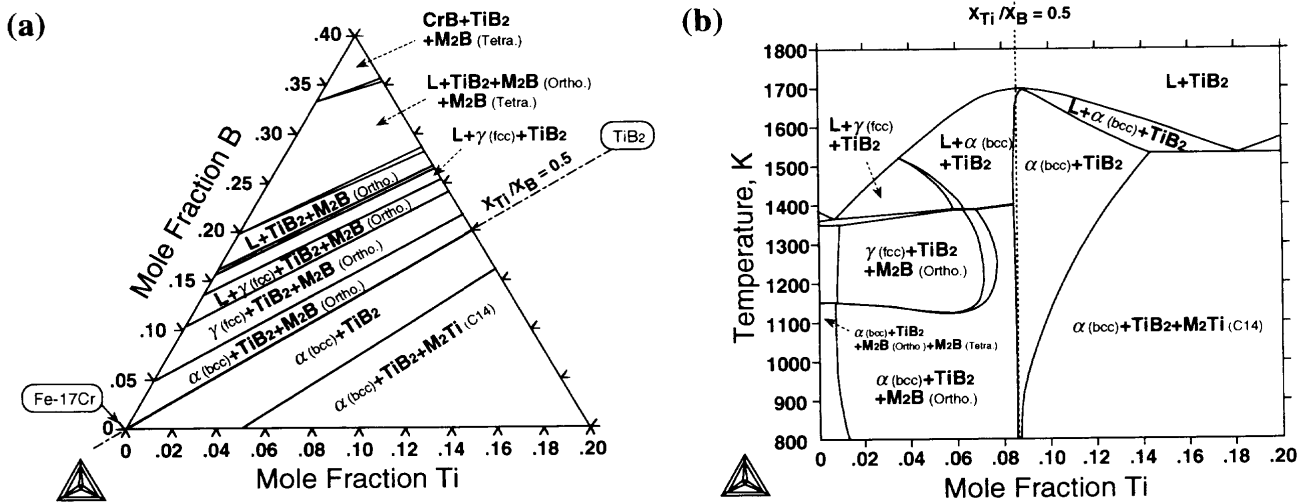


Fig. 3. Calculated phase diagrams of Fe-Cr-Ti-B system with  $X_{Cr}/X_{Fe}=0.20$ . (a) isothermal section at 1373K (b) vertical section at  $X_B=0.17$ .

Fig. 3(a), (b)に、factkit.TDBによるFe-Cr-Ti-B系状態図の計算結果を示す。CrのFeに対する原子分率比( $X_{Cr}/X_{Fe}$ )は0.2一定としており、(a)の等温断面では原点が20TiB<sub>2</sub>/Fe-17Crのマトリックス組成に相当する。また(b)は、20 vol%のTiB<sub>2</sub>に対応する(a)の垂直断面図で、Bの原子分率( $X_B$ )を0.17一定としたものである。両図から分かるように、TiB<sub>2</sub>の化学量論比を示す点線( $X_{Ti}/X_B=0.5$ )を境に、 $\alpha$ +TiB<sub>2</sub>の2相域と $\alpha$ +TiB<sub>2</sub>+M<sub>2</sub>Bの3相域が隣接している。

Fig. 1の20TiB<sub>2</sub>/Fe-17Crは $\alpha$ +TiB<sub>2</sub>+M<sub>2</sub>Bの3相組織であったので、若干のTi添加により、M<sub>2</sub>Bを含まない組織を得ることが可能と予測できる。Fig. 4(a), (b)は、これを確かめるためフェロチタン粉末を用いてマトリックスの平均組成でFe-15Cr-4Tiとした場合(20TiB<sub>2</sub>/Fe-15Cr-4Ti)の組織で、灰色の粒子が見られず、 $\alpha$ +TiB<sub>2</sub>の2相組織に変化していることが分かる。

開発鋼の基本コンセプトである、TiB<sub>2</sub>が $\alpha$ と直接平衡することは、以上の状態図計算とそれを裏付けるFig. 4の組織観察から明らかである。ただし、この2相域は、M<sub>2</sub>Ti相(C14型Laves相)を含む別の3相域にも接しており、化学量論比からややTiリッチ側の比較的狭い範囲にある。したがって、 $\alpha$ マトリックス中にTiB<sub>2</sub>粒子だけを分散させるには、TiとBの比率を適正に制御する必要があること、わずかでもBリッチになれば直ちにM<sub>2</sub>B相が形成されることなどが予見できる。

