Ti-4Fe-7Al 合金の溶体化塩浴焼入れによる微細組織

井尻 政孝* 奥村 輝* 石川 高史* 門脇 賢司* 竹元 嘉利

岡山大学大学院自然科学研究科

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 80, No. 11 (2016), pp. 691–696
© 2016 The Japan Institute of Metals and Materials

Microstructure of Ti-4Fe-7Al Alloy Quenched in a Salt Bath after Solution Treatment

Masataka Ijiri*, Akira Okumura*, Takafumi Ishikawa*, Kenji Kadowaki* and Yoshito Takemoto

Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University, Okayama 700-8530

The Ti-4Fe-7Al alloy exhibits some interesting phenomena upon tempering. The noteworthy features are rapid hardening and shape change in a U-shaped specimen with heating, which are caused by the $\beta(\text{bcc}) \rightarrow \alpha'$ (orthorhombic) transformation at elevated temperature. The transformation behavior on the TTT (time-temperature-transformation) diagram estimated from the age hardening at various temperatures indicated a C-curve with a nose at 450°C, which means that the transformation occurs through a thermal activation process. However, STEM-EDS analysis of α' revealed that the transformation had occurred without atom diffusion. In this study, every solution treatment was carried out at 1050°C for 30 min under a vacuum, then the specimen was quenched into a salt bath of 200–550°C and held for a certain period prior to water quenching. These treated specimens were compared with the quenched and tempered specimens with respect to the microstructure and the hardening behavior. The hardness of the specimens held at 200–500°C (30 s) increased with increasing holding temperature. The maximum hardness, 610Hv, which was almost the same as that of a tempered specimen, was obtained at around 450°C. The microstructure of the specimen held at 450°C (30 s) showed a common morphology composed of acicular martensite variants, except for the size. Because the several variants would cancel the transformation strain of each other, no severe unevenness of the surface was generated, unlike the tempered specimen. On the other hand, the hardness of the specimen held at 550°C (30 s) decreased drastically owing to the phase separation to $\alpha + \beta$, and the TiFe precipitates were generated from β upon the extension of the holding time.

By the TEM observation of the electropolished thin foil of the specimen held at 450°C (30 s), unreasonable microstructure that was different from the XRD result was obtained. Just after the electropolishing, the SAD patterns showed that the α' -structure has a commensurate relation with the β -lattice. However, α' turned spontaneously into an incommensurate relation after one year. On the other hand, TEM observations of the foil prepared by FIB (focused ion beam) were consistent with the XRD result. It was suggested that the hydrogen absorption during electropolishing caused a structural transition of α' martensite. [doi:10.2320/jinstmet.J2016032]

(Received May 11, 2016; Accepted July 26, 2016; Published October 25, 2016)

Keywords: α' -martensite transformation, variant, electropolishing, hydrogen absorption

1. 緒 言

Ti-4Fe-7Al 合金 (4FeA)^{1,2)}をはじめ Ti-10Mo-7Al(10MoA)³⁾, Ti-5Al-2Fe-3Mo(523AFM)⁴⁾など幾つかの合金では焼戻しに伴う特異な現象が発現することが明らかになってきた。4FeA や 10MoA は $\beta(\text{bcc})$ 域での溶体化処理後の焼入れによって、 β 相と少量の α' (斜方晶) が形成される。合金の実質的な Mo 当量^{5,6)} ($\text{Mo}_{\text{effeq}} = \text{Mo}_{\text{eq}} - \text{Al}_{\text{eq}}$) に着目すると、4FeA, 10MoA はいずれも $3\text{Mo}_{\text{effeq}}$ となり、 β 下限組成 ($10\text{Mo}_{\text{effeq}}$) よりかなり低く、2 元系 Ti-Mo では焼入れによって α' (hcp) マルテンサイトが形成される組成である。このように Mo_{effeq} から予想される焼入れ組織が異なる合金は他にも報告されている。例えば Ti-16 at%Nb-4.9 at%Sn^{7,8)} は、 $3.7\text{Mo}_{\text{effeq}}$ であるにも関わらず、焼入れで β 相が 100% 残留する。この合金は焼入れ後、-50°C 付近ま

