

# CO<sub>2</sub>雰囲気におけるTi-15V-3Cr-3Sn-3Al合金の高温酸化

草開 清志\*・福田 好孝\*<sup>2</sup>・佐治 重興\*<sup>3</sup>

High-temperature Oxidation of a Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al Alloy in CO<sub>2</sub> Atmosphere

Kiyoshi KUSABIRAKI, Yoshitaka FUKUDA and Shigeoki SAJI

**Synopsis** : The oxidation of a Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al alloy has been investigated in the temperature range of 1000K to 1400K in CO<sub>2</sub> atmosphere. The results of optical microscopy, electron probe microanalyses and powder X-ray diffraction measurements on the oxide scales formed during oxidation indicate that the scales consist of an external and an internal scale. The oxide phases and the carbide phase formed at 1100~1300K are identified as tetragonal-TiO<sub>2</sub>, orthorhombic-TiO<sub>2</sub>,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and TiC. The oxides formed at 1400K are identified as SnO<sub>2</sub> together with the oxides and the carbide described above. The parabolic rate laws were confirmed on the growth of the internal scale layer and the permeation depth of oxygen in the alloy with the apparent activation energies, 210 kJ/mol and 166 kJ/mol, respectively.

**Key words** : oxidation; titanium alloy; scale; rutile; high temperature; carbon dioxide gas.

## 1. 緒言

チタンの高温酸化挙動を明白にするために、著者らは減圧した空気、水蒸気ならびにCO<sub>2</sub>雰囲気中の1000~1400Kにおける純チタンの高温酸化挙動を調査してきた<sup>1,2,3</sup>。これらの結果によると、純チタン表面に生成する酸化物スケールはいずれの場合においてもTiO<sub>2</sub> (ルチル)であったが、生成形態は雰囲気の違いによって、それぞれ頻度の高い周期的多層、単層、内・外層の2層、頻度の低い周期的多層構造のようにさまざまな形態をとることが明らかとなった。一方、チタン合金についてはTi-6Al-4Vの水蒸気中<sup>4</sup>あるいは酸素中酸化<sup>5</sup>、Ti-Cr合金の大気中酸化<sup>6</sup>、Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo合金の大気中酸化<sup>7</sup>等に関して報告が既にあるが、スケール形成に及ぼす合金化の影響についてはいまだ十分に解明されていない。

ところで、Ti合金は比強度が大きいことから、航空機構造用材料として用途がある。なかでも $\beta$ 型Ti合金であるTi-15V-3Cr-3Sn-3Al系合金は薄板材として成形性が良好なことから、航空機構造用繊維強化複合材の母材として、

将来性が有望視されている。しかし、1088Kまでの高温酸化試験では耐酸化性に問題のあることが指摘され<sup>8</sup>、高温酸化挙動の解明と対策が求められている。そこで、本研究ではTi-15V-3Cr-3Sn-3Al合金 (以降、Ti-15-3合金と呼ぶ)のCO<sub>2</sub>雰囲気中での高温酸化実験を行い、スケールの形態、構成成分、成長速度を詳しく調査して、CO<sub>2</sub>雰囲気中の本合金の高温酸化特性を明白にすることにした。

## 2. 実験方法

供試材は厚さ5.3mmの熱延板を素材とした。化学組成をTable 1に示す。これをAr気流中、1323K、1.2ks加熱後水冷の固溶化熱処理後、5.3mm×12mm×12mm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>雰囲気、1100~1400Kで最大108ks実施した。CO<sub>2</sub>ガスはシリカゲルを通して脱水した後、マスフローコントローラを用いて流量を調整し、酸化処理炉に導入した。酸化処理装置はこれまで使用したのと同じであ

Table 1. Chemical composition of a Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al alloy (mass%).

V	Cr	Sn	Al	Fe	O	C	N	H	Ti
15.26	2.69	2.86	3.08	0.194	0.123	0.0068	0.012	0.0076	Bal.

