燃焼合成法による NiTi 金属間化合物製造の可能性*

太田口 稔** 海江田義也** 小黒 信 高**
志手 秀 司*** 尾 家 正***

J. Japan Inst. Metals, Vol. 54, No. 2 (1990), pp. 214-223

Possibility of Manufacturing of NiTi Intermetallic Compound by Combustion Synthesis*

Minoru Otaguchi**, Yoshinari Kaieda**, Nobutaka Oguro**
Shuji Shite*** and Tadashi Oie***

NiTi shape memory alloy is usually produced by the process including high frequency induction vacuum melting. The transformation temperature of the NiTi shape memory alloy is said difficult to be controlled precisely because the martensitic transformation temperature is changed by 10 K due to the change of 0.1 mass% of Ni content. In the present paper, it is reported that the NiTi intermetallic compound is synthesized by the combustion synthesis method, which is a newly developed manufacturing process, by controlling the content of Ni and Ti elemental powders. In the process, Ni and Ti powders are weighed and mixed to 50 at% of Ni by the dry ball mill. The mixed powder is filled in the graphite crucible and the top of the powder is ignited by heating with tungsten heater in vacuum (10^{-4} Pa) or argon gas atmosphere. Then the combustion synthesis of NiTi is self-propagated to the end of the powder. The synthesized NiTi is then sintered by hot isostatic press (HIP). The HIP'ped NiTi is plastically worked to the plate and wire. The ignition of the combustion synthesis is successful in high vacuum and argon gas atmosphere from room temperature to 873 K, and the chemical reaction is completely propagated. 100% NiTi intermetallic compound is observed by X-ray diffraction analysis in the combustion synthesized NiTi ignited at any temperature in the present experiment. As combustion-synthesized NiTi ingot is porous and the relative density is 50-60%, but after HIP'ping the relative density increased to 100%. The HIP'ped ingot is plastically worked with hot rolling, hot bar-rolling, hot and cold rotary-swaging and cold-drawing. When the oxygen content of the synthesized NiTi is about 0.5%, the 0.5 mm diameter wire is obtained. However, when the oxygen content is under 0.07%, a 0.09 mm diameter wire is achieved. The wire has the shape memory effect and the shape memory temperature of it is about 370 K.

(Received October 24, 1988)

Keywords: elemental powder, combustion synthesis, intermetallic compound, NiTi alloy, shape memory alloy, super-elastic alloy

I. 緒 言

NiTi 系形状記憶合金は通常、高周波真空溶解法によって製造されている⁽¹⁾⁽²⁾。この合金は、わずか 0.1 mass% の組成の変化でマルテンサイト変態温度が約 10 K 上下する⁽³⁾⁽⁴⁾ので、真空溶解法では精密に組成を制御して変態温度を制御することは難しいといわれている⁽⁵⁾。この組成の制御を比較的容易に行うことができる方法として、合金粉末焼結法⁽⁶⁾⁽⁷⁾と素粉末焼結法⁽⁸⁾⁻⁽¹¹⁾の2種類の粉末冶金法が提案されている。合金粉末焼結法では、まずアーク溶解法によって合金化した溶湯を、ガス・アトマイズ法で合金粉末化し、HIP 焼結後塑性加工している。この方法は、線材等を作るまでの塑性加工は可能だが、生産コストが高

すぎて商業化までには至らなかった。素粉末焼結法は、生産コストは低いが、焼結材の酸素濃度が高すぎて塑性加工を行うことができず、線材や板材を製造することができないと報告されている⁽⁸⁾⁻⁽¹¹⁾。

本研究は、NiTi の金属間化合物を形成する際に生ずる反応生成熱を利用する方法、すなわち、燃焼合成法⁽¹²⁾⁻⁽¹⁸⁾によって、NiTi 形状記憶合金の多孔質の焼結体を作製し、これを熱間等方圧加圧プレス(HIP)によって、相対密度100%の焼結体を作製し、塑性加工(圧延、スウェーjing、線引き)によって板材および線材を製造することを試みたものである。その結果、従来の粉末冶金的手法とは異なる新しい素粉末法によって実際に使用可能な NiTi 形状記憶合金の線材や板材を、工業的に製造できるプロセスの基礎を初めて構築したので報告する。

