粉末冶金法 $\text{Ti}_3\text{Al-Nb}$ 金属間化合物の 金属組織制御による高サイクル疲労強度の改善

江村 聡 萩原益夫 河部義邦[†]

金属材料技術研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 62, No. 7 (1998), pp. 621-628

Microstructural Control and Improvement of Fatigue Properties in $\text{Ti}_3\text{Al-Nb}$ Based Alloys Produced by Blended Elemental Powder Metallurgy

Satoshi Emura, Masuo Hagiwara and Yoshikuni Kawabe[†]

National Research Institute for Metals, Tsukuba 305-0047

Ti_3Al -based alloys are attractive materials for aircraft and automobile parts because of their higher strength to weight ratio and higher Young's modulus compared to those of conventional titanium alloys. In the present study, Ti_3Al alloys containing large amounts of Nb were produced using a blended elemental (BE) powder metallurgy (P/M). Since high cycle fatigue strength is particularly important for industrial applications, special attention was paid to improve this property by the modification of microstructure.

Extra low chlorine titanium powder and Niobium-Aluminum master alloy powder were used as starting powder materials. Blended powders were cold pressed using mechanical pressing or cold isostatic pressing, vacuum sintered at 1573 K for 10.8 ks and finally hot isostatic pressed (HIP'ed) at 1373 K and 200 MPa for 10.8 ks. The compacts produced by this conventional method showed a coarse colony-like microstructure. A refined equiaxed α_2 microstructure was obtained by the innovative BE P/M method, in which a water-quenching step is added prior to HIP'ing. Mechanism of the formation of an equiaxed microstructure was analyzed based on the observation of microstructural evolution during the HIP thermal cycle. Remarkable improvement of smooth high cycle fatigue strength was attained by this microstructural modification. For example, high cycle fatigue strength at 10^7 cycles increased to 440 MPa, from 340 MPa for conventionally processed materials.

(Received December 26, 1997; In Final Form March 23, 1998)

Keywords: tri-titanium aluminide, powder metallurgy, microstructural refinement, heat treatment, tensile strength, high cycle fatigue

I. 緒 言

チタンアルミ系の金属間化合物は、通常のチタン合金と比較して、より軽くかつ剛性にもすぐれており、新しいタイプの高比強度耐熱材料として近年活発に研究が進められている。そのなかでも規則化した最密六方構造(hcp)の α_2 相からなる Ti_3Al 金属間化合物は、高温での機械的性質はTiAlに劣るものの、Nbを添加して体心立方構造(bcc)の β 相を安定化させることなどによりかなりの常温延性が得られており、実用化という観点から注目すべき材料であると考えられる⁽¹⁾⁻⁽⁸⁾。

本材料の用途としては、航空宇宙関連の他に、吸排気バルブなどの自動車エンジン部材への適用が考えられる。このような自動車エンジン部材では絶えず周期的な変動荷重を長期間にわたって受けることから、高サイクル疲労強度はできる

限り高いことが要求される。したがって、高い疲労強度が付与されるような金属組織に制御しておくことが必要である。

一方、チタン合金やチタン基金属間化合物の製造に粉末冶金法を適用することで、加工コストの削減や、均質な材料の開発が可能となる⁽⁹⁾。著者らもこれまでに粉末冶金法の一手法である素粉末混合法を用いてチタン合金の製造を試み、機械的性質に及ぼす合金組成、金属組織の影響について系統的に調べてきた⁽¹⁰⁾⁻⁽¹²⁾。

こうした点をふまえて、本研究では素粉末混合法を用いてNbを添加した Ti_3Al 金属間化合物(以下 $\text{Ti}_3\text{Al-Nb}$ と略称する)の製造を試み、製造条件の検討、金属組織観察、高温引張特性の評価などを行った。次に、本材料の高サイクル疲労強度を向上させるための金属組織制御法について検討した。具体的には真空焼結後の試料を高温相である β 相単相域から焼き入れし、その後 α_2 - β 二相域で熱間静水圧プレス(HIP)処理を行うという製造手法を適用してみた。この新しい製造手法により得られた α_2 相は、通常の製造手法による粗いコロニー組織とは異なり、微細であるとともに等軸状の

[†] 現在：千葉工業大学(Present address: Chiba Institute of Technology)