平成12年7月12日受付 平成12年12月22日受理 (Received on July 12, 2000; Accepted on Dec. 22, 2000)

\* 富山大学地域共同研究センター (Center for Cooperative Research, Toyama University, 3190 Gofuku Toyama 930-8555)

\*<sup>2</sup> 富山大学学生 (Student, Toyama University)

\*<sup>3</sup> 富山大学工学部 (Faculty of Engineering, Toyama University)

る<sup>9)</sup>。酸化は反応装置（管）内に試料を取り付け、管内をいったん真空排気した後、所定流量のCO<sub>2</sub>ガスを流し込み、所定温度に加熱してある環状電気炉を移動させて試料部を急速加熱した。試料が設定温度に到達した時点から酸化開始とし、酸化終了後はただちに電気炉を反応管から引き離し、反応管ごと空冷によって室温まで冷却し、試料を取り出した。

酸化し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、分析し、さらに生成したスケールならびに合金中の酸素浸透層の厚さをこれまでと同様な方法<sup>1,2,3)</sup>で測定し、解析した。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 スケールの名称

Fig. 1はTi-15-3合金をCO<sub>2</sub>ガス中、1300Kで72ks酸化した際の試料断面のスケール近傍の光学顕微鏡組織を示したものである。写真下部の灰白色の相(A)が未酸化の合金であり、その上の灰黒色の相が酸化物スケールである。スケールは2層から成り、合金側に多孔質の内部スケール(I)、空隙の多い境界を挟んで外表面側に外部スケール(E)が形成されている。IとEの境界Sが元の合金表面<sup>2)</sup>であり、ここには多くのポイドが配列している。なお、前報<sup>1,2,3)</sup>の純Tiの場合でも述べたが、 $\beta$ 型Ti合金の場合でも合金を高温酸化すると、 $\alpha$ 相(HCP構造)安定化元素であるOが合金中に多量に固溶するようになり、 $\beta$ 相(BCC構造)は $\alpha$ 相に変態するようになる。本研究の温度域では $\beta$ -Ti中のO固溶量は $\alpha$ -Tiに比べてかなり小さい(純Ti, 1200K,  $\alpha$ -Tiで33mol% O,  $\beta$ -Tiで1mol% O)ことから、今後、高温酸化で生じた $\alpha$ 相領域を酸素浸透層と呼ぶことにする。 $\beta$ 相から変態した $\alpha$ 相は断面組織観察では針状を呈し、等軸 $\beta$ 相との識別は容易である。この写真の倍率ではA部はすべて酸素浸透層から成り、元の酸素未浸透の合金部はさらに内奥部にある。

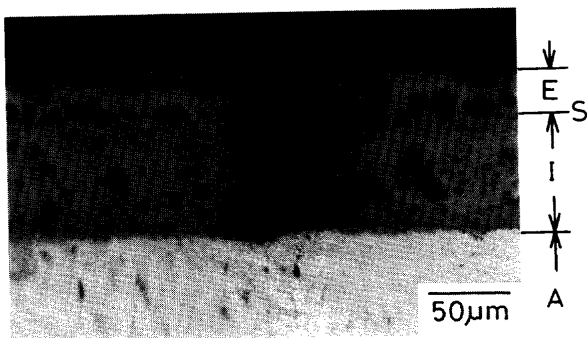


Fig. 1. Cross section of a Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al alloy oxidized at 1300K for 72 ks in CO<sub>2</sub>.  
S: Surface of sample before oxidation  
E: External scale  
I: Internal scale  
A: Alloy including an oxygen permeated zone

#### 3.2 スケールの形態

Fig. 2はTi-15-3合金を1100Kで36ks: Aおよび72ks: B酸化した際の試料断面の光顕組織である。36ks酸化した合金では表面に約15 $\mu$ mの厚みのスケールを形成している。スケール中の内部スケールと外部スケールの識別は明白ではない。合金内部には酸化前の組織には存在しない酸素浸透層の形成による針状の $\alpha$ 相が認められる。36ks $\rightarrow$ 72ksへと酸化時間が長くなるに従って、スケールの厚み、酸素浸透層の厚みは増加している。