で冷却すれば α' マルテンサイトが形成され、昇温で $\alpha' \rightarrow \beta$ 逆変態を引き起こし形状記憶や超弾性が発現するが、焼入れ速度によって変態挙動および変形挙動が大きく異なることが報告されている。Settefrati らは、Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr (Ti5553 : $5.5\text{Mo}_{\text{effeq}}$) の溶体化焼入れで β 単相を得ており、その昇温過程で α' が形成されることを報告している⁹⁾。Abeby-Gautier らも Ti5553 および Ti-5Al-4Mo-4Cr-2Zr-2Sn (Ti17 : $1.8\text{Mo}_{\text{effeq}}$) において溶体化温度から直接、焼戻し温度への冷却保持により α' が形成することを報告している¹⁰⁾。いずれも実質的な Mo 当量と焼入れ組織の乖離が特異現象をもたらすように思われるが、そのメカニズムについては全く解明されていない。

著者らが報告した特異現象は、450°C 付近のごく短時間の焼戻しで著しく硬化し、試料表面に激しい凸凹が現れる。また焼入れ材にひずみを付与して焼戻しを行うと、ひずみ方向に自発的に形状変化が進展することが挙げられる。この原因は焼戻しに伴う $\beta \rightarrow \alpha'$ 変態が関与しており、わずかなひずみに応じて優先的な α' バリエーション選択が生じる。このため変

* 岡山大学大学院院生 (Graduate Student, Okayama University)

態ひずみが複数バリエーションによって解消されず、巨視的な変形を生み出すことを明らかにした¹⁾。通常の焼入れで形成される α'' と、焼戻しで生成される α'' では、そのサイズが大きく異なる。前者はミクロンオーダーの針状組織であるため光学顕微鏡(OM)で十分に観察できるが、後者はナノオーダーの非常に微細な針状組織であるため、透過型電子顕微鏡(TEM)でしか観察できない。また結晶子が微細であるためエックス線回折(XRD)でのピークが著しくブロードになり、解析を困難にする。さらに走査型 TEM(STEM)を用いた EDS(エネルギー分散型分光)分析の結果、焼戻しで形成される α'' には組成分配がほとんど認められず、無拡散に近い状態での変態であることがわかっている^{1,3)}。にもかかわらず、4FeA の焼戻しによる硬さの増加量から見積もった TTT 線図では、C 型の $\beta \rightarrow \alpha''$ 変態曲線を呈することから、熱活性化過程による変態と考えられる²⁾。もしこの合金の M_s 点が C 曲線のように時間依存性を示すのであれば、溶体化処理から直接 450°C 付近に焼入れ保持しても α'' は形成されると思われる。

本研究では Ti-4Fe-7Al 合金を真空中で溶体化処理を行い、高温の塩浴に直接焼入れ保持した際の変態挙動および組織形態について調査を行った。

2. 実験方法

実験に用いた Ti-4Fe-7Al 合金は、200 g のインゴットを熱間鍛造により、約 60 mm×65 mm×3 mm の板材とした。Table 1 に化学組成を示す。合金板材から短冊状試料を数枚切り出し、冷間圧延により板厚約 2 mm の板材とした。さらに小片に小分けし、それぞれ機械研磨および脱脂を行った。溶体化処理は全て真空中 1050°C-30 min で行い、氷水中への水冷(WQ)または $T=200\sim 550^\circ\text{C}$ に設定された塩浴中に焼入れ(SQ)を行った。SQ 材は所定の時間(t)経過後、塩浴から取り出し水冷した($T^\circ\text{C}$ -SQ(t)材)。硬さ試験は Vickers 硬度計を用いて 2.94 N の荷重で 7 点測定し平均値を採用した。XRD 測定は Rigaku 製 Smart Lab を使用し、45 kV-200 mA にて発生した $\text{CuK}\alpha$ 線を用い、走査角度 $2\theta: 30\sim 90^\circ$ の範囲で測定を行った。TEM 観察には Topcon 製 EM-002B を使用して、加速電圧 160 kV で明視野(BF)、暗視野(DF)、制限視野回折(SAD)像観察を行った。TEM 試料の作製には既報²⁾と同じ電解研磨法を用い、場合によって FIB(Focused ion beam)法も使用した。STEM を用いた EDS 分析には、Cs コレクタ(球面収差補正)付の JEOL 製の JEM-2100F を用い、マッピングの際には試料ドリフト補正を行い測定した。