* 1987年4月日本金属学会春期大会に発表

** 金属材料技術研究所(National Research Institute for Metals, Tokyo)

*** 共立窯業原料(株)(Kyoritsu Ceramic Materials Co., Ltd., Nagoya)

II. 原料および実験方法

1. 原料粉末

実験に用いた原料粉末は、Table 1 に示すような化学組成および粉末粒度で、市販のものをを用いた。混合粉末は、原料粉末の酸素量の違いによって、混合粉末 A(酸素を 0.12 mass% 含む Ni 粉末と酸素を 0.34 mass% 含む Ti 粉末)、混合粉末 B(酸素を 0.052 mass% 含む Ni 粉末と酸素を 0.072 mass% 含む Ti 粉末) の 2 種類に分けて実験を行った。これによって、粉末を燃焼合成した後、線材や板材を製造するための塑性加工に影響を与える酸素量の役割と塑性加工そのものの可能性を主に検討した。Fig. 1 に原料粉末と混合粉末の SEM 写真を示した。Ni 粉末は混合粉末 A に用いたものも、B に用いたものもカーボニル Ni なので、球状をしている。Ti 粉末はどちらも破碎粉末なので不定形をしているが、B の方が酸素量を少なくするため、A より粒度を粗くしている。

2. 実験方法

燃焼合成法による NiTi 合金の製造工程を Fig. 2 に示す。この製造工程図に従い実験方法および実験条件を示す。まず Ni と Ti の素粉末を Ni 量が 50 at% になるように秤量した。これを乾式ボールミルで 1 回に 0.6~2 kg、処理時間 36~180 ks の条件でアルゴンガスを封じて混合した。混合粉末は、必ず化学分析および SEM 観察を行い、混合の状態を確認した。次に混合粉末を黒鉛ルツボ(内径 30~40 mm、内長 70~150 mm)に 100~400 g 充填した。これをアルゴンガス中および真空中(10^{-4} Pa)で、タングステンヒータの強熱加熱により混合粉末の上部の一端に非接触で点火し、燃焼合成を開始させた。試料は電気炉の中に設置し、あらかじめ試料を希望の温度に保持しておくことが出来るようにした。本実験では点火時の試料温度を室温~873 K まで種々変えて行った。点火によって試料が着火し、合成反応が試料の着火点から他端まで自己伝播して、試料全体が燃焼合成できた場合は、X 線回折で試料の相の同定を行い、化学分析によって配合値と燃焼合成後の化学組成との関係を調べた。次に、燃焼合成が完了した試料の相対密度を上げるために、熱間等方圧縮(Hot Isostatic Pressing, HIP)処理を行った。HIP 処理の前に、

燃焼合成した試料を真空度 10^{-4} Pa でチタン製の容器に封じ込めた。この封じ込めた試料を、温度 1203 K、圧力 100 MPa、保持時間 10.8 ks で HIP 処理を行い、NiTi 合金の円柱状の試料(直径約 30~60 mm、長さ 80~150 mm)を作製し、相対密度の測定および光学顕微鏡観察を行った。

HIP 処理を施した NiTi の試料は、封じ込めたチタン製の容器の除去加工を行い、次いで、圧延および線引き等によって塑性加工の可能性を調べた。熱間加工時の試料の加熱温度および冷間加工時の焼きなまし温度は 1173~1223 K で、アルゴンガス気流中で加熱を行った。

板材を得るための塑性加工には、特殊な熱間雰囲気圧延機を使用して行った。この圧延機を使用した場合の加工条件は、雰囲気：アルゴンガス気流中、圧延速度：約 17 mm/s(1 m/min)、圧下量：1~0.5 mm/1 パスであった。

