



H. Inoue

圧延接合法を用いた TiAl 基金属間化合物成形板の創成

井上 博史*

1. 研究の背景と目的

次世代の軽量耐熱材料として期待されている TiAl 基金属間化合物は常温延性に乏しい難加工材であり、従来のアーク溶解法や燃焼合成法などで作製した TiAl 基金属合金から板材を得るには恒温圧延¹⁾や熱間シーブ圧延²⁾といった高温での特殊な塑性加工を必要とする。これらの加工プロセスでは製造コストが極めて高く、またそのままでは寸法精度も良くないため、未だ実用化に至っておらず、特に延性の低い基金属間化合物の薄板を製造することは非常に難しい。さらに、TiAl 基金属間化合物板からプレス成形により種々の形状をもつ成形品を製造することは困難であり、通常、超塑性加工を利用しなければならない。そのため、基金属間化合物成形品の新しい製造プロセスの開発が望まれる。

TiAl 基金属間化合物はその組織形態によって「Near gamma」, 「Duplex」, 「Nearly lamellar」, 「Fully lamellar」の4つのタイプに分類され、中でも TiAl 相 (γ 相) と Ti₃Al 相 (α_2 相) が層状に配列した Fully lamellar 組織の場合、延性は低いが靱性およびクリープ強度は良好であり、高温構造材料として最も有望な組織であるため、この組織をもつ TiAl 基金属合金が多数研究されている。

本研究では、上述のような特殊な塑性加工を施すことなく、Fully lamellar 組織をもつ TiAl 基金属間化合物板を既存の圧延設備と真空熱処理炉のみで作製する方法を提案する。具体的には図1に示すように、バルクの Ti 板と Al 板をスタート材として、冷間での繰り返し圧延接合により多層の Ti/Al 積層板を作製した後、熱処理によって反応拡散を起こさせ、TiAl と Ti₃Al からなる TiAl 基金属間化合物板を作製する。既に著者らはこの方法を用いて Fully lamellar 組織をもつ板材を実験室レベルで作製することに成功している^{3),4)}が、ポイド生成などの大きな問題がある。そのため、圧延接合条件や熱処理条件の最適化および合金元素の添加を試み、この新しい製造プロセス(以後、圧延接合法と呼ぶ)の確立を目指す。また、作製した基金属間化合物板の引張特性を評価するとともに、従来のアーク溶解法で作製した試料の特性値と比較し、圧延接合法の有用性を検討する。

圧延接合法では溶解法とは異なり、脆性的な基金属間化合物の状態でのプレス成形を行う必要はなく、プロセス途中の基金属積層板の状態でのプレス成形した後、熱処理を施すことによって、様々な形状をもつ TiAl 基金属間化合物成形板を作製できる可能性がある。そのため、Ti/Al 積層板の変形挙動を引張試験で調べるとともに、プレス試験で成形性を評価した。さらに、プレス成形した試料について熱処理を施し、熱処理による形状変化の有無を調査した。

2. 試料作製と特性評価

2.1 Ti/Al 積層板の作製

平均組成が Ti-45at%Al となるように、圧延と焼鈍により 0.25mm 厚の Ti 板と 0.2mm 厚の Al 板を用意した。表面を機械研削し、研削面どうしを重ねて冷間圧延接合を行った後、Ar 雰囲気中で 873K-600s の焼鈍を施した。この焼鈍は接合強度を上げることおよび硬質層の Ti をある程度焼なますことを目的として行ったものである。圧延接合と焼鈍の繰り返しにより、表面が Ti 層からなる厚さ約 1mm の Ti/Al 積層板を作製した。積層数は各層のうねりの程度と後の熱処理における拡散距離を考慮して 55 層とした。

最終的な基金属間化合物板の組織と引張特性に及ぼす添加元素の影響を見るために、スタート材として 6 種の Al 板: 純 Al 系 (1050), Al-0.8at%Mn (3003 合金), Al-2.8at%Mg (5052 合金), Al-1.1at%Si (溶解・圧延材), Al-0.3at%Zr (溶解・圧延材), Al-0.1at%B (溶解・圧延材) を使用し、純 Ti 板 (JIS 第 1 種) と圧延接合した。溶解・圧延材はアーク溶解にて作製した Al 合金を 823K で 1.8ks 均質化処理後、冷間圧延したものである。Mn 含有材 (3003) に関しては、圧延接合後の 873K-600s 焼鈍の他に、823K-600s および 773K-600s の焼鈍を行った試料も作製した。