Table 1 Chemical composition of Ti-4Fe-7Al alloy used in this study.

Al	Fe	O	Ti
7.02	4.00	0.098	Bal.

3. 結果および考察

1050°C から直接 450°C の塩浴に焼入れした際の試料の温度変化を Fig. 1 に示す。測定は $\phi 0.3$ mm の K 熱電対を純 Ti 円板($\phi 10$ mm×1 mm)表面に溶接し、真空炉内で 30 min 加熱後、炉内に Ar ガスを導入し大気圧に戻ると同時に塩浴中に焼入れを行った。試料が 450°C になるまでに約 20 s を要していることから、確実に 450°C となる 30 s を塩浴焼入れ保持の最短時間とした。なお、200°C および 550°C の塩浴焼入れ保持についても同様な実験を行い、いずれも 20 s 以内で温度が一定となることを確認した。

Fig. 2 は 1050°C-30 min の溶体化処理後、直接 200~550°C の塩浴に投入し、30 s 保持後水冷(SQ(30 s)材)した 4FeA 試料の硬さを示す。比較として WQ 材の硬さもプロットした。WQ 材では β 相がほとんど残留するため 380 Hv であったが、塩浴温度の上昇に伴い硬さは増加し、400~500°C において、ほぼ一定の 610 Hv を示した。この硬さは 450°C-30 s 焼戻し材²⁾の値(600 Hv)とほぼ一致した。しかし塩浴温度が 550°C になると著しい軟化を示した。

Fig. 3 は 450°C-SQ 材の保持時間に伴う硬さ($\blacktriangledown$)の変化と、WQ 材を 450°C で焼戻したときの硬さ($\triangle$)を示す²⁾。SQ 材は 5 枚の試料を同時に 1050°C から 450°C の塩浴に焼入れし、

Fig. 1 Typical temperature change of the specimen during quenching from 1050°C to 450°C in the salt bath. It was confirmed that the temperature became constant within 20 s as well in the other salt bath temperatures.

Fig. 2 Hardness of the specimens T°C-SQ(30 s) which were held for 30 s in the salt bath at various temperatures, followed by the final water quenching.

30 s, 1.5 min, 5 min, 10 min, 1 h 後に一枚ずつ取り出し水冷した. 450°C で焼戻しを行った試料では肉眼で認識できるほどの激しい表面起伏が生じたが¹⁾, 450°C-SQ 材はいずれの試料も表面起伏は観察されなかった. 硬さは 1.5 min 保持材で最大値を示したが, 1 h 保持材でもほとんど変化しなかった.

Fig. 4(a)は 450°C-SQ(30 s)の光顕組織を示す. 電解研磨および化学腐食(フッ酸:硝酸:水=1:1:3~10)を行ったが β 結晶粒界しか観察できなかった. しかし(b)に示すように SEM 観察において, 試料を 70°傾斜して観察すると全面に針状の組織が観察された.