線材を得るための塑性加工には、一般的な熱間圧延機を使用して行った。この圧延機を使用した場合の加工条件は、雰囲気：大気中、圧延速度：約 0.28 m/s(17 m/min)、圧下量：0.75 mm/1 パスであった。この圧延機で直径 30 mm の円形断面形状素材を 1 辺が 14.5 mm の角材になるまで加工した。次の工程として、熱間溝ロール圧延機を用い、圧下量：0.5 mm/1 パスの圧延条件で、1 辺が 14.5 mm の角形素材から 6 mm の角材になるまで塑性加工を行った。次の工程として、熱間スウェーピング・マシンの用いて、圧下量は直径で 0.5 mm~0.25 mm/1 パスの加工条件で、1 辺が 6 mm の角形素材から直径 2 mm の丸材になるまで塑性加工した。この後の加工としては、希望の寸法になるまで冷間線引き加工を行った。線材に加工した試料は、コイル状に加工し、形状記憶処理を施し、温水にて形状記憶性能の有無を確かめることと、示差走査熱量計(DSC)によって変態点を測定した。形状記憶処理の熱処理条件としては、大気中で温度 723 K、保持時間 3.6 ks とし、保持後空冷した。

III. 結果および考察

1. 燃焼合成の原理

燃焼合成とは、2 種類以上の物質の生成熱を利用して、その化合物を合成するもので、Fig. 3 に元素と化合物の絶対温度 T に対するエンタルピー H の変化と生成熱 ΔH

Table 1 Chemical composition and particle sizes of Ni and Ti powders (mass%).

Sample		O	C	Ni	Ti	Na	Particle size	Method for production of metal powder
A	Ni	0.12	0.20	>99.8	—	—	3~5 μm	Carbonyl nickel
	Ti	0.34	0.009	—	>99.5	0.078	<350 mesh	Sodium reduction process
B	Ni	0.052	0.057	>99.8	—	—	5~20 μm	Carbonyl nickel
	Ti	0.072	0.005	—	>99.5	0.050	<200 mesh	Sodium reduction process

Fig. 1 SEM microstructures of powder of titanium, nickel and the mixture of them. A: common powder, B: low oxygen content powder.

Fig. 2 Flow chart of the production process of NiTi shape memory alloy by combustion synthesis.

Fig. 3 Heat of formation and the change in enthalpy of elements and compound.

Fig. 4 Diagram of combustion synthesis method.

を模式的に示す。

外界との熱の出入りが無いと仮定して、混合粉末が燃焼合成により、化合物 AB となった時に到達する温度を断熱温度 T_{ad} 、また比熱を C_p 、初期温度 T_0 での化合物の生成熱を $-\Delta H_{T_0}^0$ とすると、これらの間の関係は次に示す式で表される。

$$-\Delta H_{T_0}^0 = \int_{T_0}^{T_{ad}} C_p(AB) dT$$

すなわち、混合粉末の初期温度が T_0 の時に点火した場合、反応によって、 $-\Delta H_{T_0}^0$ の生成熱を放熱し、断熱温度 T_{ad} に達する。断熱温度 T_{ad} が化合物の融点 T_m 以上であれば、その時の反応中に液相が生じるので、原子の拡散は飛躍的に促進され燃焼合成が容易に進行する。

Fig. 4 は燃焼合成の実験の説明図である。原料混合粉末の上部の一端を強熱し点火すると、点火部では化学反応が起こり生成熱を生じる。この熱が点火部周辺に伝達されて再び化学反応を誘起し、新たな生成熱を生じさせる。この過程が連鎖反応的に混合粉末全体に伝播し、最終的に試料全体が化合物となるのである。

ここで、Ni と Ti の素粉末から燃焼合成反応によって、NiTi 金属間化合物ができる時に発生する反応生成熱とエンタルピー変化を検討し、この時の断熱温度がどの位になるのか計算により求めてみた結果を Fig. 5 に示す。NiTi 金属間化合物の反応生成熱は、Kubaschewski の実測

Fig. 5 Change in enthalpy of Ni+Ti and NiTi and heat of formation of NiTi.