形態に制御されていた。またこのような金属組織制御に付随して、高サイクル疲労強度は通常の手法で製造した材料と比較して、全サイクル域にわたり大幅に向上していることが認められた。この新しい製造手法のように、材料に加工歪を与えることなしに熱処理のみで等軸 α_2 組織が出現するのはきわめて興味深いことである。そこで本研究ではさらに HIP 処理中の金属組織変化の過程を経時的に追跡し、等軸 α_2 組織の出現機構を実験的に検討した。

II. 実験方法

1. 従来の製造手法による合金の創製

今回対象とする材料の化学組成は Ti-14 mass%Al-21 mass%Nb である。本組成の材料は室温で二相組織を有する。Fig. 1(a)に素粉末混合法による材料の製造プロセスを示す。原料として粒径 150 μm 以下の純チタン粉末および Nb-Al 母合金粉末を用いた。純チタン粉末は水素化脱水素法によって製造された極低塩素(0.002 mass%以下)粉末⁽¹³⁾を使用した。純チタン粉末の酸素量は約 0.13 mass%である。母合金粉末は Nb-40 mass%Al の組成のボタンインゴットをアルゴンアーク溶解によって作成、それを粉砕して製造した。原料粉末を所定の組成になるように秤量し、V 型混合器を用いて 7.2 ks の単純混合を行った。原料粉末の密度に大きな差がないため、単純混合のみで粉末は十分均一に混合される。混合粉末の成形は油圧プレスもしくは冷間静水圧プレス(CIP)を用いて行った。油圧プレスでは 600 MPa の圧力で 10 mm $\times$ 10 mm $\times$ 55 mm のシャルピー試験片サイズに、CIP では 400 MPa の圧力で直径 18 mm、長さ 150~200 mm の円柱形に成形した。成形体は 10^{-3} Pa 以下の真空中で 1573 K で 14.4 ks の間焼結した後、1373 K, 10.8 ks, 200 MPa の条件で HIP 処理を行い完全に緻密化した。

2. 新しい製造方法による合金の創製

本金属間化合物は α_2 相が主体の α_2 - β 二相合金である。 α

Fig. 1 Processing steps of the blended elemental powder metallurgy method.

(a) Conventional method, (b) Newly developed method.

相(hcp 構造)が主体の α - β 型チタン合金の高サイクル疲労強度と金属組織との関係は詳細に調べられており⁽¹⁴⁾, α 相を微細化するほど高サイクル疲労強度は向上することが明らかにされている。これらの結果を参照すると、本金属間化合物でも高サイクル疲労強度を向上させるには α_2 相を微細化することが効果的ではないかと類推される。本金属間化合物は高温側では β 相単相である。このような状態図上の特徴を利用すると、真空焼結のままの素材を高温から焼き入れて β 相を残留させ、次に焼き入れ材を α_2 - β 二相域に保持すれば残留 β 相中から微細な α_2 相が析出してくるのではないかと期待される。このような観点から Fig. 1(b)に示すような新しい製造手法を考案した。すなわち、真空焼結材を焼き入れ処理により β 単相とした後に α_2 - β 二相域で HIP 処理を行うことを特徴とするもので、HIP 処理は材料中の空洞を消滅させると同時に微細な α_2 相を析出させることも意図している。焼き入れ処理として、1473 K で 900 s 大気中で保持した後に氷水中に急冷した。今回用いた試料の β 変態点(β 相相域の下限温度)は酸素量によって左右されるがおよそ 1400~1450 K であり⁽⁸⁾, 1473 K という温度では本材料は十分 β 相単相領域にあると考えられる。またこの組織制御の過程を経時的に観察するために、真空焼結まま、および焼結後水冷処理を行った試料に対し、大気中で Fig. 2 に示すような HIP 処理時とはほぼ同様の熱処理を与えながら、その途中の各点における組織を氷水急冷によって凍結し、金属組織観察および X 線回折による相の同定を行った。

3. 金属組織観察、機械試験

金属組織観察は光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて行った。組織観察用の試料は鏡面研磨の後クロール液(2 vol%HF+8 vol%HNO₃+90 vol%H₂O)を用いて組織を現出させた。相の同定は X 線回折法を用いた。

Fig. 2 Simulated HIP thermal cycle. Microstructure at each point mark is shown in Fig. 5 and 6.