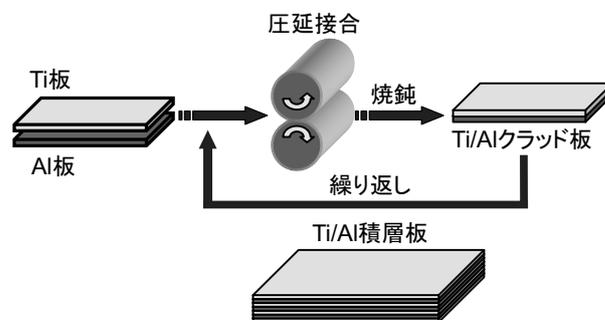


図1 Ti/Al 積層板の作製法を示す模式図

2.2 基金属間化合物形成熱処理

Ti/Al 積層板から目的の Fully lamellar 組織を得るために 3 段階の拡散熱処理を施した。

【第1熱処理】Al が溶出することなく Ti と完全に反応させるために、Ar 雰囲気下で 873K-3.6ks の熱処理を施した。その際に、Kirkendall 効果⁵⁾によるポイドの生成を軽減するため、600s ごとに炉から試料を取り出し、軽度の熱間圧延を 6 回行った。ただし、後述のプレス成形した試料に関してはそのまま真空中で 873K-3.6ks の熱処理を行った。

【第2熱処理】残存 Ti が α -Ti から β -Ti への変態温度を超えないように真空中で 1123K-72ks の熱処理を施した。このとき、試料の反りを防ぐために重りによる約 1kPa の圧縮応力を加えながら熱処理を行った。ただし、 β 相安定化元

素である Mn を含有した試料では、 $\alpha \rightarrow \beta$ 変態温度が低下する可能性があることから、熱処理条件を 1023K-72ks とした。ただし、後述のプレス成形した試料については、圧縮応力をかけずにそのまま真空中で熱処理を行った。

【第3熱処理】最終的に Fully lamellar 組織を得るために、Ti-45at%Al 合金が α -Ti 単相領域となる 1573K で真空中にて 36ks の熱処理を施した。

2.3 熱処理材の引張試験と集合組織測定

第3熱処理後の板材からゲージ部寸法が 1mm × 2mm × 10mm の引張試験片を圧延方向に平行に切り出し、真空中 1.0 × 10⁻³/s のひずみ速度で引張試験を行った。試験温度は常温と 1123K の2種類である。比較材として、アーク溶解で作製した同じ組成の TiAl 合金を 1373K-86.4ks 均質化熱処理した試料から引張試験片を切り出し、Fully lamellar 組織を得るために 1673K-3.6ks の熱処理を施した試料を作製し、引張特性の比較を行った。

Lamellar 組織を有する結晶は、TiAl/Ti₃Al 相界面と応力軸のなす角度に依存して、強度や伸びに顕著な異方性を示す⁶⁾ため、相界面の向きすなわち Lamellar 配向を調べる必要がある。Lamellar 界面が Ti₃Al 相の (0001) 面に平行であることから、EBSD (Electron Back-Scatter Diffraction) 法および X線極点図法を用いて集合組織を測定し、Lamellar 配向分布を調査した。

2.4 Ti/Al 積層板の引張試験とプレス成形試験

Ti/Al 積層板における板面内での変形能の異方性を調べるため、圧延方向 (RD) および RD に対して 90° 方向 (TD) にゲージ部寸法が 1mm × 2mm × 10mm の引張試験片を切り出し、真空中にて常温、673K、773K、823K、873K の5種類の温度および 1.0 × 10⁻³/s のひずみ速度で引張試験を行った。

厚さ約 1mm の Ti/Al 積層板を放電加工機で円板に切り出し、絞り比を 1.5 一定として大気中にて常温、473K、573K、673K の温度で円筒絞り試験を行った。ポンチ径は 15mm、ポンチ肩半径 2.0mm、ダイス肩半径 4.0mm であり、潤滑剤は二硫化モリブデンペーストを用いた。また球頭形状の治具 (半径 8mm) を用いて大気中にて常温と 473K で成形加工を行った。潤滑剤には BN を用いた。

