Ti 焼結体の引張性質に及ぼす Ti 粉末の純度 および多孔率の影響

真島 一彦* 平田 武彦** 庄司啓一郎***

J. Japan Inst. Metals, Vol. 51, No. 12 (1987), pp. 1194-1200

Effects of Purity of Titanium Powder and Porosity on Static Tensile Properties of Sintered Titanium Specimens

Kazuhiko Majima*, Takehiko Hirata** and Keiichirou Shouji***

Using two different kinds of titanium powders, some properties of P/M titanium specimens were investigated in relation to porosity. Hunter-process sponge fines showed a better compressibility than Kroll-process HDH titanium powders, but the sintered density ratio of the former became nearly the same as that of the latter due to the poorer shrinkage during sintering. Both tensile strength and elongation of the sintered HDH titanium powder specimen increased nearly in proportion to the increased sintered density ratio, while in the sintered Hunter-process sponge fines specimen, there existed a flat region where both of the above mentioned static tensile properties were nearly constant independently of sintered density ratio. In the fracture surface of the sintered Hunter-process sponge fines specimen after static tensile test, there appeared non-metallic inclusions, which were identified as NaCl crystal by energy dispersive spectrum analysis.

(Received June 17, 1987)

Keywords: raw titanium powders, porosity, green density, sintered titanium powder compact, sintered density, NaCl crystal, static tensile properties, fractography, inclusion

I. 緒 言

粉末冶金法による Ti 系材料の製造では、溶製材の場合に生じる偏析、あるいは機械加工困難等の問題を一挙に解決出来る可能性があり、実用化に向けて種々の研究が行われている。特に Ti 系合金は苛酷な条件下で使用されるので焼結密度をいかに上昇させるかが大きな問題であり、最近では、熱間静水圧プレス(以下、HIP と記す。)を用いて、高密度の焼結体を得る方法の研究が活発に行なわれている。HIP を用いて、焼結体を得る方法には、合金粉末法と素粉末混合法があるが、現在のところ回転電極法⁽¹⁾(以下、REP 法と記す。)によって製造された合金粉末を HIP 処理する方法が主流となっている。しかし REP 法による合金粉末製造にはコストが非常に高いという欠点があり、素粉末混合法により製造した焼結体を HIP 処理する方法も検討されつつある。筆者らも、前報⁽²⁾において Ti-6Al-4V 合金を素粉末混合法により作製し、REP 粉末を用い

た合金粉末法による場合と、その機械的性質について比較検討した。その結果、素粉末混合法による場合にも合金粉末法による場合と同等の機械的性質を有するものが得られることが明らかになったが、その機械的性質は使用する Ti 粉末によって大きく変化することが明らかとなり、実用化に際し大きな問題となることが確かめられた。

そこで本研究では、製造法の異なる代表的な 2 種類の純 Ti 粉末を用いて焼結体を作製し、Porosity との関連をも含めて機械的性質に及ぼす原料 Ti 粉末の影響を明確にすることおよび素粉末混合法により焼結した後、HIP 処理して Ti 合金を作製する場合の基礎データを得ることを目的とした。

II. 実験方法

本実験に使用した原料粉末は、大阪チタニウム製造(株)製、TSP-100(以下、T-100 と記す。)Ti 粉末および SSP-100(以下、S-100 と記す。)Ti 粉末であり、これら粉末の

* 大阪大学工学部金属材料工学科(Department of Material Science and Engineering, Faculty of Engineering, Osaka University, Suita)

** 大阪大学大学院生、現在：三菱重工業株式会社(Graduate Student, Osaka University, Suita. Present address: Mitsubishi Heavy Industries, Ltd., Nagasaki)

*** 近畿大学理工学部(Faculty of Science and Technology, Kinki University, Higashi-Osaka)

Table 1 Chemical composition of Ti powders (mass%).

Powder	Fe	Si	Cl	Mn	Na	Mg	N	C	H	O	Ti
S-100	0.031	<0.010	0.130	<0.002	0.093	—	0.003	0.010	0.031	0.15	>99.4
T-100	0.018	<0.010	0.019	<0.002	—	0.007	0.007	0.005	0.010	0.17	>99.6

S-100=Hunter process sponge fines. T-100=Kroll process HDH titanium powders.