機械的性質を調べるために引張試験および高サイクル疲労試験を行った。引張試験は直径 3.5 mm, 平行部長さ 16 mm の平滑試験片を用い, クロスヘッドスピード 0.5 mm/s (歪速度 $3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$), 室温から 1073 K までの温度範囲で 10^{-4} Pa 程度の真空中で行った。高サイクル疲労試験は直径 3 mm, 平行部長さ 14 mm の平滑試験片を用い, 電磁共振式の疲労試験機によって周波数 75 Hz, 応力比 0.1 の引張-引張によって室温大気中で行った。

Ⅲ. 結果および考察

1. 製造した材料の金属組織

(1) 従来の製造手法

今回製造した材料はいずれも真空焼結後に真密度の 95% 以上の密度比を示し, HIP 処理後には密度が 4.7 Mg/m^3 となり完全に緻密化した。HIP 処理後の材料は原料の純チタン粉末より若干多い約 0.16 mass% の酸素を含有している。Fig. 3 に製造した材料の真空焼結後および HIP 処理後の光学顕微鏡による金属組織を示す。真空焼結後の材料は, Fig. 3(a) に示すように粒径 100~150 μm の旧 β 粒中に幅 10~20 μm の α_2 相が並列したコロニー状の金属組織であり, この組織は HIP 処理を行っても Fig. 3(b) に示すように真空焼結時の空洞が消滅し, α_2 相の幅が若干大きくなる程度の変化しか生じていない。

(2) 新しい製造手法

Fig. 4 に真空焼結と HIP 処理の間に熱処理を加えた試料の金属組織を示す。真空焼結後 1473 K から水冷した材料は Fig. 4(a) のように β 単相組織となっており, β 相の粒径は 100~150 μm 程度であるが, その内部に直径 10 μm 程度のサブグレインのようなものが観察される。この β 単相材に HIP 処理を加えると, Fig. 4(b) に示すような等軸状の α_2 相 (直径 5~10 μm) が析出した二相組織へと変化する。言い換えると, Fig. 3(a) および Fig. 3(b) のコロニー組織は β 相を高温から冷却した際 (真空焼結温度からの冷却時) に, Fig.

4(b) の等軸組織は β 相を室温から加熱した際 (HIP 処理中) に生じていることになる。なお現時点では β 相が規則化しているか否かは確認されていない。

2. 等軸組織の形成過程

著者らが行った α - β 型チタン合金に関する研究⁽¹⁰⁾では, 真空焼結後の β 単相域からの急冷処理によって細かい針状のマルテンサイト組織が形成され, そのマルテンサイト組織が HIP 処理中に微細な針状の α 相へ変態する, というプロセスによって組織制御を実現している。一方, 今回の $\text{Ti}_3\text{Al-Nb}$ 金属間化合物においては, β 安定化元素である Nb を多量に含むため, 急冷によってマルテンサイト組織は形成されず, 粗大な β 相がそのまま凍結されており, その後の HIP 処理によって細かい等軸状の α_2 相が析出するという違いがある。通常はこうした等軸組織は, 強加工を与えられた材料を再結晶させた時に形成されるものである。本組織制御のように加工歪の存在しない β 相からはほぼ等軸状の α_2 相が形成されるのはきわめて異例のことと思われる。そこで, 真空焼結材に対して HIP 処理と同様の熱処理サイクルを適用して変態の過程を追跡し, 等軸粒の形成過程の解明を試みた。

真空焼結材を焼き入れて, これに HIP 熱処理サイクルを適用した際の金属組織変化を Fig. 5 に示す。また参考のために, 真空焼結ままの材料に HIP 熱処理サイクルを適用した場合の金属組織変化を Fig. 6 に示す。写真中の A~I の記号は Fig. 2 に示した熱処理サイクル上の対応する点での組織であることを示す。Fig. 5(A) に示した水冷材を 873 K まで加熱した場合の金属組織は, 外見上は Fig. 4(a) の水冷ままの材料の金属組織との間に大きな変化は見られないが, Fig. 7 に示すように X 線回折ピークにシフトが見られ, β 相がこの付近の温度域で変態していることが確認された。おそらくこの温度域で拡散が活発に起こるようになり, その結果 β 相が平衡相である α_2 相へと変態すると考えられる。残念ながら前述のように Fig. 5(A) からは α_2 相は識別できなかった。873 K で見られる X 線回折ピークは α_2 相の正しい

Fig. 3 Optical micrographs of $\text{Ti}_3\text{Al-Nb}$ intermetallics. (a) As-sintered, (b) HIP'ed after sintering.

Fig. 4 Optical micrographs of $\text{Ti}_3\text{Al-Nb}$ intermetallics. (a) Water quenched after sintering, (b) HIP'ed after W.Q.