3. 実験結果

3.1 組織観察結果

図2に示すように、熱処理前の Ti/Al 積層板の状態では、純 Al および Mn, Mg, Si をそれぞれ含有した Al 合金において Ti 層と Al 層はほぼ平行状態を保っていた。しかし、圧延接合後、より低温の 773K で焼鈍した Mn 含有材において Ti 層が分断し積層状態は大きく崩れていた。これは 873K や 823K の焼鈍とは異なり、圧延接合により加工硬化した Ti 層がほとんど軟化しなかったことが原因であると考えられる。一方、Zr および B 含有材では積層状態は保たれているものの、Al 層では反応が進行し、積層板の状態 Al₃Ti 相が既に形成されていた。それに伴いポイドや割れの発生が多少認められた。第1熱処理時の熱間圧延によって、すべての試料において層のうねりや分断が生じ、反応生成相である Al₃Ti 相

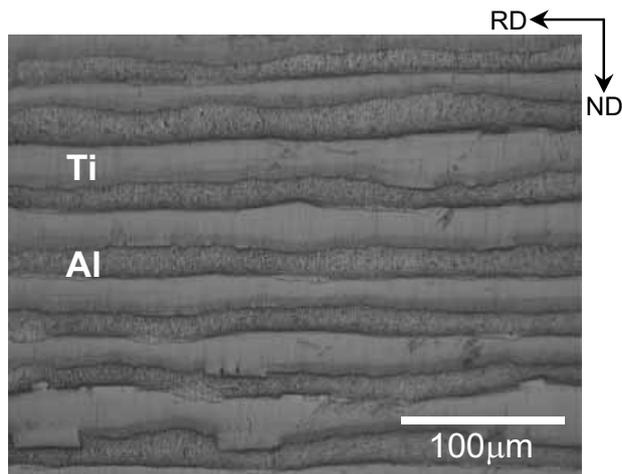


図2 Ti/Al 積層板 (Mn 含有材) の光学顕微鏡写真

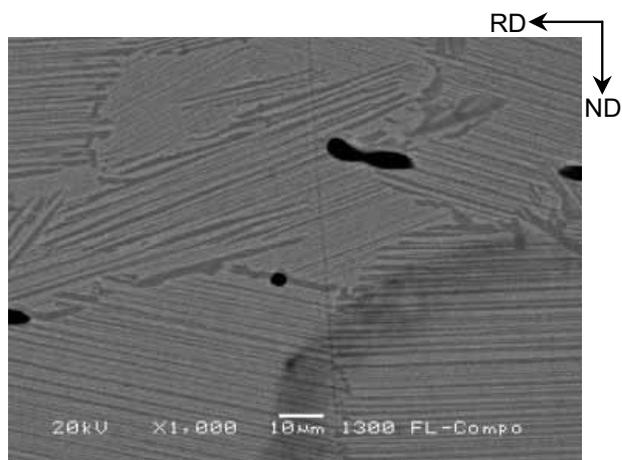


図3 無添加材の第3熱処理後の走査電子顕微鏡写真

にポイドや割れが確認された。図3に見られるように、第3熱処理後には Lamellar 組織が観察されたが、Lamellar 粒の平均粒径は無添加材が 76 μm、Mn 含有材が 58 μm であった。これらの結果はアーク溶解材の Lamellar 粒径が一般に数百 μm ~ 1mm であるのと比較するとかなり細かいことがわかる。どの試料でも最終熱処理後にポイドが残存し、ポイドが結晶粒粗大化を抑制していることが示唆される。特に Si, Zr, B 含有材ではポイドが 15% 以上も存在する (表1)。本研究の Ti-Al 系と同様に、Al を含む Ni-Al 系でも圧延接合法を用いて作製した NiAl にはポイドが多く観察され⁷⁾、ポイド形成が非常に少ない Ti-Ni 系の場合⁸⁾と対照的である。これは主として構成元素の拡散速度に起因すると考えられる。