化学組成は Table 1 に示す通りである。これら粉末のうち S-100Ti 粉末は金属 Na で還元を行なうハンター法⁽³⁾によりスポンジ Ti を製造する際、副産物として得られる -100 メッシュのスポンジファイン Ti 粉末であるのに対し T-100Ti 粉末は金属 Mg で還元を行なうクロール法⁽⁴⁾により製造したスポンジ Ti を水素化後、粉砕し、脱水素した同じく -100 メッシュの Ti 粉末(HDH Ti 粉末)である。このような製造履歴を反映してその形状は Fig.1 に示すように S-100Ti 粉末では、丸みを帯びた複雑な形状をしているのに対し、T-100Ti 粉末では粉砕の過程を経ているので、角ばった形状となっている。上記 2 種類の粉末を用いて圧縮圧力を 294.2~686.5 MPa と変化させ、成形体を作製し、 5×10^{-3} Pa 以下の真空中で 1573 K-3.6 ks 焼結し、標点間距離 0.02 m の引張試験片および 0.005 m×

0.006 m×0.002 m の酸素分析用試片を作製した。また各々の粉末について、粉末のまま、あるいは 254.8 MPa で圧縮成形した 0.01 m×0.01 m×0.1 m 寸法の成形体をバイレックスガラスチューブに 2.7×10^{-3} Pa 以下の真空中で封入し、1223 K-102 MPa で 14.4 ks の HIP 処理を施した。HIP 処理により得られた焼成体からガラス質の影響があると思われる部分を切削除去した後、JISZ201, 14(A)号の引張試験片を作製した。以上のようにして得られた試験片を用いて、インストロン型万能試験機による静的引張性質の測定、SEM による破面の観察、および LECO 社製、酸素、窒素同時分析装置による酸素濃度の測定を行なった。

Ⅲ. 実験結果および考察

Fig.2 に圧粉密度および焼結密度に及ぼす成形圧力の影響を示す。まず圧粉密度について見ると、クロール法により製造された T-100Ti 粉末を使用した場合には、■印で示すように、成形圧力 294.2 MPa (3 t/cm²) で圧縮成形したものの密度比(理論密度に対する比率: D_g/D_t)は 73.5% であるが、この値は当然のことながら、圧粉圧力の増加とともに上昇し、490 MPa (5 t/cm²) では 82%, 686.5 MPa (7 t/cm²) では 86.5% となっている。一方、ハンター法により製造された S-100Ti 粉末を使用した場合にも●印で

Fig.1 Scanning electron micrographs of (a) S-100 Ti powders and (b) T-100 Ti powders.

Fig.2 Effect of compacting pressure on the green density and sintered density of pure Ti. Sintered condition: 1573 K-3.6 ks in vacuum of 5×10^{-3} Pa.

示すように、成形圧力の増加とともに圧粉体密度比が上昇するのは、上記 T-100Ti 粉末の場合と同様であるが、その値は T-100Ti 粉末の場合より一段と高く、例えば成形圧力 294.2 MPa で 80%，490 MPa で 87.5%，686.5 MPa では実に 92.5% に達している。S-100Ti 粉末はスポンジ Ti を製造する場合にその副産物として生成されるのに対し、T-100Ti 粉末ではクロール法により製造されたスポンジ Ti を水素化して粉砕し、脱水素する加熱過程を経て生成される。したがって T-100Ti 粉末の方が圧粉密度比が低くなるのは、上記のような加熱の履歴により T-100Ti 粉末の方がマトリックス中に酸素を多く固溶した状態になるものと考えられる。これら各圧力で圧縮成形された圧粉体試料を、1573 K で 3.6 ks 焼結したものの焼結密度比を見ると、まず S-100Ti 粉末使用試料では、294.2 MPa (3 t/cm²) で圧縮成形した試片を焼結したものの密度比 87.5% から 490.3 MPa (5 t/cm²) で圧縮成形した試片を焼結した場合の 92.5%，さらに 686.5 MPa で圧縮成形した試片を焼結した場合の 96% へとほぼ直線的に増加している。圧粉密度比の場合には、既述のように S-100Ti 粉末試料と、T-100Ti 粉末試料との間には、大きな違いが認められたので、焼結密度比に関しても T-100Ti 試料のほうが S-100Ti 粉末試料に比し、その値が当然低くなるものと予想されたが、実験結果は Fig.2 中、□印で示す通りであり、294.2 MPa で圧縮成形された試料を焼結した場合の密度比 87.5% から 490.3 MPa の場合の 92%，686.5 MPa の場合の 94% となり、S-100Ti 粉末試料とほとんど差異がない程度まで上昇していることがわかる。

Fig.3 には上述のような方法により、成形圧力を各種変化させて得られた圧粉試料を 1573 K でいずれも 3.6 ks 焼結したものの引張強さと Porosity との関係について調査した結果を示す。図中▲印は Squire ら⁽⁵⁾による焼結 Fe の引張強さと Porosity との関連を示したものであり、比

Fig.3 Relation between ultimate tensile strength and porosity in the P/M Ti specimen. Sintered condition: 1573-3.6 ks in vacuum of 5×10^{-3} Pa. HIP condition: 1223 K-14.4 ks under the pressure of 102 MPa.