値⁽¹⁹⁾によれば 67.8 kJ/mol である。この生成熱量はセラミックスの場合に比べればかなり小さい⁽¹⁸⁾が、燃焼合成反応を起こすに足る熱量であった。また、理論的にも、室温で点火して燃焼合成反応を起こさせた場合には、Fig. 5 から断熱温度が NiTi 合金の融点である $T_m=1513$ K 付近に達し、液相ができることになる。以上のことから NiTi 金

属間化合物は、燃焼合成で作製することができるがわかる。

2. 点火および伝播反応

乾式ボールミルで混合した試料は、Fig. 1 の SEM 写真で示すように、大きな Ti 粉末のまわりを小さな Ni 粉末が覆っていた。また、原料混合粉末の種々の部分の化学分析を行ったところ、その結果からは各部分の場所の違いによる差は無く、混合が充分行われていたことが確認できた。この混合粉末 A および B を所定のルツボに充填し、アルゴンガスおよび真空中の 2 つの環境条件で点火した。

混合粉末 A の場合は、アルゴンガスおよび真空中のどちらの環境条件でも、また、試料の初期温度が室温から 873 K までのいずれの温度でも、容易に点火でき、燃焼反応が自己伝播することを確認できた (Fig. 6)。

一方、混合粉末 B の場合は、試料の初期温度が室温の場合は、アルゴンガスおよび真空中のどちらの環境条件下でも、室温では点火することができなかった。そこで混合粉末を電気炉で加熱保持して、初期温度を室温より高くして、点火する実験を行った。アルゴンガス中では約 453 K で点火でき反応が伝播したが、この伝播反応は試料の途中で停止した。473 K では伝播反応が持続して、原料混合粉末の最後部まで進行し、試料全体の燃焼合成が起こった。一方、真空中での実験では、初期温度が 503 K では伝播反応が途中で停止したが、初期温度が約 523 K 以上になると安定した伝播反応を起こし、試料全体が合成物になった。

原料混合粉末の粒度は A と B とでそれぞれ異なるが、

ルツボへの充填率、点火の方法等の実験条件はまったく同一である。しかし、混合粉末 A の場合は、混合粉末 B の場合より低い温度で点火でき、伝播反応が起った。この理由としては、混合粉末 A の場合は B の場合より、粉末の粒度が小さく比表面積が大きいため、粉末同士の接触が良好で、点火時や反応の伝播時の熱の伝達が良好で、反応時の異種粉末間の原子の拡散が容易になったことが考えられる。

また混合粉末 B の場合は、試料をとりまく環境がアルゴンガス中か真空中かによって、点火や燃焼合成の伝播が可能となる試料の初期温度が異なった。この理由は、熱伝達の違いから生じた結果であると考えられる。すなわち、真空中では、粉末間の熱の伝達は主として、粉末の接触点を介した固体熱伝導と輻射による。これに対し、アルゴンガス中では、これらの熱伝達方式の他に、ガスの対流による熱伝達に加わり、隣接する粉末への熱伝達が真空中の場合よりはるかに大きくなり、点火および伝播反応が容易になったと考えられる。

混合粉末 B が安定した点火および伝播反応を起こす最低の温度は、アルゴンガス中では 473 K、真空中では 523 K であった。点火時の加熱時間は、共に 5~10 s の時間を要した。混合粉末 B で、初期温度が室温から約 500 K までの温度範囲で、点火はできたが伝播反応が途中で止まった現象は、次のように考えられる。すなわち、点火用のヒータで数秒間加熱したため、付近の温度が、伝播反応を起こし得る温度に達し、その点火部分の近傍だけが伝播反応を起こし、下部の原料混合粉末は温度が低いため、伝播反応が途中で止まってしまったと考えられる。一方、

Fig. 6 Macrostructures of the longitudinal section of combustion-synthesized NiTi ignited at various temperatures. A: common powder, B: low oxygen powder. Arrow indicates the propagating direction.