3.2 熱処理材の引張試験

第3熱処理後の試料とアーク溶解法で作製した比較材の引張試験結果を表1に示す。常温引張においてはどの試料も塑性伸びが見られず、脆性的に破断した。1123K での高温引張では 3 ~ 6% 程度の塑性伸びを示した試料もあったが、一般的にこの温度でもあまり延性は認められなかった。常温における破壊強度は Mn 含有材 > 無添加材 > Si 含有材 > Zr 含有材 > Mg 含有材の順であり、1123K での破壊強度は Mn 含有材 > 無添加材 > Mg 含有材の順であった。常温では B 含有材、1123K では Si 含有材、Zr 含有材、B 含有材の試料が極

表 1 種々の添加元素を含有した TiAl 基金属間化合物板の引張試験結果 (比較材は同一組成のアーケ溶解材)

試料	常温破壊強度 (MPa)	1123K 破壊強度 (MPa)	平均結晶粒径 (μm)	ポイド体積率 (%)
無添加材	180	199	76	3.2
比較材	85	90	900	0
Mn 含有材	188	323	58	3.1
比較材	84	142	900	0
Mg 含有材	85	100	43	7.5
比較材	116	160	900	0
Si 含有材	105		40	16
比較材	158	150	900	0
Zr 含有材	88		38	22
比較材	81	93	900	0
B 含有材			50	17
比較材	215	219	300 1000	0

めて脆く、引張試験を行うことができなかった。また、1123K 引張ではポイドの体積率が小さいものほど破壊強度は高い値を示す傾向が認められた。本研究では、第3元素の添加によって熱処理時の拡散状態を変化させポイドの低減を試みたが、その効果はほとんど見られなかった。比較材であるアーケ溶解材と比べると、無添加材および Mn 含有材では常温、1123K とも破壊強度はアーケ溶解材よりも大きく上回っていた。特に 1123K では Mn 含有材の強度が高いため、後述の Ti/Al 積層板における引張試験やプレス成形試験では Mn 含有材を用いて実験を行った。アーケ溶解材に比べて強度が上昇した理由として、結晶粒微細化と次節の Lamellar 配向が考えられる。

3.3 熱処理材の Lamellar 配向

図4に第3熱処理後の Fully lamellar 組織を有する無添

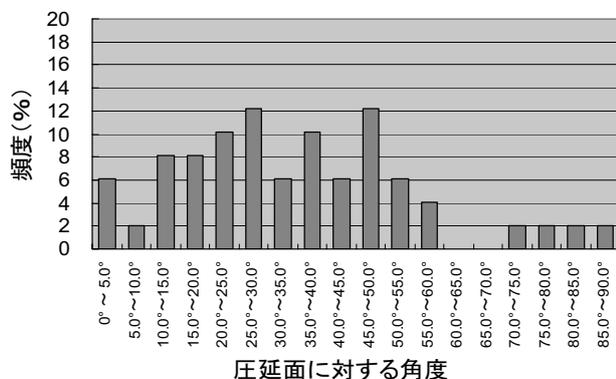


図 4 作製した TiAl 基金属間化合物板 (無添加材) における Ti₃Al 相の (0001) 面の配向分布

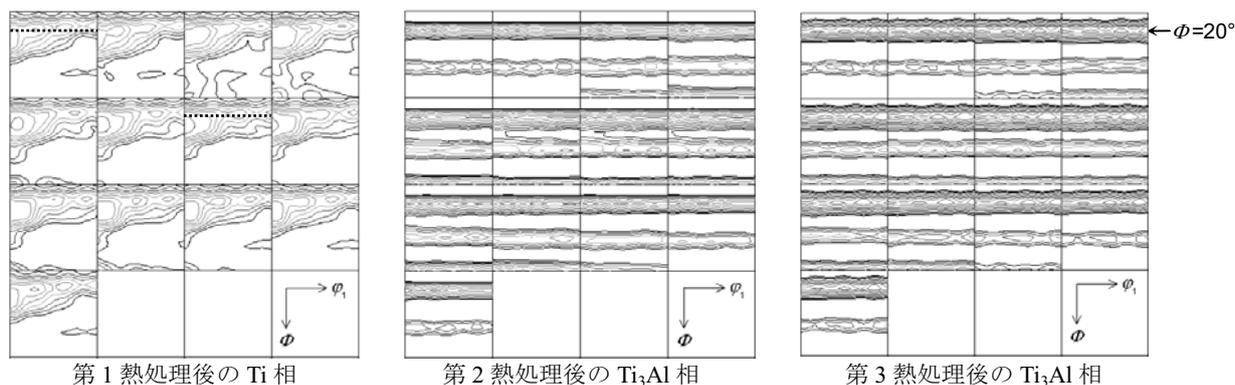


図 5 各熱処理段階における Ti 相または Ti₃Al 相の結晶方位分布関数 (Mn 含有材)