20TiB<sub>2</sub>/Fe-17Crでは、PM材、IS材ともその配合組成は $X_{Ti}/X_B=0.5$ 上に位置するものの、組織にはM<sub>2</sub>B相が認められた。これは、①Pre-mix法で用いる市販TiB<sub>2</sub>粉末にB<sub>4</sub>Cその他の不純物が含まれること<sup>2)</sup>、②焼結中にTiが酸化により一部消費することなど、Bリッチ側に組成がシフトする理由によってある程度解釈できる。しかしながら、計算状態図に反映されていないこととして、Table 3に示したように $\alpha$ マトリックス中にはTiがわずかながら固溶するの

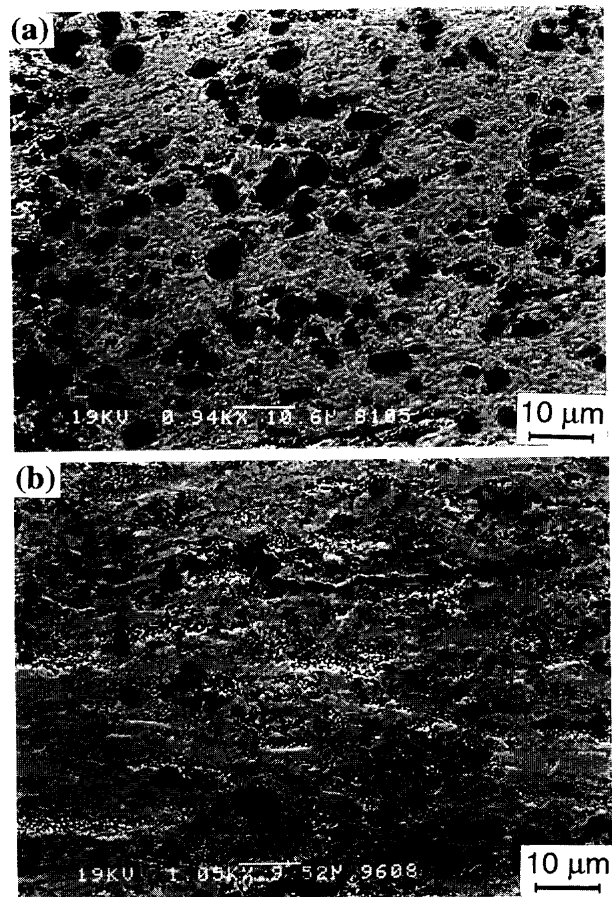


Fig. 4. Microstructures of 20TiB<sub>2</sub>/Fe-15Cr-4Ti prepared via (a) Pre-mix and (b) In-situ methods.

で、実際には( $\alpha$ +TiB<sub>2</sub>)/( $\alpha$ +TiB<sub>2</sub>+M<sub>2</sub>B)の境界そのものが $X_{Ti}/X_B=0.5$ よりTiリッチ側にある可能性が考えられる。

### 3.3 TiB<sub>2</sub>粒子の形態

Fig. 5(a)~(d)は、Fig. 2の20TiB<sub>2</sub>/Fe-15Cr-4TiのTiB<sub>2</sub>粒子周辺についてTEM観察した結果であり、PM材((a), (b))およびIS材((c), (d))について、それぞれTiB<sub>2</sub>の[0001]方向、