混合粉末 A の場合は、粉末の粒度が小さく、粉末間の接触面積が大きいため、真空中でも、アルゴンガス中でも、熱の伝達が良く、室温でも伝播できたものと考えられる。

Fig. 6 は、真空中で左側の一端から点火し矢印の方向へ燃焼合成反応が進行した試料の縦断面である。この写真から伝播の様子が観察できる。自己伝播速度は粉末粒度や充填密度および点火時の試料温度によって異なったが、Fig. 6 に示した混合粉末 A の伝播速度は、真空中で初期温度が室温で点火した場合、約 4 mm/s であった。また伝播反応温度を直径 0.2 mm の PR 熱電対を試料中に埋め込み測定した結果、NiTi 合金の融点 (1513 K) と一致した。これは、Fig. 5 のグラフにおいて、燃焼合成の初期温度が室温から 900 K までの場合、断熱温度 T_{ad} が NiTi の融点にまで達することと一致している。

3. 燃焼合成試料の特性

Fig. 7 は Fig. 6 で示した試料の光学顕微鏡組織写真と SEM 組織写真である。Fig. 6 および Fig. 7 の上部写真から分かるように、燃焼合成しただけの試料はこのように多孔質の状態である。これを高倍率の走査電子顕微鏡で観察すると、Fig. 7 の SEM 写真からもわかる様に、A, B 共にデンドライト組織が観察され、伝播反応は溶融しながら進んだことがわかる。点火時の試料温度を高くすると、Fig. 5 から分かるように、試料の初期温度を上げても、断熱温度は変わらないが、エンタルピーが上昇し、反応が激しくなり、大きな孔が残留することになると考えられる。燃焼合成した試料の相の同定を X 線回折によって行った。Fig. 8 に数例示すように、点火時の試料温度にかかわら

Fig. 7 Optical (above) and SEM (below) microstructures of combustion synthesized NiTi using the mixed powder of A and B. A: common powder, ignited at room temperature, B: low oxygen powder, ignited at 523 K.

Fig. 8 X-ray diffraction patterns of the combustion-synthesized NiTi ignited at various temperature. A: common powder, B: low oxygen powder.

ず燃焼合成した試料にはすべて NiTi の金属間化合物相のピークが確認された。以上のことから、相対密度の高い NiTi の試料を得るには点火時の試料の初期温度はできるだけ低いほうがよいと考えられる。

Table 2 は、混合粉末の化学組成と燃焼合成(真空中点火)後の組成の変化を示したものである。試料 A, B 共に燃焼合成後の Ni の組成の変化は、配合値の 0.1% 以内に入っていた。一方、酸素量は、混合時の酸素量に比べかなり低くなり原材料の酸素量近くまで下がっていることがわかる。これは点火するまでの工程で、高真空中(10^{-5} Pa)で

試料温度を 873 K まで上げ、充分脱ガス処理を行い、さらにその後高真空中で燃焼合成反応を起こさせたため、混合処理等で表面に吸着した酸素が脱離したためと考えられる。いわゆる素粉末焼結法ではこの脱ガス作用は見られず、各工程ごとに酸素量が増加して、最終的に酸素量が 0.6% 以上となり、塑性加工ができないと報告されている⁽⁸⁾。これに対し、本研究で明らかになったように、燃焼合成法では脱ガス作用が起こり試料の酸素量が下った。この脱ガス作用は、燃焼合成法の大きな利点と考えられるが、素粉末焼結法では脱ガス作用が見られず、燃焼合成法では脱ガス作用が起こる原因としては、素粉末・焼結法では、液相がでないように焼結するのに対し、燃焼合成法では液相が現れ、酸素の脱離が容易になることが考えられる。