較の便に供した。一般に焼結体の引張強さは、上記、Squire らの結果のように Porosity の増加とともに直線的に低下することが確かめられている。本実験における純 Ti 焼結体においても、T-100Ti 粉末を使用した場合には圧粉体試料をパイレックスガラスチューブに封入した後、HIP 処理して Porosity が 1% 以下となった試料の引張強さ 520 MPa (■印)、あるいは粉末の状態でパイレックスガラスチューブに充填した後、HIP 処理したものの引張強さ 490 MPa (■印) から、普通焼結法により得られた Porosity 約 5% 試料の引張強さ、約 450 MPa、Porosity 約 7.5% 試料の引張強さ、約 420 MPa、さらに Porosity 約 10% 試料の引張強さ、約 400 MPa へと直線的に低下し、▲印で示す Squire らの結果と同様の傾向となっている。これに対して S-100Ti 粉末を使用した場合には、圧粉体試料をパイレックスガラスチューブに封入した後、HIP 処理したものの引張強さ 470 MPa (田印)、あるいは□印で示す粉末の状態でパイレックスガラスチューブに充填した後、HIP 処理したものの引張強さ 455 MPa (□印) から、普通焼結法による Porosity 約 5% 試料の引張強さ約 320 MPa へと低下した後、Porosity が 11% 程度まではほとんど変化なく、約 320 MPa の値を保ったままのフラットな領域が存在し、更にそれより Porosity が増大すると引張強さが急激に低下する結果となっており、上記の Squire らによる焼結 Fe に関する結果および T-100Ti 粉末使用試料の結果と異なる傾向となっている。

Fig.4 には、純 Ti 焼結体の伸びと Porosity との関係を示す。ここで伸びの値は公称歪みの値を用いている。ここでも T-100Ti 粉末を用いた場合には、■印で示す圧粉体試料をパイレックスガラスチューブに封入した後、HIP 処理したものの伸び 34% (■印)、あるいは粉末の状態で

Fig.4 Relation between percent elongation and porosity in the P/M Ti specimen. Sintered condition: 1573-3.6 ks in vacuum of 5×10^{-3} Pa. HIP condition: 1223 K-14.4 ks under the pressure of 102 MPa.

パイレックスガラスチューブに充填した後、HIP 処理したものの伸び 33% (■印) から、普通焼結法により得られた Porosity 約 5% 試料の伸び約 15%, Porosity 約 7.5% 試料の伸び約 12%, 更に Porosity 約 10% 試料の伸び約 9% へと Porosity の増加とともに漸次低下し、その傾向は Squire らによる焼結 Fe に関する結果と類似している。一方 S-100Ti 粉末を使用した場合には、圧粉体試料をパイレックスガラスチューブに封入した後、HIP 処理したものの伸び 24% (□印), あるいは粉末の状態でパイレックスガラスチューブに充填した後、HIP 処理したものの伸び 16.5% (□印) から普通焼結法により得られた Porosity 約 5% 試料の伸び 11.5% まで漸次低下するが、その後 Porosity 約 7.5% までは Fig.3 の引張強さの場合と同様伸びが変化しないフラットな領域が続く、Porosity がこれ以上になると再び伸びが低下する結果となっている。なお、T-100Ti 粉末の圧粉体を HIP 処理したものでは、その密度比は■で示されるように 99.8% とほぼ 100% に

達していたが、粉末のまま HIP 処理したものでは、その密度比は■で示されるように 99% と低くなっていることが確かめられ、また S-100Ti 粉末を用いた場合にも、圧粉体を HIP 処理したものの方が、粉末のまま HIP 処理したものより密度比は高くなっているものの、その値は 98.9% 程度と、かなり低い値となっている。

Fig.5 は T-100Ti 粉末を用いた焼結体の破面を示す。(a) は Porosity 12.2% の場合であり、(b) はこれを拡大したものである。写真から明らかな様に、粉末粒子の形をとどめている部分が認められ、焼結があまり進んでいないことが明らかであり、また Pore は複雑な形状で応力集中を起しやすくなっており、伸びの低いことに対応している。Porosity が低くなると、(c) に示す様に全面にディンプルパターンが認められ、伸びの上昇に対応している。

Fig.6 には、S-100Ti 粉末焼結体の破面を示す。T-100Ti 粉末使用試料の場合と同様、Porosity が 13.2% と高いものでは、(a) に示すように、粉末粒子の形状をとど

Fig.5 Fracture appearance after static tensile test for the P/M Ti specimen produced by conventional sintering method using T-100 Ti powders. (a) porosity : 12.2%, (b) enlarged image of (a) and (c) porosity : 6.0%.