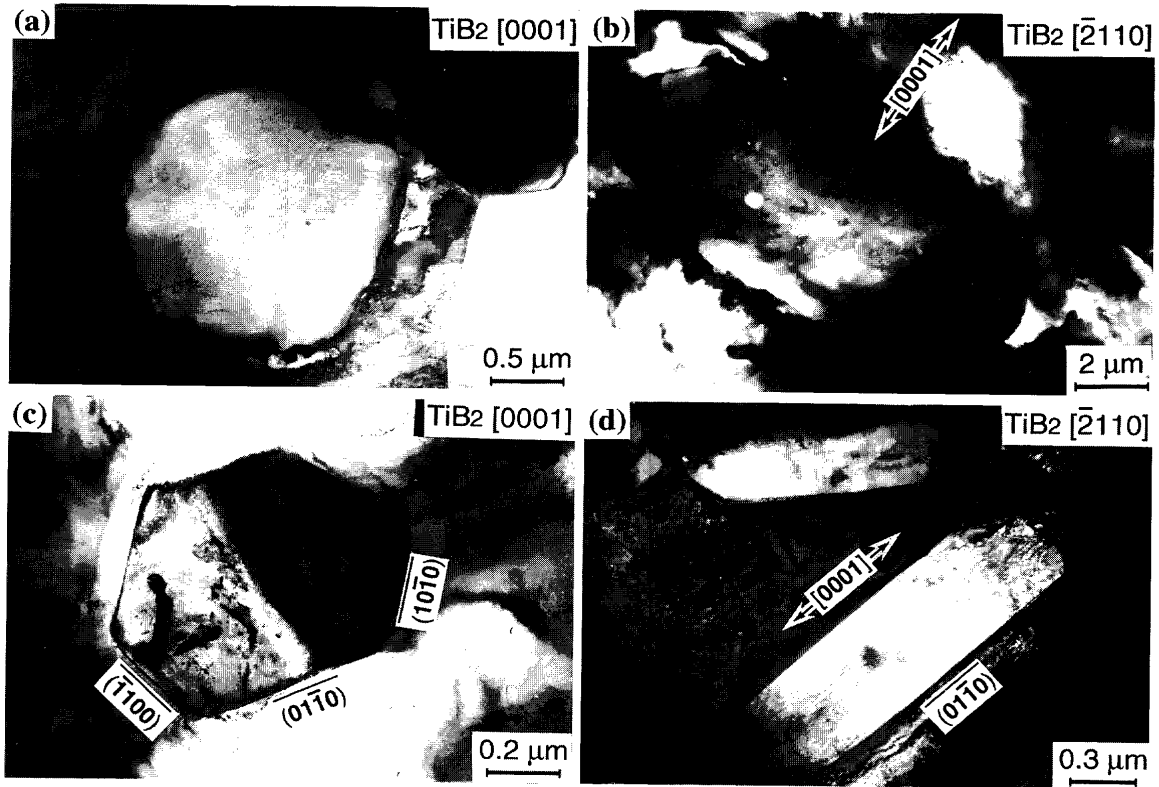
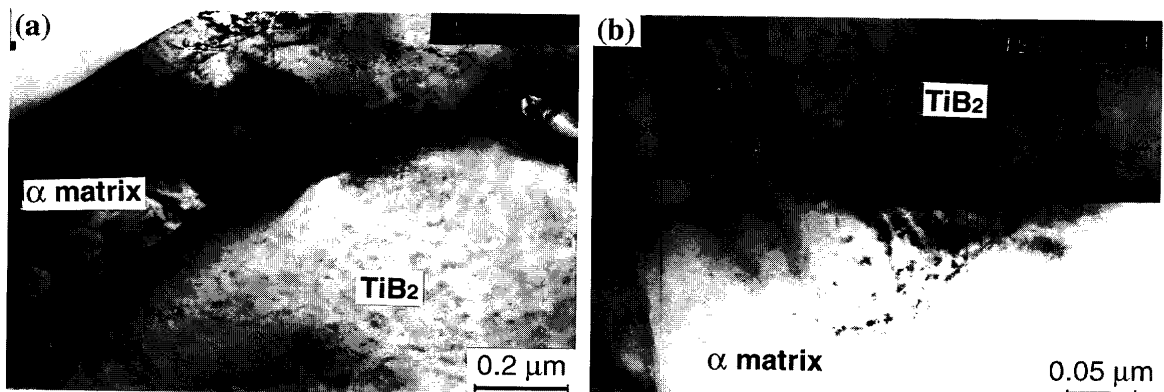


Fig. 5. TEM images of  $TiB_2$  particles in  $20TiB_2/Fe-15Cr-4Ti$  prepared via (a) *Pre-mix* and (b) *In-situ* methods.



[2110]方向からの明視野像を示す。これから分かるように、PM材の $TiB_2$ 粒子は $c$ 軸を厚さ方向とする板状であるのに対し、各フェロアロイ粉末の反応により形成されたIS材のそれは約1桁微細であるだけでなく、明瞭な $\{01\bar{1}0\}$ 晶癖面を有し、 $c$ 軸方向に伸長した六角柱状の形状である。

Fig. 6(a), (b)は、それぞれPM材およびIS材の $TiB_2$ 粒子/マトリックス界面に注目したものであり、いずれも反応層や中間層は全く観察されない。EDXにより求めた粒子中のFe, Crの固溶度は、EPMA分析によるTable 3の結果とほぼ同程度であった。すなわち、 $TiB_2$ は熱力学的に $\alpha$ と平衡するだけでなく、強化相の条件として冒頭に述べたように、異種元素の固溶が小さいことを満足していると言える。