Fig. 5 は代表的な T°C-SQ(t)材の XRD 結果を示す. 塩浴温度が低い 250°C-SQ(30 s)は, 大部分が β 相から構成されるが, わずかに α'' のピークも認められた. 一方, 非常に硬化した 450°C-SQ(30 s)では, パターンがブロードではあるが α'' 相から構成されていることがわかった. 450°C-SQ(1 h)でも構成相は変わらないが, Table 2 に示すように α'' の格子定数には変化が認められた. 特に斜方晶の度合いを表す軸比 b/a は, 30 s 保持材で 1.67, 1 h 保持材では 1.71 であったことから, 焼戻しの場合²⁾と同様に, 時間とともに hcp

Fig. 3 Hardness evolution as a function of the holding time in the salt bath at 450°C (▼), followed by the final water quenching. Symbols of (△)²⁾ show hardness evolution with isothermal tempering at 450°C after the direct water quenching from 1050°C.

の値(1.73)に近づくことがわかった. 一方, 550°C-SQ(30 s)では図には示さないが, ほぼ α 相(hcp)のパターンを示し, わずかに β 相のピークも認められた. しかし 550°C-SQ(1 h)まで保持すると, β 相のピークは消滅し, 代わって TiFe のピークが出現した.

Fig. 6 は軟化を示した 550°C-SQ 材の TEM 観察結果を示す. (a)は 30 s 保持材で, 針状 $\alpha+\beta$ 組織であった. (b)の 1 h 保持材では α 相が太く成長しており, α 相の周りには 50 nm 程度の粒子が多数観察された. これらの粒子について STEM-EDS 分析を行った結果, 粒子内で Fe が濃化していることがわかった. また(b)の SAD パターンにおいて $\langle 002 \rangle_{\beta}$ の 1/2 付近に規則反射が認められること, および XRD の結果からこの粒子は TiFe であることがわかった. 恐らく 30 s 保持材では α 相に沿って β 相が存在しており, 保持時間の増加に伴って $\beta \rightarrow \alpha + \text{TiFe}$ に分離したものと考えられる. 以上の結果より, 550°C 保持では原子拡散によって $\beta \rightarrow \alpha + \beta \rightarrow \alpha + \text{TiFe}$ 変態が進行することが明らかとなった.

Fig. 5 XRD profiles of specimens after various treatments T°C-SQ(t), followed by water quenching.

Table 2 The lattice parameters of α'' -structure of the specimens 450°C-SQ(30 s or 1 h).

specimen	lattice parameters			
	a/nm	b/nm	c/nm	b/a
450°C-SQ(30 s)	0.298	0.496	0.464	1.67
450°C-SQ(1 h)	0.296	0.505	0.462	1.71

Fig. 4 Microstructure of the specimen 450°C-(30 s). (a) OM image shows only β grain boundaries. (b) SEM image with sample tilt of 70° shows martensitic acicular structure.

Fig. 6 TEM micrographs and SAD patterns in the specimens (a) 550°C-SQ(30 s) and (b) 550°C-SQ(1 h). Both beams $//[100]_{\beta}$. Coarse acicular products are α -phase. Small granular particles visible beside the α -products in (b) are TiFe precipitates.

Fig. 7 TEM micrographs of 450°C-SQ(30 s). The TEM foil was prepared by electropolishing. (a) and (b) are BF images at the same area, but each diffraction condition is a little different. (c) SAD pattern obtained from the dark area in (b). (d) DF image obtained by using the encircled spot in (c).

Fig. 7 は非常に硬化した 450°C-SQ(30 s) 材の TEM 観察結果を示す。一見すると β 単相組織(a)であり、なぜ 610Hv もの硬さがあるのか理解できなかったが、回折条件をわずかに変えると、(b)に示すような微細な針状組織が存在していることがわかった。(c)は(b)の針状組織から得られた SAD 像で $(100)_{\beta}$ パターンを示す。 $\langle 011 \rangle_{\beta}^*$ の $1/2$ に α'' の反射が認められる。(d)は SAD 像の○で囲った α'' 反射による DF 像で、微細な針状 α'' が観察された。 α'' は複数のバリエントを伴って形成されており、サイズは非常に小さいが、通常の焼入れマルテンサイトとよく似た形態を有している。このことから複数の α'' バリエントが $\beta \rightarrow \alpha''$ に伴う変態ひずみを解消するため、焼戻し材のような激しい表面起伏¹⁾が生じないと推察される。また、針状組織が非常に微細であることから、610Hv もの硬さを引き出していると考えられる。以上の結果より溶体化後、450°C の塩浴に焼入れ保持しても、焼戻し材と同様に $\beta \rightarrow \alpha''$ 変態が生じて著しく硬化する。また、サイズは微細であるが複数の α'' バリエントを伴った一般的な焼入れマルテンサイト組織を有することがわかった。