Fig.6 Fracture appearance after static tensile test for the P/M Ti specimen produced by conventional sintering method and HIP using S-100 Ti powders. (a) porosity : 13.2%, (b) porosity : 5.4% and porosity : 1.1%.

めており、Pore も複雑な形状で、伸びの値が低いことに
対応している。また、この場合には、矢印で示す個所に T-
100Ti 粉末では見られなかった介在物が存在していること
がわかる。Porosity が 5.4% と低い試料について見ると
(b)のように全面にディンプルが認められるが、この場合
にも(a)と同様、矢印で示す個所に介在物が存在している
のがわかる。また HIP 処理された試料についても、さら
に高倍率での観察を行なうと(c)中の矢印で示す個所に介
在物が存在していることが確かめられた。この介在物がど
の様な元素から構成されているかを知るため EDX 法による
分析を行なった。その結果は Fig.7 に示す通りである。
これより主として、Na と Cl とから成りたっていることが
明らかであり、また介在物の形状から NaCl の結晶で
であると推察される。なお、この NaCl 結晶は Porosity が
高い場合には Fig.6(a)のように Pore 中に存在するのに
対し、Porosity が低くなると Fig.6(b)および(c)のよう
にディンプル中にその存在が認められることを付言してお
く。

以上の様な破面観察の結果から、まず Fig.2 において、
S-100Ti 粉末を使用した場合には圧粉密度の高いものが
得られるものの、焼結による密度の上昇が T-100Ti 粉末
の場合より低くなっているのは、S-100Ti 粉末に付着し
ていた NaCl, Na, Cl₂ 等が 1573 K の焼結過程に、一
部は融液となり、また一部はガス状となって Pore あるい
はマトリックス中に存在して緻密化を阻害するためと考え
られる。また Fig.3 および Fig.4 に示される引張性質の
結果について考察すると以下のようになる。

純 Ti のブリネル硬度に及ぼす酸素、窒素、炭素等の不
純物元素の影響については式(1)に示されるように、定量
的に求められており⁽⁶⁾、その効き方は酸素、酸素、炭素の
順になっている。

$$H_B = 4110 \text{ mass}\% + 128 \text{ Fe mass}\% + 657 \text{ N mass}\% + 380 \text{ C mass}\% + 65.6 \quad (1)$$

最大引張強さ、あるいは伸びと上記不純物元素との関連
については定量的に求められた報告はないが、Jaffee

ら⁽⁷⁾、および Finlay と Snyder⁽⁸⁾によると、以下のよう
な関連性が認められている。最大引張強さは酸素では、純
Ti の 340 MPa から 0.2 mass% の 570 MPa、さらに 0.4
mass% の 753 MPa へと酸素量の増加とともに上昇する
が、窒素量が 0.2 mass% で 705 MPa となり、上昇率が
一段と高くなっている。炭素の場合にも純 Ti の 340 MPa
から 0.2 mass% の 440 MPa まで最大引張強さは直線的
に上昇するが、含有炭素量がそれ以上になるとほとんど変
化はなく、例えば 0.8 mass% でも 540 MPa にとどまっ
ている。従って純 Ti の最大引張強さも窒素、酸素、炭素
の順に影響を受けることがわかる。また伸びに対する各元
素の影響についても、0.2 mass% O の 25%、0.2 mass% N
の 15%、0.2 mass% C の 30% となっており、この場合
にも、その効き方は窒素、酸素、炭素の順になっている。