Fig. 3はTi-15-3合金を1200KでFig. 2と同じ時間にお

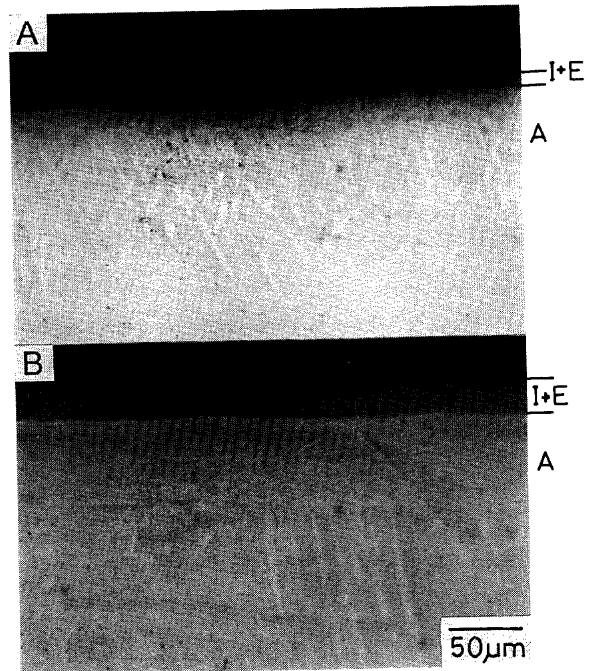


Fig. 2. Cross sections of a Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al alloy oxidized at 1100K in CO<sub>2</sub> for 36 ks: A and 72 ks: B.

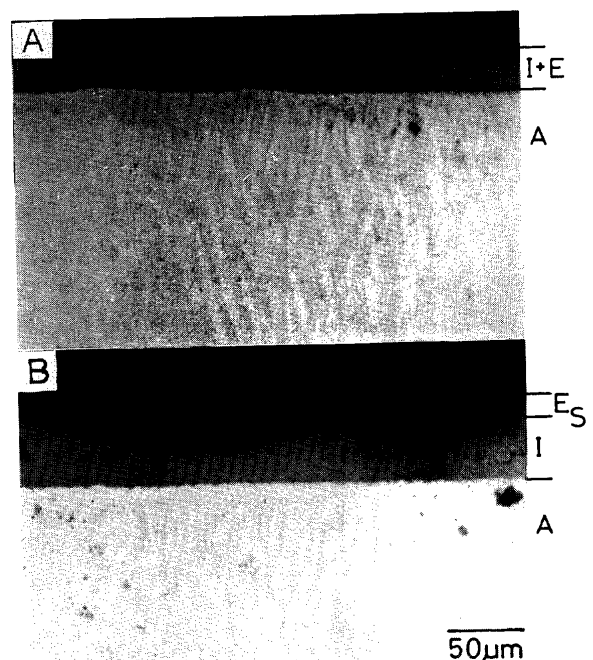


Fig. 3. Cross sections of a Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al alloy oxidized at 1200K in CO<sub>2</sub> for 36 ks: A and 72 ks: B.

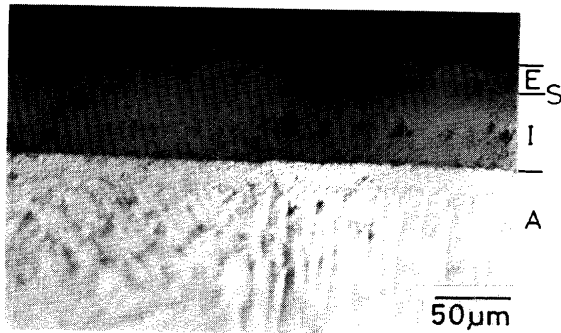


Fig. 4. Cross section of a Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al alloy oxidized at 1300K in  $\text{CO}_2$  for 36 ks.

たって酸化した際の試料断面の組織である。酸化温度が高いため、Fig. 2 と同じ酸化時間でもスケールの厚み、酸素浸透層の深さは増加している。72 ks 酸化した場合によると、スケールは内部スケール (I) と外部スケール (E) から構成されることが識別できる。内部スケールおよび外部スケール中には多数の空隙が存在している。いずれの酸化時間でも組織観察からはスケールを構成している酸化物相の判別は難しい。

Fig. 4 は Ti-15-3 合金を 1300K で酸化した際の断面組織である。酸化温度がさらに高いことから、スケールおよび酸素浸透層の厚みの増加は顕著である。36 ks 酸化合金で既に内部スケール中に空隙の生成が認められ、Fig. 1 に示したように酸化時間の経過とともに空隙の大きさも増大している。純 Ti の  $\text{CO}_2$  ガスによる高温酸化<sup>3)</sup> ではスケールは内部スケールと外部スケールを形成し、内部スケールは層の厚みが 20~30  $\mu\text{m}$  に達する規則性の無い多層構造を構成したが、Ti-15-3 合金は多孔質ではあるが、内部スケールは多層構造とはならなかった。これは、Fig. 1~4 のいずれの組織写真も示すように、内部スケールと合金部の密着性が良く、境界で剥離が全く生じないことに関係があると考えられる。