4. 塑性加工の可能性

燃焼合成した試料は、Fig. 6 および Fig. 7 に示すように多孔質のインゴットで 50~60% の相対密度のため、この状態では A 材 B 材共に塑性加工ができなかった。そこでこの多数存在する孔を除去し、密度を上げるために HIP 処理を行った。HIP 処理は、真空中で容器に封じた後、実験条件の項で述べた条件で行い、Fig. 9 に示すようなミクロ組織の相対密度 100% の良好なインゴットを得るこ

Table 2 Chemical composition of the starting mixed powders (Ni+Ti) A and B, and the combustion-synthesized product (NiTi).

Samples		Chemical composition (mass%)		
		Mixed powder	Synthesized products	
A	Ni	55.0	Ni	55.10
	Ti	45.0	Ti	44.20
	O	0.45	O	0.36~0.45
B	Ni	55.0	Ni	54.90
	Ti	45.0	Ti	44.33
	O	0.10	O	0.05~0.07

Fig. 9 Optical microstructures of HIP'ped NiTi after the combustion synthesis of starting powders A and B. A: common powder, B: low oxygen powder.

とができた。このインゴットを用いて塑性加工の実験を行った。

圧延加工は通常の熱間圧延機(圧延速度: 0.28 m/s(17 m/min))と、圧延速度が遅い熱間雰囲気圧延機(圧延速度: 0.0167 m/s(1 m/min), アルゴンガス気流中)を使用した。試料 A(酸素量: 0.35~0.45 mass%)のインゴットでは、熱間圧延→熱間溝ロール→熱間スウェージングの加工工程で、素材の直径が 30 mm から最終的に直径 2.5 mm の棒

材にまで加工することができたが、線材を得るためのスウェージング加工および冷間線引き加工は不可能であった。これは試料 A のインゴットの酸素量が 0.35~0.45 mass% もあり、脆くなっていたためと考えられる。

試料 B のインゴット(酸素量: 0.05~0.07 mass%)では、塑性加工が容易で、熱間雰囲気圧延機で厚さ 1.7 mm, 幅 45 mm, 長さ 600 mm の板材を得ることができた。次に線材を得るための加工実験では、所定の条件において、通常熱間圧延→熱間溝ロール→熱間および冷間スウェージング→冷間線引き加工の各工程で塑性加工が可能で、直径 0.9 mm までの線材を得ることができた。以上の塑性加工性の結果を HIP 前後の酸素量や相対密度の測定値とともにまとめると、Table 3 のようになる。また、実際に塑性加工を行った試料の例を Fig. 10 に示す。

B 材から得られた線材が実際に形状記憶性能を持っているかどうかを簡単に調べるため、線材をコイル状にして熱処理温度 723 K, 保持時間 90 ks の条件下で形状記憶熱処理を施し、温水で確かめた結果、形状記憶温度が約 370 K であり回復ひずみも大きく、十分な形状記憶性能も有していることが確かめられた。この様子を Fig. 11 に示す。また、この材料の変態温度を精密に調べるため、示差走査熱量計(DSC)で同一試料を調べた結果を Fig. 12 に示す。同図による変態温度はコイル状にして実際に形状の変化を調べた場合と一致していた。

Ⅳ. 結 言

市販の Ni と Ti の素粉末を用い、新しい製法である燃焼合成法で、NiTi 形状記憶合金の製造の可能性を検討し、次の結果を得た。

(1) Ni と Ti の混合粉末を、室温から 873 K までの温度において、高真空中およびアルゴンガス中で燃焼合成することができた。

(2) 燃焼合成した試料は、点火時の試料温度に関係なく、NiTi 金属間化合物に合成されていたことが X 線回折によって確認された。

Table 3 Oxygen content, relative density and plastic workability of the samples A and B before and after HIP.