加材における Ti₃Al 相の EBSD 測定結果を示す。Ti₃Al の (0001) 面が圧延面に対して 0° ~ 50° の角度をもつ結晶粒が多く存在することがわかる。Blackburn の方位関係⁹⁾ から Ti₃Al の (0001) 面が Lamellar 界面に平行であることはよく知られている。図 4 の結果は圧延接合法で作製した TiAl 基金属間化合物板が圧延面に対して傾斜角の小さい Lamellar 界面を多く含んでいることを意味している。

X線極点図から求めた結晶方位分布関数 (ODF) を図 5 に示す。この図から、最終的に形成された Fully lamellar 組織中の Ti₃Al 相は、第 1 熱処理後の Ti 相に発達する、(0001) 面が圧延面に対して約 20° 傾いた集合組織を、第 2 熱処理および第 3 熱処理中に受け継ぐことがわかる。これは、Ti₃Al 相 (α_2) が D0₁₉ 型の規則構造であることを除けば、 α -Ti 相とほぼ同じ格子定数をもつ hcp 構造であるため、集合組織の継承が起こりやすいことを示している。Ti-Al 二元系平衡状態図^{10),11)} から Ti と Al の固相反応によって第 2 熱処理中に $\alpha \rightarrow \alpha_2$ の相変化が、第 3 熱処理の加熱中に $\alpha_2 \rightarrow \alpha$ 、冷却中に $\alpha \rightarrow \alpha_2 + \gamma$ の相変化が起こることが予想されるので、最終的な Fully lamellar 組織 ($\alpha_2 + \gamma$) 中の α_2 相において第 1 熱処理後に発達した α -Ti 相と類似の集合組織が形成され、結果として図 4 のような Lamellar 配向が観察されるものと考えられる。Mn 含有材の場合、第 2 熱処理を 1023K で行ったが、他の試料と同様に 1123K で行くと、よりランダムな Lamellar 配向が観察された。第 2 熱処理を 1123 K で行くと、Ti が $\alpha \rightarrow \beta$ 変態を起こし、バリエーションが増加することにより α_2 相の集合組織がランダム化するものと推察される。

圧延接合法で得られた Fully lamellar 組織は圧延面から約 20° 傾いた角度で配向していた。これは Ti-46at%Al のアー

ク溶解材を熱間シーズ圧延したときに観察される Lamellar 配向²⁾と類似している。この場合の Lamellar 配向は圧延変形によるものであり、集合組織の形成機構は全く異なるが、同様の集合組織が形成されたことは非常に興味深い。このような Lamellar 配向はアーク溶解材で見られるランダム配向よりも高い破壊強度をもたらすものと思われる。

3.4 Ti/Al 積層板の引張試験

Mn 含有材 (3003) を用いて、圧延接合後の焼鈍温度が 873K である試料について Ti/Al 積層板の状態での引張試験を行った結果を図 6 に示す。RD, TD のいずれの方向でも 873K 引張において最大の塑性伸びが得られた。また、いずれの温度においても TD の方が RD よりも大きな伸びと高い引張強さを示した。このことより、積層板の状態で成形加工する場合、873K で行うと良好な変形能が得られるものと思われる。圧延接合後の焼鈍温度を変化させた試料を用いて、常温で RD および TD 方向に引張試験を行った結果を表 2 に示す。伸びは 823K 焼鈍材で最も高い値を示す。温度の高い 873K 焼鈍材で伸びが低下するのは、比較的高い温度で焼鈍しているため、焼鈍中に多少固相反応が起こってしまい、脆い金属間化合物 Al_3Ti が接合界面に現れることによる。そのため、材料の焼なましが十分得られるにもかかわらず伸びは低下する。一方、773K 焼鈍材では、圧延接合により加工硬化した Ti 層を焼なますには温度が低すぎたので、823K 焼鈍材よりも大きく伸びが低下したものと考えられる。また 773K 焼鈍材において Ti 層の分断が生じたことも伸び低下の一因であると思われる。