以上のようなことから、純 Ti の引張性質には窒素、酸
素、炭素の順に大きく影響を及ぼすことが明らかであるが、
Ti 粉末中に含有されるこれら不純物元素の含有量を見ると、
Table 1 に示されるように T-100Ti および S-100Ti
粉末とも窒素および炭素量に比較して、酸素量が桁違いに
多いことから、本実験の場合には、主に酸素の影響を考え
ればよいことになる。従って、Fig.4 において T-100Ti
粉末試料の場合より S-100Ti 粉末使用試料の引張強さの
方が低くなっているのは Table 1 および後述の焼結体
に関する酸素分析の結果から明らかなように、T-100Ti 粉
末試料に比べて S-100Ti 粉末に含有される酸素量の方が
低いことに起因しているものと解釈できる。この酸素含有
量から判断すると、伸びは当然のことながら S-100Ti 粉
末試料の方が高くなるはずである。ところが実際には、
Fig.4 に示される様に S-100Ti 粉末試料の方が低くなっ
ており、特に高密度側においてその傾向が強くなっている。
Fig.8 には、S-100Ti 粉末の圧粉体試料をパイレックスガ
ラスチューブに真空封入した後、HIP 処理したものの引
張破面近傍を試験片を縦に切断して、SEM により観察し、
Na および Cl について線分析を行なった結果を示す。矢
印で示す個所では Na および Cl がともに高くなっており、

Fig.7 (a) SEM fractography of as-sintered specimen containing 13.2% porosity, (b) enlarged image of (a) and (c) X-ray energy dispersive analysis of an inclusion indicated by an arrow in (a). (S-100 Ti powders used).

Fig.8 EPMA line profile of Na-K α and Cl-K α in the cross section normal to fracture surface of as-HIP treated S-100 Ti specimen. HIP condition: 1223 K-14.4 ks under the pressure of 102 MPa.

引張破面近傍に NaCl 結晶が存在していることが明らかである。破壊の起点になっている NaCl 結晶の検出は出来なかったので推察の域を出ないが、S-100Ti 粉末を使用した HIP 材の伸びが低いことについては試料中に介在物として存在する NaCl 結晶が少なからず関与しているものと考えられる。この様に引張破面近傍を試験片を縦に切断して観察した結果および既述のような破面観察の結果から、NaCl はマトリックス中あるいは Pore 中に存在するのであるが、このうち特にマトリックス中に存在する場合の方が Pore として作用する外に、形状が角状であるこ

ともあり、切り欠きとしての効果もあることから伸びの低下に大きく影響するものと考えられる。Fig.4 に示される S-100Ti 粉末試料の低 Porosity (高密度) 側で伸びの値が大きく低下しているのは、このためであり、また高 Porosity (低密度) 側では、NaCl が Pore 中に存在する確率が高く、伸びの低下に関する NaCl の効果も少なくなるものと考えられる。以上のようなことから判断すると、S-100Ti 粉末試料の伸びが Porosity 約 7.5% 以上の低密度側では T-100Ti 試料に関する結果あるいは Squire らによる純 Fe に関する結果のような一般的な場合とほぼ同様の傾向を示しているのに対し、Porosity が 7.5% 以下の所では、Porosity が減少しても伸びがほとんど上昇しない領域が存在する等、一般的な場合と異なるのは既述のように、NaCl がマトリックス中に存在して切り欠き効果として作用する影響が大きく現われたものと解される。なお Fig.9(a) は S-100Ti 粉末を使用した HIP 材の破面を SEM により広い範囲にわたり観察した結果であり、また (b) はこれを拡大したものである。矢印で示す個所に脆性的な破面様相が認められ、S-100Ti 粉末を使用した HIP 材の伸びが低くなっていることに対応している。なお、クロール法により製造されたスポンジ Ti 中には Mg が 0.06~0.08 mass%, Cl が 0.10~0.15 mass% と多いにもかかわらず⁽⁹⁾、これをもとに作製された T-100Ti 粉末では Table 1 に示されるようにその値が少なくなっているのは、実験方法の所で述べたようにスポンジ Ti を水素化して粉碎し、次に脱水素して Ti 粉末を作製する過程で水素とともに取り除かれるためと考えられる。

以上のような実験結果から普通焼結、あるいは HIP 処理を問わず Ti 系焼結合金の作製には T-100Ti 粉末の方が適しているようであるが、この場合にも問題がないわけではなく、それは Table 1 に示されるように、まず粉末

Fig.9 Fracture appearance after static tensile test for the as-HIP'ed Ti specimen using S-100 Ti powders. (b) is enlarged image of (a). Arrow shows the brittle zone.