	Before HIP			After HIP		
	Oxygen content of as combustion-synthesized specimen	Relative density (by measuring the weight and dimension, *)	Plastic workability (hot rolling at 1173 K)	Oxygen content of ingot	Relative density (by Archimedean principle, *)	Plastic workability (hot rolling, hot swaging at 1173 K, cold drawing)
A	0.36~0.45 mass%	50~60%	impossible	0.36~0.45 mass%	99.9~100%	Hot rolling and hot swaging are possible, cold drawing impossible
B	0.05~0.07 mass%	50~65%	impossible	0.05~0.07 mass%	99.7~100%	possible

* Relative density was calculated presuming the true density was $6.45 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$.

Fig. 10 HIP'ed ingots (above), rolled bars (below) of samples A and B, rolled sheet and drawn wire of sample B. A: common powder, B: low oxygen powder.

Fig. 11 The original and memorized shape (above) and the plastically stretched shape (below) at the room temperature of the shape memory wires prepared by the combustion synthesis and the following plastic working.

(3) 燃焼合成された試料は、HIP 処理により相対密度を100%まで上げることができた。

(4) 燃焼合成した試料の酸素量が0.5%以上でも $\phi 2.5$ mm まで加工できた。一方酸素量が0.07%では $\phi 0.9$ mm の線材まで加工することができた。

(5) 燃焼合成と塑性加工によって製作した線材は十分な形状記憶性能を有していた。

Fig. 12 Chart of differential scanning calorimetry and the transformation temperatures of the shape memory alloy prepared by the combustion synthesis and the following plastic working.

文 献

- (1) 古河電工(株) “ニッケル-チタン合金の溶解鑄造法” 特許公報昭43-1245.
- (2) 杉本孝一：大阪工研協会主催セミナー，テキスト「形状記憶効果とその応用」，昭和57年3月17日，35.
- (3) 本間敏夫，武井広見：日本金属学会誌，**39**(1975)，175.
- (4) 浜田 糾，浦谷文博，花立有功，宮城政和：大阪府立工業技術研究所報告，**82**(1983)，20.
- (5) 鈴木雄一：日本金属学会会報，**24**(1985)，41.
- (6) 阿部 浄：日本金属学会講演概要，(1983・10月)，171.
- (7) W. A. Johnson, J. A. Domingue and S. H. Reichman: *Proceedings of the International Conference on Martensitic Transformation*, Supplement to the Journal de Physique, **43**(1982), C4-285.
- (8) 林 宏爾，坂橋正敏：粉体および粉末冶金，**30**(1983)，218.
- (9) 真島一彦，祖浜喜男，三谷裕康：粉体および粉末冶金，**28**(1981)，125.
- (10) 上原重昭，笹野久興，海江田義也，本間一広，鈴木敏之：粉体および粉末冶金，**31**(1984)，32.
- (11) 鈴木敏之：金属，1984年9月号，p. 34.
- (12) A. G. Merzhanov and I. P. Borovinskaya: Dokl. Akad. Nauk SSSR, 204-2 (1979) 366.
- (13) A. G. Merzhanov and I. P. Borovinskaya: Comb. Sci. Techn., **10**(1975)，195.
- (14) A. G. Merzhanov: Int. Chem. Eng., 20-1 (1980)，150.
- (15) A. G. Merzhanov: Archivum Combustions, 1-1/2 (1981)，23.
- (16) J. F. Crider: Ceram. Eng. Sci. Proc., 3-9/10 (1982)，519.
- (17) A. G. Merzhanov, V. M. Shkiro and I. P. Borovinskaya: USSR Patent No. 255221 (1971), U. S. Patent No. 37266 43 (1973)，日本国特許第1098839号(1982).
- (18) 小田原 修，海江田義也：塑性と加工，**28** No. 312 (1987-1)，3.
- (19) O. Kubaschewski, H. Villa and W. A. Dench: Trans. Farad. Soc., (1956)，52, 214. Equilibria involving Ti chloids.