3.5 Ti/Al 積層板のプレス成形

球頭治具では常温と 473K、平頭治具では常温、473K、573K、673K で成形試験を行ったが、図 7 および図 8 の右図のように、すべての試料においてそれぞれ試料の頭部および肩部から発生したと思われる割れが観察された。亀裂の進展方向はいずれの場合も圧延方向 RD に対して垂直な方向すなわち TD に平行な方向である。このことは引張試験における RD 方向の伸びが TD 方向の伸びよりも小さいことと一致している。破断は常温成形で最も早く起こり、473K、573K、673K の成形ではあまり差は認められなかった。一般に温度が高いほど変形能が高くなり成形性は上がるものと予想されるが、図 6 の引張試験結果からわかるように、800K 以下ではそれほど延性に差がないため成形性の向上が見られなかったものと考えられる。一方、873K 付近では Ti/Al 積層板の延性が大幅に改善されるためにプレス成形性が向上する可能性はあるが、この温度では加熱中に脆性的な金属間化合物相 Al_3Ti が Ti/Al 界面に生成するので、プレス成形性はそれほど改善されない可能性もある。本研究では装置の都合上、高温での成形試験を行うことができなかったが、今後、装置の改造などにより高温での成形試験を可能にし、最適成形温度を調べる必要がある。

球頭と平頭の治具で割れが発生せず成形加工できる最大のポンチ押し込み深さは、図 7 と図 8 の左図からは平頭治具の方が大きいように見えるが、いずれの場合も約 3mm ~ 4mm でほぼ同じであった。割れのない試料を作るために押し

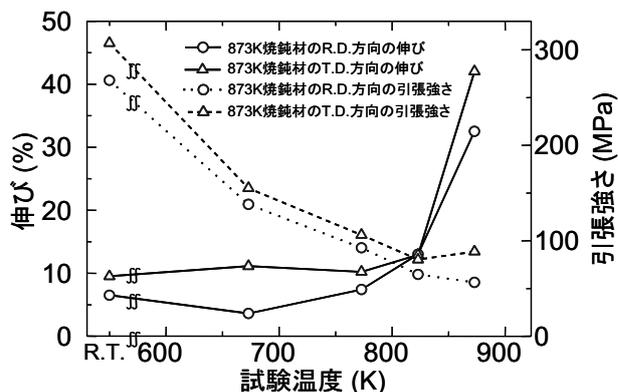


図 6 Ti/Al 積層板 (Mn 含有材) の引張特性に及ぼす試験温度と引張方向の影響

表 2 Ti/Al 積層板 (Mn 含有材) における常温引張特性

焼鈍温度	伸び (%)		引張強さ (MPa)		0.2%耐力 (MPa)	
	RD	TD	RD	TD	RD	TD
873K	6.5	9.5	268	307	217	272
823K	8.1	12.8	266	300	197	176
773K	2.7	6.4	252	319	224	284

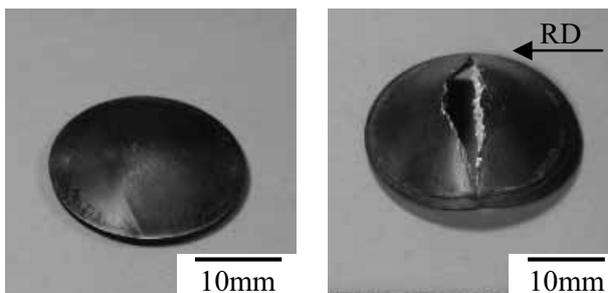


図 7 Ti/Al 積層板の球頭治具によるプレス成形 (常温)

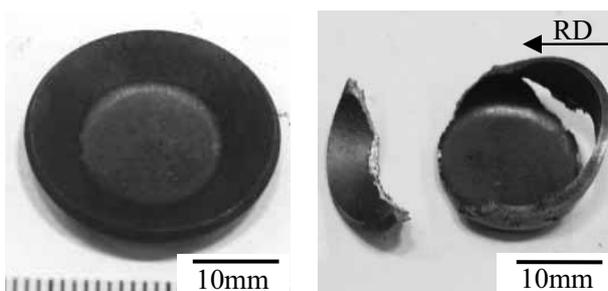


図 8 Ti/Al 積層板の平頭治具によるプレス成形 (473K)