Fig. 5 Microstructural evolution of the β -quenched $\text{Ti}_3\text{Al-Nb}$ intermetallics during simulated HIP thermal cycle.

回折ピーク位置(1073 K の回折ピークに示された位置)から若干ずれており、この時点では β 相から α_2 相への変態の過渡期にあると考えられる。1073 K では Fig. 5(B) の金属組

織からは判別は難しいが、Fig. 7 の X 線回折ピークから材料は α_2 単相状態になっていることがわかる。さらに温度を 1373 K に近づけていくと、新たに β 相の析出が観察される

Fig. 6 Microstructural evolution of the sintered $\text{Ti}_3\text{Al-Nb}$ intermetallics during simulated HIP thermal cycle.

Fig. 7 Change of X-ray diffraction patterns of the β -quenched $\text{Ti}_3\text{Al-Nb}$ intermetallics during simulated HIP thermal cycle.

Fig. 8 SEM micrographs of the β -quenched $\text{Ti}_3\text{Al-Nb}$ intermetallics during simulated HIP thermal cycle. (a) 1273 K→W.Q., (b) 1373 K→W.Q.

ようになる。これは、平衡状態図での β 相の量比が温度の上昇とともに増加するためである。 β 相は 1273 K 付近の温度域では Fig. 5(C) に黒い点または線として見られるように α_2 相の粒界、特に粒界三重点に優先的に析出してくる。1323 K では Fig. 5(D) に示すように、 β 相は粒界のみならず α_2 相の粒内にも析出するようになる。さらに温度が上昇し 1373 K まで達すると Fig. 5(E) のように β 相の析出は α_2 相の粒内を全面的に覆うようになる。Fig. 8 は β 相の析出形態を SEM によって拡大して示したものである。SEM では光学顕微鏡とコントラストが逆転するため、黒く見える部分が α_2 相、白く見える部分が β 相である。Fig. 8(a) が Fig. 5(C) と同様に α_2 相の粒界に析出したもの、Fig. 8(b) が Fig. 5(E) と同様に α_2 相の粒内に析出したものである。 α_2 相の粒内に析出する β 相は棒状で、互いに交差するような形で析出している。このように β 相が α_2 相と交差する形で析出するのは、両相の間に $(0001)\alpha_2 \parallel \{110\}\beta$, $\langle 11\bar{2}0 \rangle \alpha_2 \parallel \langle 111 \rangle \beta$ という Burgers の方位関係がある⁽¹⁵⁾ためと考えられる。こうした β 相の析出によって α_2 相は Fig. 5(F) のように細かく分断される。1373 K での保持時間が長くなると、こうして

分断された α_2 相のなかでも細かな粒同士は合体し、最終的な α_2 相の形態は、Fig. 5(G) に示したような、大きさ 5 μm 程度の球状あるいは多角形状の形態で β 相マトリックス中に均一微細に分散した形となる。等温保持が終了し冷却の段階に入ると、状態図上で α_2 相の量比が増加することに起因して、Fig. 5(H) に示すように β 相マトリックス中に α_2 相が新たに析出するようになる。ただしここで析出する α_2 相は、既存の α_2 相によってその成長が抑制されるために、アスペクト比は小さく等軸に近い形態となる。そのため写真上で既存の α_2 相と新たに析出した α_2 相とを区別することは困難である。さらに温度が下降すると、より細かな α_2 相は凝集体することにより肥大化し、最終的に Fig. 5(I) のような等軸タイプの微細な金属組織が得られる。一方、真空焼結ままの試料は熱処理中に α_2 相と β 相の量比は変化するものの、基本的には Fig. 6 に見られるような β 相中に細長い α_2 相が並んだ金属組織を維持しており、熱処理後も熱処理前と同様のコロニー組織を示す。実際の HIP 処理中には静水圧負荷による緻密化が同時に進行するが、金属組織はおおむね同様の過程で変化していると考えられる。