一般にスケールと金属部の界面での剥離は、スケールの成長に伴って発生する Pilling-Beudworth モデルの応力で説明されることが多い。すなわち、酸素が酸化物層を通して内方に拡散し、金属/酸化物界面で酸化物を形成する時、体積に膨張または収縮が起こり、酸化物中に圧縮または引張応力が発生するようになる。金属が酸化物に変わる時の両者の体積比は Pilling-Beudworth 比 (PB 比) で表され、本合金に関係する酸化物/Ti-15-3 合金の PB 比は  $\text{TiO}_2$ : 1.87,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 1.27,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ : 2.10,  $\text{SnO}_2$ : 1.40,  $\text{V}_2\text{O}_5$ : 3.42 と計算される。本合金の場合、いずれの酸化物が生成してもスケールには圧縮応力、合金部には引張応力が発生することになるが、本実験の酸化温度では、比較的多く生成する  $\text{V}_2\text{O}_5$  (mp=943K) は液相のはずで、この場合には、生成するスケールには大きな圧縮応力は作用しないことが期待される。従って、本合金ではスケールが厚く成長してもスケール

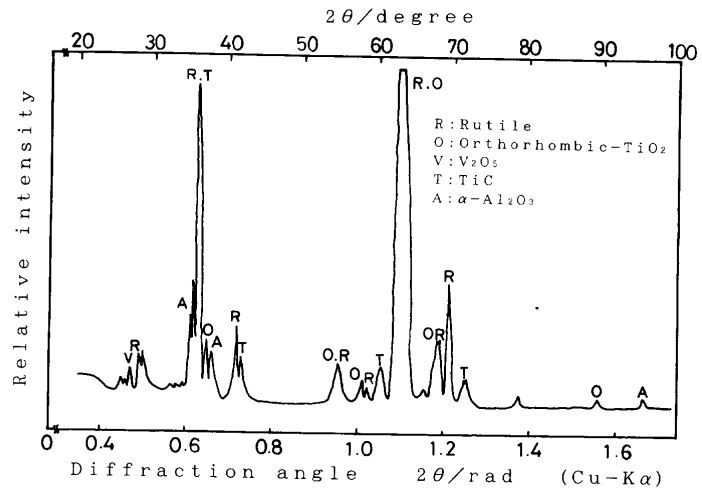


Fig. 5. X-ray diffraction pattern of scales on a Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al alloy oxidized at 1300K for 108 ks in  $\text{CO}_2$ .

と合金部の密着性が保持されるものと推察される。また、合金/スケール間に剥離が生じないことから、液相の  $\text{V}_2\text{O}_5$  が冷却時の凝固の際に発生する応力についてもその影響は大きくないものと考えられる。

### 3.3 スケールの組成

Fig. 5 は Ti-15-3 合金を 1300K で 108 ks 酸化した際に生成したスケールを合金表面から剥離し、乳鉢で微粉碎した後、X線回折を行った結果である。内部スケールと外部スケールの区別はされていないが、スケールは主にルチル (正方晶- $\text{TiO}_2$ )、斜方晶- $\text{TiO}_2$ 、TiC から成り、他に  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$  から成ることを示している。1100~1200K で酸化した場合でもスケールは同様な酸化物から構成されていた。ただし、1400K で酸化した場合にはこれらの酸化物の他に  $\text{SnO}_2$  の存在が確認された。Ti-15-3 合金を構成する Cr の酸化物はいずれのスケールからも検出されなかった。おそらく Cr は他の酸化物相に固溶して酸化物を構成しているものと推察される。

Fig. 6 は Ti-15-3 合金を 1300K で 18 ks 酸化した際のスケール近傍の断面を EPMA を用いて 2 次電子像を観察したものである。右約 2/5 がスケールであり、内部スケールは多孔質で外部スケールは比較的緻密な構造である。両スケールの境界にはポイドが密集している。左約 3/5 は合金部であり、内部には  $\beta\text{-Ti}$  相の基地に細長く伸びた  $\alpha\text{-Ti}$  相が分布している。Fig. 6 には中央下白線部 (対応する組織名を写真下に記す) を Ti, V, Al, O, Cr および Sn について線分析した結果も併記してある。ただし、各分布曲線は相対的濃度分布を示し、右端の黒い領域のレベルが 0 濃度に相当する。Fig. 6 によると以下のことが明らかである。すなわち、Ti は内部スケール、外部スケール共に主要な構成成分として存在し、合金の  $\beta$  相中では幾分少ないが、 $\alpha$  相中では多量に存在している。V は内部スケール、外部スケール共にある程度存在し、合金の  $\beta$  相中に多量に存在するが、