### 3.4 開発鋼のヤング率

組織に関する以上の基礎的知見を踏まえ、 $\alpha+TiB_2$ の2相組織となるよう最少量のTiを添加した開発鋼について、ヤング率を評価した。Fig. 7は、 $TiB_2=30\text{ vol\%}$ のPM材およびIS材について測定したヤング率の温度依存性である。開発鋼のヤング率は、室温でおおよそ280 GPaで、原料粉末による差はほとんど認められない。したがって、ヤング率は $TiB_2$ 粒子の形態や大きさに依存しないと言える。また、ヤング率は温度上昇により単調に低下するが、開発鋼のマトリックスに相当するSUS430鋼に対して、673 Kでも依然高いアドバンテージを維持している。

強化粒子分散型MMCのヤング率に関しては、いくつかの理論式が提唱されており、粒子とマトリックスの弾性歪

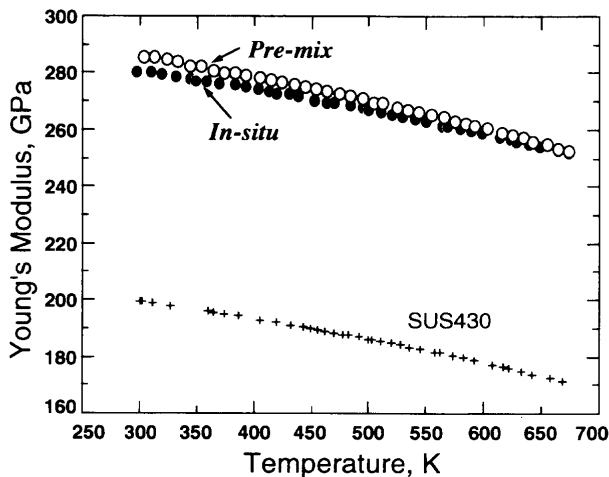


Fig. 7. Young's modulus of 30TiB<sub>2</sub>/Fe-15Cr-6Ti at R.T. ~ 673 K.

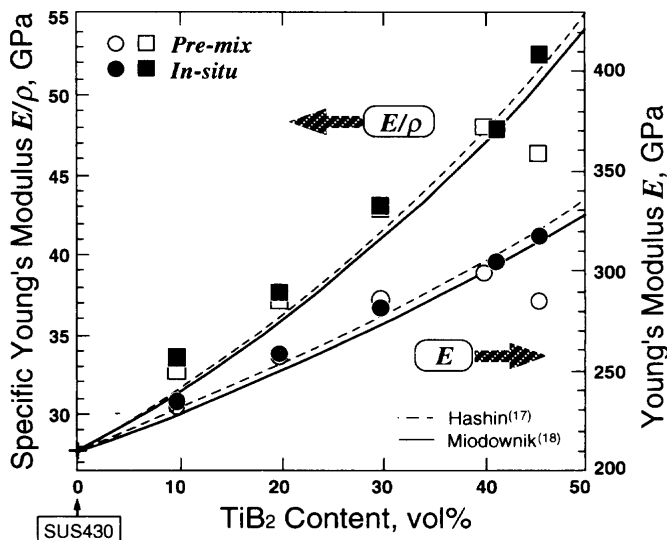


Fig. 8. Change in Young's modulus of TiB<sub>2</sub>/Fe-15Cr-4Ti with TiB<sub>2</sub> content.

みが等しいことを仮定した非線形複合則に基づいたものが一般的である。Fig. 8に、PM材およびIS材の室温でのヤング率・比ヤング率をTiB<sub>2</sub>量に対して示し、Hashin<sup>17)</sup>およびMiodownik<sup>18)</sup>らの式を用いて計算した値と比較した。図から分かるように、ヤング率の変化は計算値とよく一致している。これは、開発鋼においてTiB<sub>2</sub>粒子がαマトリックスと強固に結合するとともに、単体としての高ヤング率を維持していることを裏付けている。

40 vol%以上のTiB<sub>2</sub>粒子を複合化したIS材では、300 GPa以上の超高ヤング率が達成され、PM材との差が見られる。これは、TiB<sub>2</sub>粉末を用いるPre-mix法では、粒子量が多くなるほど一般的な混粉手段で均一に分散させることが困難になるのに対し、In-situ法では形成されるTiB<sub>2</sub>粒子がより微細なため、粒子どうしが凝集・接触しにくいことがその理由と考えられる。