4FeA 合金は β 下限組成である Ti-4 mass%Fe に Al が 7 mass% も添加されており、本来、 M_s は室温以上にあると思

われるが、等温マルテンサイトのように時間依存性²⁾を示すため、冷却速度の速い水冷ではマルテンサイト変態が生じず、高温の β 相が残留する。その後の焼戻しに伴う特異現象は、過剰凍結空孔が深く関与しており、空孔には β 安定化の働きがあると我々は考えている。つまり水冷で残留した β 相には多量の空孔が凍結されているが、450°C で焼戻しを行うと熱活性により空孔が拡散し、平衡濃度まで低下しようとする。試料表面や結晶粒界では空孔が消滅しやすいが、粒内では空孔が消滅しにくく、空孔濃度に濃淡(ゆらぎ)が形成される。粒内の空孔濃度が低下した微小領域では β 相の自由エネルギーは上昇し、 α'' の核生成・成長が生じる。しかし核生成サイトが非常に多く、空孔濃度の高いウォールによっても成長が阻まれるため、結果として微細な α'' となる。つまり特異現象の時間依存性は、過剰な空孔が拡散して低い空孔濃度領域が形成されるまでの時間に起因すると考えられる。このシナリオによれば、室温でも空孔が消滅すれば $\beta \rightarrow \alpha''$ 変態が進行すると考えられる。しかし今のところそのような事実は見つかっていない。これは 4FeA 合金の拡散係数が非常に低いため、室温では空孔が移動できないためと考えられる²⁾。ただし、350°C 以上の高温だと、原子拡散を伴った $\beta \rightarrow \alpha$ 変態が起こる可能性も十分にある。どちらが作動するかは、マルテンサイト変態に必要な応力 $\sigma_{\beta \rightarrow \alpha'}$ と原子拡散の駆動力の競合による。高温における応力 $\sigma_{\beta \rightarrow \alpha'}$ が低い合金(4FeA や 10MoA)では $\beta \rightarrow \alpha''$ 変態が作動できるが、 $\sigma_{\beta \rightarrow \alpha'}$ が高い合金(35NbA¹²⁾)では、原子拡散を伴った $\beta \rightarrow \alpha''$ 変態が生じると考えられる。いずれの変態が作動しても、形成されるバリエントに偏りがあれば、試料表面の凹凸や、U 字曲げ材の形状変化が発現することには変わりない。また焼戻しでは特定の α'' バリエントが優先的に形成されるのに対し、本研究で行った溶体化後、高温保持して水冷すると複数の α'' バリエントが形成される。この違いについては、恐らく前者は水冷による焼入れひずみが β 相に導入されており、これが焼戻しにおける $\beta \rightarrow \alpha''$ 変態で特定のバリエント選択を引き起こしていると考えられる。

Fig. 8 は 450°C-SQ(30 s) の色々な方位から SAD を撮影した結果を示す。(a)~(e)の基本反射はいずれも β 相として指数付けでき、点線は β 相のパターンを示している。 α'' は β 基本反射の $1/2$ に出現しており、 β 相と整合であることが分かる。この結果から β 相と α'' の格子定数には $a_{\alpha''} = a_{\beta}$ 、 $b_{\alpha''}$

$=\sqrt{2}\alpha_\beta$, $c_{\alpha''}=\sqrt{2}\alpha_\beta$ の関係が成り立ち, $b_{\alpha''}/a_{\alpha''}=1.41$ になるはずである. しかし, これは Table 2 で示した XRD の結果 ($b/a=1.67$) とは明らかに矛盾する.