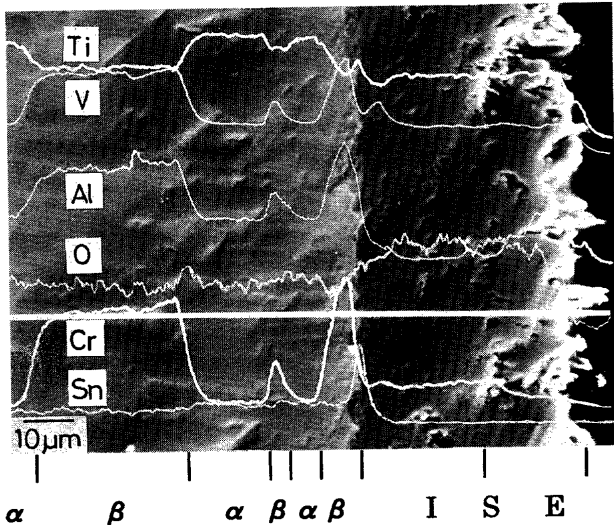


Fig. 6. Concentration profiles of Ti, V, Al, O, Cr and Sn across a Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al alloy oxidized at 1300K for 18 ks in CO<sub>2</sub>.

$\alpha$ 相中にはわずかしこ存在しない。Alは内部スケール中にはほとんど存在しないが、外部スケールに多く認められる。合金中では $\beta$ 相中以外に $\alpha$ 相中にも多く存在している。Oは内部スケール、外部スケール中に多く検出される。合金中でもある程度検出され、合金中に固溶していることを示唆している。差は顕著ではないが、 $\beta$ 相より $\alpha$ 相中に多く存在することを示している。Crは内部スケール中にある程度存在し、外部スケール中ではほとんど検出されない。合金中では $\beta$ 相中で高濃度に存在し、 $\alpha$ 相中にはほとんど存在しない。合金中のCrとVは共に $\beta$ 安定化元素であり、互いに類似した挙動を取っている。Cr酸化物はX線回折で検出されないことから、他の酸化物に固溶していることを示唆している。Snはスケール中にはほとんど検出されないが、スケールと合金の境界で多く検出され、Snはスケールの生成が進むにつれて濃縮していくものと考えられる。Fig. 6とFig. 5の結果を総合すると、スケールの構成相について以下のことが明らかである。すなわち、内部スケール、外部スケールは共に主にTiO<sub>2</sub>から成り、外部スケールには $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が多いが、内部スケールにはCr酸化物がいく分存在する。V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>は両スケール中に同程度存在する。Snはこの温度ではほとんど酸化物として存在しない。

### 3.4 スケールと酸素浸透層の成長速度

Fig. 7はCO<sub>2</sub>ガス中で酸化したTi-15-3合金の内部スケールの厚さと酸化時間の平方根の関係を示したものである。測定した1100~1300Kの温度範囲では内部スケールの厚みと酸化時間の平方根の間には直線関係が認められ、拡散律速を示唆する放物線則が成立している。高温酸化ほど内部スケールの成長は速い。

Fig. 8は酸化した合金中の酸素浸透層の深さと酸化時間の平方根の関係を示したものである。酸素浸透層の深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

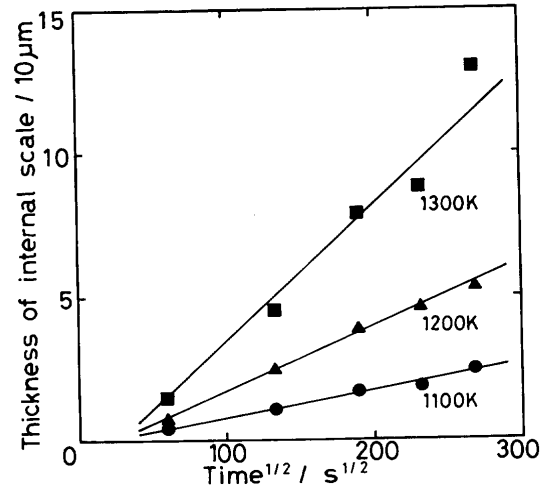


Fig. 7. Effects of temperature on the thickness of internal scale on a Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al alloy oxidized in CO<sub>2</sub>.