今回の組織制御法は真空焼結後の空洞の残存する材料について適用したものであるが、これを溶解材のような緻密材について適用した場合はどうなるであろうか。このことを調べるために、HIP 処理によって緻密化した材料を 1473 K から焼き入れし、その後 Fig. 2 に示したと同様の HIP 熱処理サイクルを適用してみた。焼き入れ後および HIP 熱処理サイクル後の金属組織を Fig. 9 に示す。焼き入れ後の金属組織は Fig. 9(a) に見られるように β 粒径が 1~2 mm ときわめて粗大化している。この焼き入れ材に HIP 熱処理サイクルを適用した後の金属組織を Fig. 9(b) に示す。 β 粒内では大部分の領域において α_2 相は微細でかつ等軸の形態を呈しているものの、コロニー状の組織形態の領域も存在しており、金属組織は不均一である。真空焼結材を β 単相域で長時間保持した場合には、空洞のピン止め効果により粒界の移動が妨げられるため⁽¹⁶⁾、 β 粒径は 100~150 μm 程度と比較的小さくなるが、緻密化材の場合障害物が存在しないために β 粒径の粗大化が一気に進行する。本材料において、粒径が大きくなると何故に金属組織が不均一になるかは現時点では不明であるが、いずれにせよ、このような粒径の粗大化およびそれに付随する金属組織の不均一性は、延性や疲労特性などの機械的性質に悪影響を及ぼすことが十分に考えられる。このような理由から、焼き入れ処理は HIP 処理の前に行うことが必要である。

3. 機械的性質

(1) 引張特性

Fig. 10 に真空焼結後そのまま HIP 処理した材料(以下 As 材)、および HIP 処理前に水冷処理を加えた材料(HT 材)の室温から 1073 K までの温度範囲での引張試験の結果を示す。今回実験した試料では 1073 K で試験した一部をのぞいて、ほとんどの試験片が最大荷重点に達する前に破断している。両材料とも 0.2% 耐力が試験温度の上昇とともに単調に減少しているのに対し、引張強度は 773 K まで 600 MPa 程

度の値を保った後に減少を開始する。773 K 以下の温度域では As 材に比べ HT 材の方が 0.2% 耐力、引張強度ともに高い値を示すが、その差は最大でも 50 MPa 程度とそれほど大きくない。また引張強度の方が組織制御の効果が大きい。一方 923 K 以上の温度域では、HT 材は As 材と同じかより低い強度を示すようになる。破断伸びは室温で 2~3% 程度の値を示し、試験温度の上昇とともに増加するが、773 K もしくは 923 K でピークを示し、その後減少する。高温で伸びが減少する原因としては試験片の表面酸化の影響⁽⁶⁾⁽⁷⁾や粒界でのひずみの局在化⁽¹⁷⁾などが考えられる。破断伸びに関

Fig. 10 Effect of the microstructure and testing temperature on tensile properties of $\text{Ti}_3\text{Al-Nb}$ intermetallics.

Fig. 9 Optical micrographs of water quenched specimens after HIP'ing.
(a) As-water quenched, (b) after simulated HIP thermal cycle.

Fig. 11 Effect of the microstructure on room-temperature fatigue properties of $\text{Ti}_3\text{Al-Nb}$ intermetallics.

しても HT 材は As 材より低温側で高い値を示すがその差は小さく、高温側では同じかより低くなる。この傾向は強度特性、特に引張強度と同様である。これまでに発表されている溶解材の結果⁽²⁾⁻⁽⁴⁾を参照してみると、金属組織によって大きく影響を受けるが、室温引張強度で 500~1100 MPa、室温延性で 0~6% という範囲の値を示している。今回製造した材料では、酸素量が溶解材に比べて多い(溶解材は 0.05 mass% 前後)こと、前 β 粒径が比較的大きいこと、などが十分な延性が得られなかった理由と考えられる。

(2) 高サイクル疲労特性

Fig. 11 に As 材および HT 材の室温での高サイクル疲労試験の結果を示す。先に示したように、室温での引張試験において最大引張強度は得られなかったが、疲労試験は十分可能であった。Fig. 11 から明らかなように、HT 材は全サイクル域において As 材に比べ 100 MPa 以上という大きな強度上昇を示している。**Fig. 12** に高サイクル疲労試験後の破断面を示す。疲労亀裂が発生した領域と亀裂が伝播した方向は大雑把には把握できるものの、起点部の特定は困難であっ

Fig. 12 Fracture surfaces of $\text{Ti}_3\text{Al-Nb}$ intermetallics after fatigue testing.