開発鋼の平均比重はTiB<sub>2</sub>の複合化により低下するため、比ヤング率でははるかに大きな向上度合いを示す。上の

300 GPa以上の超高ヤング率鋼では、比ヤング率が普通鋼の約2倍に達している。

#### 4. 結言

自動車部品の大幅な軽量化設計を可能にすることを目的に、高ヤング率・高比ヤング率を有するTiB<sub>2</sub>粒子強化型高剛性鋼を開発した。以下に、得られた結果を総括する。

(1) TiB<sub>2</sub>は、それ自身の優れた比ヤング率に加えて、熱力学的な観点からも鋼の等方的な高ヤング率化にもっとも有効な強化相である。すなわちTiB<sub>2</sub>は、αマトリックスと直接平衡でき、しかもFe, Crの固溶量が小さい。

(2) 計算状態図では、αとTiB<sub>2</sub>とが平衡する2相域はα+TiB<sub>2</sub>+M<sub>2</sub>Bの3相域と隣接し、TiB<sub>2</sub>の化学量論比からややTiリッチ側の比較的狭い範囲にある。

(3) TiB<sub>2</sub>粒子は、TiB<sub>2</sub>粉末あるいはフェロアロイ粉末を用いた粉末冶金法により鋼中に複合化することができ、後者ではフェロアロイ粉末間の反応により、1 μm以下のごく微細な粒子が形成される。

(4) 開発したTiB<sub>2</sub>粒子強化型高剛性鋼のヤング率は、非線形複合則に基づく理論計算値に一致し、粒子量の増加とともに、連続的に向上する。

なお、状態図計算についてご指導頂きました。九州工業大学物質工学科長谷部助教授に深く感謝致します。

#### 文 献

- 1) 山本祐義, 阿佐部和孝, 西川 勝: 材料とプロセス, 7 (1994), 651.
- 2) 山本祐義, 阿佐部和孝, 西川 勝, 前原泰裕: 鉄と鋼, 82 (1996), 771.
- 3) Handbook of High-Temperature Materials, No. 2, (Properties Index), ed. by G.V.Samsonov, Plenum Press, New York, (1964).
- 4) Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams, Vol. 5, ed. by P.Villars et al., ASM, Materials Park, (1995).
- 5) A.K.Shurin and V.E.Panarin: Izvest. Akad. Nauk. SSSR Met., 5 (1974), 235.
- 6) L.S.Sigl and K.A.Schwetz: Powder Metall. Int., 23 (1991), 221.
- 7) 田中浩司, 斎藤 卓: 材料とプロセス, 7 (1994), 1562.
- 8) 田中浩司, 大島 正, 斎藤 卓: 材料とプロセス, 9 (1996), 487.
- 9) 田中浩司, 大島 正, 斎藤 卓: あたりあ, 35 (1996), 716.
- 10) K.Tanaka, T.Oshima and T.Saito: Synthesis/Processing of Lightweight Metallic Materials II, ed. by C.M.Ward-Close et al., TMS, Warrendale, (1997), 321.
- 11) K.Tanaka, T.Oshima and T.Saito: Synthesis/Processing of Lightweight Metallic Materials II, ed. by C.M.Ward-Close et al., TMS, Warrendale, (1997), 333.
- 12) H.Duschaneck, P.Rogl and H.L.Lukas: J.Phase Equilibria, 16 (1995), 46.
- 13) J.L.Murray: Phase Diagrams of Binary Titanium Alloys, ed. by J.L. Murray, ASM, Materials Park, (1987), 68.
- 14) C.Gianoglio, G.Pradeli and M.Vallino: Metall. Sci. Technol., Turin, 1 (1983), 52.
- 15) M.Ozawa, T.Hatanaka and H.Hasegawa: J.Mater. Sci. Letters, 10 (1991), 774.
- 16) Th.Jüngling, L.S.Sigl, R.Oberacker, F.Thümmel and K.A.Schwetz: Int. J.Refract. Met. & Hard Mater., 12 (1993-1994), 71.
- 17) J.Hashin and S.Shtrikman: J.Mech. Phys. Solids, 11 (1963), 127.
- 18) Z.Fan, P.Tsakiroopoulos and A.P.Miodownik: Mater. Sci. Technol., 8 (1992), 922.