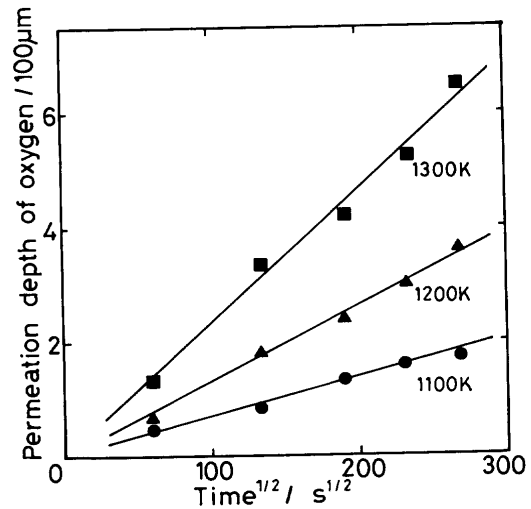


Fig. 8. Effects of temperature on the permeation depth of oxygen in a Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al alloy oxidized in CO<sub>2</sub>.

拡散律速を示唆する放物線則が成立している。

なお、外部スケールと内部スケールの境界に並ぶ空隙のために、試料研磨の際に外部スケールが脱落し、外部スケールの形成が鮮明に認められない試料が多々あったことから、外部スケールについては解析は行わなかった。

Ti-15-3合金のCO<sub>2</sub>ガス中の酸化で、内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、各直線の勾配より成長速度定数を求め、Arrheniusプロットした結果をそれぞれFig. 9, 10に示す。両者の成長速度がArrheniusの式 ( $K = K_0 \exp(-E/RT)$ ,  $K$ : 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) で整理できることを示している。これらの結果によると、Ti-15-3合金は純Ti<sup>3)</sup>に比べて、内部スケールの成長が遅く、例えば1200Kでは純Tiの51%に生成が抑制されている。この傾向は高温ほど顕著である。一

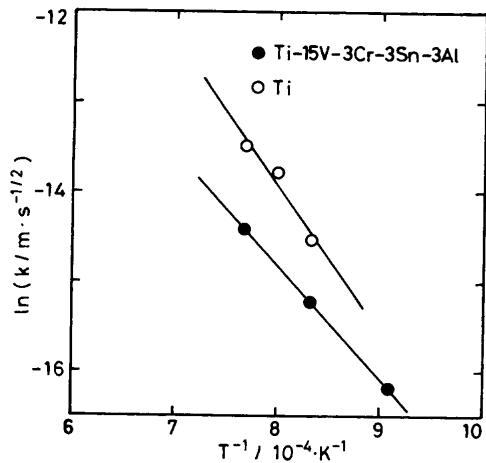


Fig. 9. Arrhenius plots of parabolic rate constants for internal scale formation of a Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al alloy oxidized in CO<sub>2</sub>.

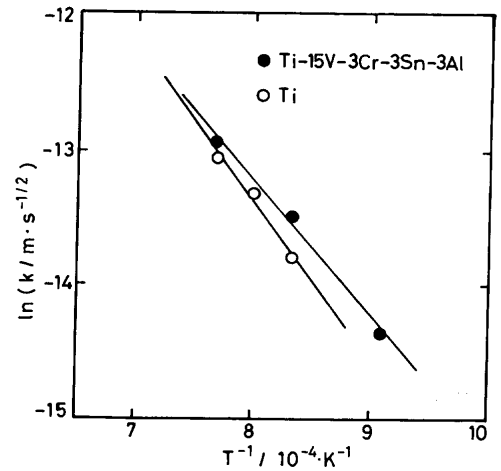


Fig. 10. Arrhenius plots of parabolic rate constants for permeation depth of oxygen in a Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al alloy oxidized in CO<sub>2</sub>.

Table 2. Diffusion coefficients of O, Al and V in titanium and rutile.