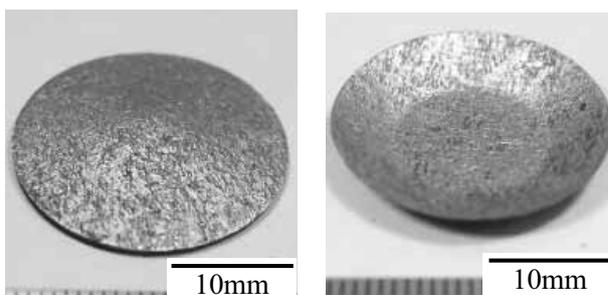


図 9 プレス成形後、第 3 熱処理まで行った試料の外観

込み深さを3mm程度にし、それらをそのまま熱処理した。積層板のままの板材では熱処理中に層間剥離や反りが発生するため、熱間圧延や重りによる圧縮荷重が必要であったが、プレス成形した試料では熱処理中に圧縮応力をかけなくても層間剥離や形状変化はほとんど起こらなかった(図9)。このことから、Ti/Al積層板のプレス成形能を向上させることができれば、Fully lamellar組織を有する、より複雑な形状のTiAl基金属間化合物成形材を作製できる可能性があると言える。

4. 考察

4.1 積層板の塑性変形

Ti/Al積層板作製時に脆性的なAl₃Ti相の生成を抑えるために焼鈍温度を下げて積層板を作製したが、大きな伸びの改善は得られなかった。そのため、積層板のプレス成形では絞り比が1.5でも完全に成形することができず、かなり小さな押し込み量でプレス成形しなければならなかった。実際に割れが観察された場所は常に同じ位置であり、圧延接合によって積層板に大きな異方性が生じたことと関係している。すなわち、積層板はすべての引張試験温度においてTDよりもRDの方が伸び・引張強さともに低い値を示すことが、絞り変形の早い段階においてRDに沿って引張応力が働く方向で最初に破断が起こり、それを起点として亀裂が進展することとよく対応している。プレス成形性を向上させるには、積層板の異方性の影響が出にくい高温での成形が望ましいと考えられる。しかし、第1熱処理温度(873K)に近い温度での成形は、上述のように、Al₃Ti相の生成を伴うため、かえって成形性が低下する恐れがある。いずれにせよ、成形温度の最適化により成形性改善の可能性は十分あるものと思われる。

4.2 ボイドの抑制

最終熱処理後の金属間化合物板における引張試験では、ボイド体積率が小さいほど破壊強度が高いという結果が得られた。しかし、ボイドの存在によって結晶粒の成長が抑制され、Lamellar粒の結晶粒径が小さくなることも事実である。一般に粗大粒では粒界割れが起こりやすいため、圧延接合法で作製した比較的細かい結晶粒をもつ試料は、粗大粒のアーケ溶解材(casting material)よりも高い破壊強度をもっている。それゆえ、圧延接合法で作製した板材において強度に影響を及ぼすボイドの体積率と形状の制御が非常に重要である。

本研究ではAl板への第3元素の添加によりボイドの低減を試みたが、ボイド形成の原因となる、第1熱処理時の熱間圧延による生成相Al₃Tiの割れ、およびTi原子とAl原子の拡散速度の違いによるKirkendallボイドの発生をあまり抑制することができなかった。これらの改善策として、Tiの延性を増加させる元素を添加することによりTi層にクッションの役割をさせAl₃Ti相の割れを軽減させる方法、もしくは試料の剥離や反りを防ぐ手段として圧延ではなく圧縮荷重をかけた状態で熱処理を行うことによりボイドの発生を低減させる方法が考えられる。

4.3 Lamellar組織

Lamellar組織中のTi₃Al相の集合組織を測定した結果、圧延接合法で作製した試料は無添加材、Mn含有材のいずれの場合もTi₃Al相の(0001)面が圧延面に対して約20°傾いた繊維集合組織をもつことがわかった。Ti₃Alの(0001)面はLamellar界面に平行であるため、このようなLamellar配向は強度に大きな影響を及ぼし、ランダム配向であるアーケ溶解材(casting material)よりも強度が大幅に上昇した理由の1つであると考えられる。圧延接合法で作製した板材は、前述のように結晶粒径が細かく、かつ配向したLamellar組織をもつため、ボイドの存在にもかかわらず、無添加材およびMn含有材では casting materialよりもかなり高い破壊強度が得られたと言える。しかし、常温延性は別として、1123Kでの引張試験においても塑性伸びは非常に小さく、ボイドの存在が延性を低下させているように思われる。したがって、ボイドの低減が達成されれば、強度と延性の大幅な増加が期待できる。