自体の酸素含有量が多いことであり、これを用いた焼結体中では、さらに増加していることが懸念されることである。

そこで最後に双方の Ti 粉末を用いて焼結したものの、酸素含有量と Porosity との関連についての検討をおこなった。その結果を Fig. 10 に示す。最初の粉末中に含有される酸素量に対し、焼結によりどの程度上昇したかを見ると、T-100Ti 粉末試料の場合には Table 1 に示される粉末中の値 1700 ppm から Porosity 約 5% 試料の 2400 ppm, Porosity 約 7.5% 試料の 2500 ppm, Porosity 約 12% 試料の 2560 ppm といずれも焼結により大幅に酸素量が増加しており、また Porosity の上昇とともに酸素量が増加する傾向にあることが確かめられた。一方、S-100Ti 粉末を使用した場合には粉末中に含有される値、1500 ppm に対し、Porosity 約 5% 試料では、1650 ppm と焼結による酸素量の増加が極めて少ないことがわかる。なお、この場合にも Porosity 約 10% 試料では 1860 ppm, Porosity 13.5% 試料では 2160 ppm と Porosity の上昇とともに酸素量が増加する傾向にある。このように双方の試料ともに、焼結体に含有される酸素量が Porosity が高くなる程増加するのは、焼結過程中に雰囲気と接する表面積がより広いためである。また Porosity が約 5% と低い S-100Ti 粉末試料で特に酸素量が低くなっているのは、既述のように焼結過程中、Porosity 内に存在する NaCl, Na, Cl₂ 等により雰囲気からの酸素の拡散が阻止された可能性も考えられるが、このことについては更に詳しく検討する

Fig.10 Relation between oxygen content and porosity of the P/M Ti specimens produced by the conventional sintering method and HIP.

必要がある。なお、T-100Ti 粉末試料および S-100Ti 粉末試料とも、HIP 処理したものの酸素含有量が低いのは、1573 K という高温度での焼結過程を経ていないからである。

従来原料 Ti 粉末には酸素含有量の少ない Na 還元法に基づくスポンジファイン Ti 粉末の方が Mg 還元法に基づくスポンジ Ti を水素化・脱水素して得られる Ti 粉末 (HDH Ti 粉末) より普及しているが⁽¹⁰⁾、本実験の結果から HIP 等により特に焼結密度が上昇した場合には、不純物として存在する Na, Cl, あるいはそれらの塩化物の方が酸素より悪影響を及ぼすことが明らかとなった。

IV. 結 言

本実験で得られた結果を要約すると以下ようになる。

(1) Mg 還元によるスポンジ Ti から水素化・脱水素法により製造された T-100Ti 粉末に比べ、Na 還元によるスポンジ Ti の副産物として生成する S-100Ti 粉末は圧縮性は良いが、焼結過程中的の圧粉体の収縮の度合いは少なく、焼結密度比の上ではほとんど差異が認められなかった。

(2) 引張強さおよび伸びについては、全般的に T-100Ti 試料より S-100Ti 試料の方が低く、特に高密度側において、その傾向が顕著になることが確かめられた。また T-100Ti 試料では、引張強さ、および伸びの値が焼結密度の増加とともに上昇するのに対し、S-100Ti 試料では、焼結密度が上昇しても、それらの値が変化しない領域が存在することが明らかとなった。

(3) S-100Ti 試料の破面上には多数の介在物が存在していることが観察された。またこの介在物を EDX 法により分析した結果、NaCl 結晶であることが確かめられた。

文 献

- (1) F. H. Froes and J. E. Smugeresky: *Powder Metallurgy of Titanium Alloys*, TMS-AIME Publications, Warrendale, PA. 1980.
- (2) 真島一彦, 平田武彦, 山本光政, 庄司啓一郎: 粉体および粉末冶金, 34(1987), No. 5 に掲載予定.
- (3) 草道英武, 村上陽太郎, 木村啓造, 和泉 修: 金属チタンとその応用, 日刊工業新聞社, (1985), 10.
- (4) 草道英武, 村上陽太郎, 木村啓造, 和泉 修: 金属チタンとその応用, 日刊工業新聞社, (1985), 7.
- (5) A. Squire: Trans. AIME, 171(1947), 473.
- (6) K. Shimasaki, K. Ono and T. Tsuruno: Titanium '80 Science and Technology, p. 1131.
- (7) R. I. Jaffee, H. R. Ogden and D. J. Maykuth: Trans. AIME, 188(1951), 1261.
- (8) W. L. Finlay and J. A. Snyder: Trans. AIME, 188(1951), 277.
- (9) 村上陽太郎, 亀井 清: 非鉄金属材料学, 朝倉書店, (1984), 108.
- (10) 榛葉久吉, 三谷裕康: 粉末冶金学, コロナ社, (1978), 269.