Temp. (K)	D <sub>0</sub> (cm <sup>2</sup> /s)	E (kJ/mol)	diffusion element	Alloy	Ref.
1023-1123	1.7x10 <sup>-8</sup>	219	O	α-Ti (Ti-1mol%O)	10)
923-1148	4.08x10 <sup>-5</sup>	197	O	α-Ti	11)
973-1223	4.5x10 <sup>-5</sup>	201	O	α-Ti	12)
1023-1173	2.15	298	O	α-Ti	13)
523-1173	4.5x10 <sup>-5</sup>	200 ± 30	O	α-Ti	14)-18)
1205-1415	3.30x10 <sup>-2</sup>	246	O	β-Ti	19)
1173-1323	9.34x10 <sup>-7</sup>	151	O	β-Ti	13)
1173-1423	1.4x10 <sup>-5</sup>	138	O	β-Ti	10)
833- 921	9.59x10 <sup>-10</sup>	92.5	Al	α-Ti	20)
973-1173	1.58x10 <sup>-16</sup>	77.0	Al	α-Ti (Ti-2Al)	21)
973-1173	8.70x10 <sup>-17</sup>	70.7	Al	α-Ti (Ti-4.1Al)	21)
1373-1523	1.09x10 <sup>-10</sup>	172	Al	β-Ti (Ti-2.2Al)	21)
1373-1523	2.90x10 <sup>-10</sup>	180	Al	β-Ti (Ti-4.55Al)	21)
1223-1783	1.24x10 <sup>-8</sup>	239	V	β-Ti (Ti-0.01mol%V)	22)
	4.46x10 <sup>-12</sup>	140	V	β-Ti	
866-1033	8.7x10 <sup>-2</sup>	232	O	Rutile	23)
866-1033	2.69x10 <sup>-2</sup>	242.9	O	Rutile	7)
1233-1673	1.7x10 <sup>-6</sup>	276	O	Rutile	24)
1273-1373		238	Ti	Rutile	25)

方、酸素浸透層の厚みは純 Ti に比較して成長がいく分速いことを示している。ただし、Ti-15-3合金の酸素浸透層はスケール近傍のβ相の中にα相が合金内部方向に針状に生成し、α相とβ相の混合層を形成するのに対して、純Tiではα相はスケールとほぼ平行にα/β界面を生成して成長する傾向がある。したがって、Ti-15-3合金中に生成する

α相の割合は実質的には Fig.10 の結果よりも小さいものと考えられる。Ti-15-3合金が純Tiに比較してスケールの成長が遅く、酸化の進行が抑制されるのは生成するスケールが緻密であり、しかも合金/スケール間の密着性がよく、剥離がほとんど起こらないことに原因があるものと考えられる。Ti-15-3合金のスケールは十分ではないが、純Tiに

比べてある程度の保護性はあると言える。内部スケールおよび酸素浸透層の厚みの成長がArrheniusの式に合うものと判断して、それぞれの成長の見掛けの活性化エネルギーを求めたところ、内部スケールについては210 kJ/mol (純Tiでは266 kJ/mol<sup>3)</sup>)、酸素浸透層については166 kJ/mol (純Tiでは226 kJ/mol<sup>3)</sup>)を得た。

Table 2は1970年以降に報告された800~1400KのTi, Ti合金およびルチル中のO, Al, V, Tiの拡散に関する主要なデータをまとめたものである。Table 2によると、本研究で得られた内部スケールの成長の活性化エネルギーはスケールの主要成分を構成するルチル中のOあるいはTiの拡散の活性化エネルギー約240 kJ/molに近い。実測値が幾分小さい値なのはスケール中の酸化物中にV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の液相が生成している影響があるのかも知れない。酸素浸透層の活性化エネルギーはβ-Ti相中のOの拡散の活性化エネルギー150 kJ/molに近い。内部スケールの成長はルチル中のOあるいはTiの拡散により、また、酸素浸透層の成長はβ-Ti相中のOの拡散により強く支配されている可能性がある。

Ti-15-3合金のスケールは緻密で合金/スケール間の密着性が良く、スケールの成長があっても剥離がほとんど起こらないことから、純Tiに比べてスケールの生成は抑制される傾向を有している。しかし、スケール中には低融点のV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>が生成しており、スケール中の液相の存在は物質の輸送を促進し、保護皮膜としての効果は期待できない。従って、本合金の耐酸化性の向上にはV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を融点の高い複合酸化物に変える方策を検討してみる必要がある。

#### 4. 結言

Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al合金の高温酸化挙動を調査するために、CO<sub>2</sub>雰囲気中、1000~1400Kで高温酸化を行い、生成するスケールおよび合金中へのOの浸透状態を組織観察と分析ならびに厚さの測定から検討した。