た。破面の起伏は、As 材よりも HT 材の方が平坦である。

チタン合金では疲労亀裂の起点となる破面単位の大きさが疲労強度に大きな影響を及ぼす。この破面単位は、剪断型の塑性変形の開始およびその後のすべり面分離により疲労亀裂が発生し成長するという、いわゆる疲労亀裂進展の第一段階に相当しているものであり、この破面単位が小さいほど疲労強度は高い値を示すことが明らかにされている⁽¹¹⁾。本材料の場合、 α - β 型チタン合金と同様に疲労変形は α_2 相内部での planar なすべり変形が支配的であると考えられ、 α_2 相の大きさや結晶方位がこうした破面単位の大きさに影響を及ぼすと推察される。As 材のようなコロニー組織ではコロニー内部の α_2 相は結晶方位がほぼ同一方向に揃っており⁽⁴⁾、疲労亀裂の起点となる破面単位は一つ一つの α_2 相ではなく、同方向の α_2 相が集まったコロニーであると考えられる⁽¹²⁾。それに対し、HT 材では等軸粒一つ一つの結晶方位は異なるため、等軸粒そのものが疲労の起点となると考えられる。前述のように破面の SEM 観察からは両材料の破面単位を特定することは困難であったが、破面単位の大きさは HT 材の方がずっと小さくなり、これが高サイクル疲労強度の向上につながったと考えられる。

IV. 結 論

素粉末混合法を用いて $\text{Ti}_3\text{Al-Nb}$ 金属間化合物を製造し、その機械的性質に及ぼす金属組織の影響を調べ以下のような結果を得た。

(1) 真空焼結後そのまま HIP 処理を行うという通常の方法で製造した材料は粗大なコロニー状の金属組織を示すが、真空焼結後に 1473 K から氷水急冷し、 β 単相状態を凍結した材料は HIP 処理後微細な α_2 相が析出し、等軸状の金属組織を示す。

(2) 本研究における組織制御法は、HIP 処理における加熱中にまず β 単相材が安定相である α_2 相へ変態し、その α_2 相がさらなる加熱によって析出した高温相の β 相によって

細かく分断され、HIP 処理後の冷却時に微細な等軸組織となる、という過程で進行する。

(3) 引張試験においては等軸組織材の方がコロニー組織材より若干強度、延性が向上しているが、その差は小さい。

(4) 高サイクル疲労試験においては等軸組織材は試験を行った全サイクル域においてコロニー組織材に比べ 100 MPa 以上という大きな強度上昇を示す。

文 献

- (1) M. J. Blackburn and M. P. Smith: U. S. Patent, No. 4292077, (1981).
- (2) D. A. Koss, D. Banerjee, D. A. Lukasak and A. K. Gogia: *High Temperature Aluminides and Intermetallics*, TMS, Warrendale, (1990), p. 175.
- (3) R. G. Rowe: *High Temperature Aluminides and Intermetallics*, TMS, Warrendale, (1990), p. 375.
- (4) A. K. Gogia, D. Banerjee and T. K. Nandy: *Metall. Trans. A.*, **21A**(1990), 609.
- (5) R. S. Mishra and D. Banerjee: *Mater. Sci. Eng.*, **A130**(1990), 151.
- (6) C. H. Ward, J. C. Williams and A. W. Thompson: *Scripta Metall.*, **28**(1993), 1017.
- (7) B. Zhang, X. Wan, D. Li, J. Wang, H. Wang and W. R. Chen: *High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys VI Part 2*, Materials Research Society, Pittsburgh, (1995), p. 1189.
- (8) A. Szaruga, M. Saqib, R. Omlor and H. A. Lipsitt: *Scripta Metall.*, **26**(1992), 787.
- (9) F. H. Froes and D. Eylon: *Titanium Net Shape Technology*, The Metallurgical Society of AIME, Warrendale, (1984), p. 1.
- (10) 萩原益夫, 海江田義也, 河部義邦: 鉄と鋼, **72**(1986), 685.
- (11) M. Hagiwara, Y. Kaieda and Y. Kawabe: *Proc. of 6th World Conference on Titanium*, Les Editions de Physique, Paris, (1989), p. 673.
- (12) M. Hagiwara, Y. Kaieda, Y. Kawabe and S. Miura: *ISIJ Int.*, **31**(1991), 922.
- (13) 深澤英一, 河野通晴: チタニウム・ジルコニウム, **42**(1994), 249.
- (14) 萩原益夫: まてりあ, **37**(1998), 35.
- (15) H. T. Weykamp, D. R. Baker, D. M. Paxton and M. J. Kaufman: *Scripta Metall.*, **24**(1990), 445.
- (16) F. H. Froes, C. M. Cooke, D. Eylon and K. C. Russell: *Proc. of 6th World Conference on Titanium*, Les Editions de Physique, Paris, (1989), p. 1161.
- (17) D. M. Bowden and E. A. Starke, Jr.: *Metall. Trans. A.*, **15A**(1984), 1687.