Fig. 9 は Fig. 7, 8 と同一の TEM 試料であるが, 室温で 1 年間経過前後の TEM 観察結果を示す. (a) は電解研磨直後の組織であり, $[011]_\beta$ から観察を行った. $\langle 211 \rangle_\beta^*$ の $1/2$ に α'' の反射が認められ α'' は β 相と整合な関係にある. (b) はその 1 年後に観察した結果を示す. 組織的な変化はあまり見られなかったが, SAD においては明らかに変化しており, β の基本反射周り, および $\langle 211 \rangle_\beta^*$ の $1/2$ 付近に多くの反射が

現れている. この SAD パターンは XRD の結果とほぼ一致する. したがって, 電解研磨直後(a)の結果が異常であると考えられる.

TEM 試料作製における電解研磨の影響を調査するため, 450°C -SQ(30 s)材から FIB を用いて TEM 試料をサンプリングし, SAD 観察した結果を Fig. 10 に示す. (a) と (b) は $[011]_\beta$ および $[111]_\beta$ で, それぞれ Fig. 9(a) と Fig. 8(b) に対応する. 組織的には電解研磨試料と同じ針状組織であったが, SAD は電解研磨直後のパターン(Fig. 9(a))とは異なり, むしろ電解研磨後 1 年経過したパターン(Fig. 9(b))に

Fig. 8 SAD patterns taken from various orientations of 450°C -SQ(30 s). Dashed lines show fundamental pattern of β -phase. Smaller spots are of the α'' -phase showing a commensurate relation with the β lattice. However, the α'' -structure corresponding to these patterns is inconsistent with XRD result. The TEM foil was prepared by electropolishing.

Fig. 9 SAD patterns and TEM micrographs of 450°C -SQ(30 s). (a) Observation after TEM foil preparation by an electropolishing. (b) The same foil aged at room temperature for one year. As compared with the SAD pattern (a), the relation between β and α'' lattice became incommensurate one which is consistent with the XRD result, however, the microstructure hardly changed. Both beams $//[011]_\beta$.

Fig. 10 SAD patterns of 450°C -SQ(30 s) foil which was prepared by FIB sampling technique. The α'' -structure corresponding to the patterns is consistent with XRD result. (a) Beam $//[011]_\beta$, (b) $//[111]_\beta$.

近いものであった。したがって、FIB による TEM 試料の方が XRD と矛盾しない結果が得られることがわかった。

電解研磨によるアーティファクトは古くから報告¹³⁻¹⁶⁾されており、薄膜自発変態や水素の影響が懸念されている。特に電解研磨は約 -40°C の低温で行われるため、 β 相を安定化させる水素が吸収され、 $\alpha'' \rightarrow \beta$ 逆変態が生じやすいと考えられる。最近、電解研磨によって作製した 10MoA の TEM 試料でも、 $\alpha'' \rightarrow \beta$ 逆変態が生じていることを報告した³⁾。その合金の WQ 材は光顕観察では焼入れマルテンサイトが観察されるものの、TEM 観察ではなかなかそれを確認できなかった。唯一、粒界近傍に焼入れマルテンサイトの形態を有した針状生成物が確認されたが、その構造は bcc であり積層欠陥縞に似た多数の縞が生成物内外に存在するものであった。他にもバンド状の輪郭だけを残した組織も多く観察されたが、これらも多数の縞が存在するだけで、構造はやはり bcc であった。これらの現象を統一的に解釈すると、Fig. 8 および Fig. 9(a) の β と整合した α'' は、電解研磨中に水素が固溶し、 $\alpha'' \rightarrow \beta$ 逆変態の遷移段階にあると考えられる。この段階では b/a が $\sqrt{2}$ に一致しているが、 α'' 特有の $\langle 211 \rangle_{\beta}^*$ の $1/2$ 反射が観察されることから、 $(002)_{\alpha''}$ の shuffling は維持された状態といえる。さらに水素の固溶量が増加し、shuffling までも解消されると完全な bcc に変態するかもしれないが今後の課題としたい。