本研究で得られた結果を要約すると次のようになる。

(1) 本合金を高温酸化すると、合金試料面の外側に外部スケール、内側に内部スケールの2層構造のスケールを形成する。また、内部スケールの内側の合金内には酸素浸透層を形成する。

(2) 1000~1300Kの高温酸化で生成したスケールは主にルチル、斜方晶TiO<sub>2</sub>, TiCから成り、他にα-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>から成ることを示した。1400Kで生成したスケールには他

にSnO<sub>2</sub>が検出された。Crの酸化物は主に内部スケール中の他の酸化物中に固溶しているものと考えられる。

(3) 内部スケールの成長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。前者の成長の見かけの活性化エネルギーとして210 kJ/mol、後者のそれとして166 kJ/molを得た。

最後に研究試料のTi-15V-3Cr-3Sn-3Al合金を提供して頂いた住友金属工業(株)直江津製造所に深甚なる謝意を表す。

#### 文 献

- 1) K.Kusabiraki, T.Sugihara and T.Ooka: *Tetsu-to-Hagané*, **78** (1992), 327.
- 2) K.Kusabiraki, T.Sugihara and T.Ooka: *Tetsu-to-Hagané*, **78** (1992), 829.
- 3) K.Kusabiraki, N.Kuroda, I.Motohira and T.Ooka: *Oxid. Met.*, **48** (1997), 289.
- 4) F.Motte, C.Coddet, P.Sarrazin, M.Azzopardi and J.Besson: *Oxid. Met.*, **10** (1976), 113.
- 5) C.Coddet: *J. Less-Common Met.*, **51** (1977), 1.
- 6) A.M.Chaze and C.Coddet: *Oxid. Met.*, **21** (1984), 205.
- 7) R.N.Shenoy, J.Unnam and R.K.Clark: *Oxid. Met.*, **26** (1986), 105.
- 8) P.J.Baria: *ISIJ Int.*, **31** (1991), 840.
- 9) K.Kusabiraki, H.Toki, K.Asami, T.Ishiguro and T.Ooka: *Tetsu-to-Hagané*, **74** (1988), 863.
- 10) D.V.Ignatov, M.S.Model, L.F.Sokryriansky and A.Ya.Shinyaev: *Titanium Science and Technology*, ed. by R.I.Jaffee and H.M.Burte, Plenum Press, New York, (1973), 2535.
- 11) M.Dechamps and P.Lehr: *J. Less-Common Met.*, **56** (1977), 193.
- 12) D.David, E.A.Garcia, G.Beranger, J.P.Bars, E.Etchessahar and J.Debuigne: *Titanium '80 Science and Technology*, ed. by H.Kimura and O.Izumi, TMS-AIME, Penn., (1980), 537.
- 13) V.I.Tikhomirov and V.I.D'yachkov: *Phys. Met. Metallogr.*, **30** (1970), 115.
- 14) D.David, G.Beranger and E.A.Garcia: *J. Electrochem. Soc.*, **130** (1983), 1423.
- 15) D.David, E.A.Garcia, X.Lucas and G.Beranger: *J. Less-Common Met.*, **65** (1979), 51.
- 16) E.de Paula E.Silva: Thesis, Univ. of Paris XI, (1972).
- 17) E.de Paula E.Silva, E.A.Garcia and G.Beranger: *Journées d'Etude du Titane et de Ses Alliages*, Nantes, (1973).
- 18) Y.A.Bertin: Thesis, Poitiers, (1979).
- 19) C.J.Rosa: *Metall. Trans.*, **1** (1970), 2517.
- 20) J.Pouliquen, S.Offret and J.de Fouquent: *C. R. Acad. Sci., Paris, Ser. C*, **274** (1972), 1760.
- 21) K.Ouchi, Y.Iijima and K.Hirano: *Titanium '80 Science and Technology*, ed. by H.Kimura and O.Izumi, TMS-AIME, Penn., (1980), 559.
- 22) K.Inoue, Y.Iijima and K.Hirano: *Titanium '80 Science and Technology*, ed. by H.Kimura and O.Izumi, TMS-AIME, Penn., (1980), 569.
- 23) J.Unnam, R.N.Shenoy and R.K.Clark: *Oxid. Met.*, **26** (1986), 231.
- 24) D.J.Derry, D.G.Lees and J.M.Calvert: *Proc. Brit. Ceram. Soc.*, **19** (1971), 77.
- 25) J.R.Akse and H.B.Whitehurst: *J. Phys. Chem. Solids*, **39** (1978), 457.