4. 結 論

本研究では Ti-4Fe-7Al 合金を真空中で溶体化処理を行い、 $200 \sim 550^{\circ}\text{C}$ の塩浴に直接焼入れ保持した際の変態挙動と組織形態について調査した結果、以下のことが明らかとなった。

(1) 塩浴焼入れ 30 s 保持材では温度の上昇とともに硬度は増加し、 $400 \sim 500^{\circ}\text{C}$ で、焼戻し材の最大硬さと同程度の 610Hv を示した。しかし 550°C では拡散を伴った $\beta \rightarrow \alpha$ 変態により軟化した。

(2) 硬化の原因は非常に微細な針状 α'' の形成によるが、焼戻し材と異なり、複数の α'' バリエーションが形成されるため、変態ひずみが解消され表面起伏は生じない。

(3) 微細な α'' を有する 450°C -SQ (30 s) 材を電解研磨で TEM 試料を作製すると、 β 相と整合した α'' に構造が変化する。しかし 1 年間経過した TEM 試料では不整合な α'' に構造が回復した。一方、FIB で作製すると正常な組織が得られることがわかった。電解研磨では水素の吸収により $\alpha'' \rightarrow \beta$ 逆変態が生じやすいことを示唆した。

本合金の作製において、新日鐵住金㈱の國枝知徳博士および東邦チタニウム㈱の藤井秀樹博士に便宜を図っていただきました。また本研究の一部は軽金属奨学会からの補助をいただいたことを付記して深謝いたします。

文 献

- 1) Y. Takemoto, M. Ochi, T. Senuma, J. Takada, I. Shimizu and K. Matsugi: J. Japan Inst. Metals **76** (2012) 449–455.
- 2) Y. Takemoto, K. Fujii, S. Nakastuka and T. Senuma: J. Japan Inst. Met. Mater. **77** (2013) 368–374.
- 3) M. Ijiri and Y. Takemoto: J. Japan Inst. Metals **79** (2015) 468–473.
- 4) Y. Takemoto, K. Wada, K. Asakura, T. Senuma, T. Kunieda and H. Fujii: J. Japan Inst. Metals **78** (2014) 434–440.
- 5) P. J. Bania: JOM. **46** (1994) 16–19.
- 6) E. W. Collings: *Materials Properties Handbook Titanium Alloys* (ASM International, 1994) pp. 1–122.
- 7) E. Takahashi, T. Sakurai, S. Watanabe, N. Masahashi and S. Hanada: Mater. Trans. **43** (2002) 2978–2983.
- 8) Y. Nagai, T. Toyama, Z. Tang, M. Hasegawa, H. Matsumoto and S. Hanada: Scripta Mater. **54** (2006) 1751–1753.
- 9) A. Settefrati, E. Aeby-Gautier, M. Dehmas, G. Geandier, B. Appolaire, S. Audion and J. Delfosse: Solid State Phenomena **172–174** (2011) 760–765.
- 10) E. Aeby-Gautier, A. Settefrati, F. Bruneseaux, B. Appolaire, B. Denand, M. Dehmas, G. Geandier and P. Boulet: Journal of Alloys and Compounds **577S** (2013) S439–S443.
- 11) Y. Takemoto, M. Ijiri, T. Tanaka and K. Kadowaki: 171st. CAMP-ISIJ (2016) J008.
- 12) M. Ijiri, Y. Tomita, T. Ishikawa and Y. Takemoto: J. Japan Inst. Metals **80** (2016) (in press).
- 13) M. J. Blackburn and J. C. Williams: Trans. Met. Soc. AIME **239** (1967) 287–288.
- 14) M. J. Blackburn and J. C. Williams: Trans. Met. Soc. AIME **242** (1968) 2461–2469.
- 15) R. A. Spurling, C. G. Rhodes and J. C. Williams: Met. Trans. **5** (1974) 2597–2600.
- 16) R. A. Spurling: Met. Trans. A **6A** (1975) 1660–1661.