Mn含有材を用いて1123Kで第2熱処理を行った試料ではLamellar配向がランダム化する傾向が認められた。これはMn添加によってTiの $\alpha \rightarrow \beta$ 変態温度の低下が起こり、部分的に β 相域で熱処理されたために、 $\alpha \rightarrow \beta_2$ による集合組織の継承が起こりにくくなり、結果としてLamellar配向がある程度ランダム化したものと思われる。そのため、Tiの β 安定化元素を添加する場合に第2熱処理温度を下げる必要がある。

5. 結言

構成元素のTi板とAl板から圧延接合と反応拡散を利用してFully lamellar組織を有するTiAl基金属間化合物板を作製し、その引張特性を評価するとともに、反応拡散前のTi/Al積層板の状態から引張特性やプレス成形性を評価し、最終的にTiAl基金属間化合物成形板の作製が可能かどうかを検討した。本研究で得られた主な結果は以下のとおりである。

- (1) 圧延接合法で作製した試料はアーケ溶解材と比較してかなり小さな結晶粒径をもつFully lamellar組織を示した。これは主としてボイドの存在によるものである。
- (2) 圧延接合法で作製した試料のLamellar界面は圧延面に対して約20°傾いた配向分布を示した。このようなLamellar配向が得られたのは、Ti/Al積層板のTi相に形成した集合組織が、その後の熱処理中に生成するTi₃Al相を経て、最終的にLamellar組織中のTi₃Al相の集合組織に受け継がれたためと考えられる。
- (3) ボイド体積率の低い試料では、ボイドの存在にもかかわらず、アーケ溶解材よりも高い破壊強度を示した。これは結晶粒径とLamellar配向の両方に起因する。
- (4) 本研究で作製した試料の中でMn含有材が、最もボイド体積率が低く結晶粒径も比較的小さいため、最も高い破壊強度を示した。
- (5) Ti/Al積層板の引張特性は顕著な異方性を示し、試験温度に関係なく、引張強さ・伸びともにRDよりもTDの方が高い値を示した。このような異方性は積層板のプレス成形に顕著な影響を及ぼし、延性の低い方向で最初に破断が生じる傾向が認められた。
- (6) Ti/Al積層板のプレス成形性はあまり良好ではなかったが、その成形体をそのまま熱処理しても層間剥離や形状

変化はほとんど起こらなかった。このことは、積層板の成形性が改善されれば、圧延接合法により種々の形状を有する TiAl 基金属間化合物成形板の作製が可能であることを意味している。

謝 辞

本研究は財団法人天田金属加工機械技術振興財団の研究開発助成金 (AF-2002009) によって行われたものであり、ここに感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 服部重夫・森田章靖・藤綱宣之・宮本淳之・芦田喜郎：軽金属，44-11 (1994)，652-657.
- 2) 井上博史・高橋 健・高杉隆幸：日本金属学会誌，64-11 (2000)，999-1006.
- 3) 井上博史・永田佳央・石尾雅昭・高杉隆幸：日本金属学会誌，64-9 (2000)，731-734.
- 4) Inoue, H., Ishio, M. & Takasugi, T.: Recent Res. Devel. Mat. Sci., 4 (2003), 65-80.
- 5) Smigelskas, A. D. & Kirkendall, E. O.: Trans. AIME, 171 (1947), 130-142.
- 6) Inui, H., Oh, H., Nakamura, A. & Yamaguchi, M.: Acta Metall. Mater., 40 (1992), 3095-3104.
- 7) Inoue, H., Yamaguchi, A., Ishio, M. & Takasugi, T.: Proc. Int. Conf. on New Frontiers of Process Science and Engineering in Advanced Materials (PSEA '04), ed. by Naka, M. & Yamane, T., (2004), 409-414, High Temperature Society of Japan.
- 8) Inoue, H. Ishio, M. & Takasugi, T.: Acta Mater., 51 (2003), 6373-6383.
- 9) Blackburn, M. J.: Science, Technology and Application of Titanium, ed. by Jaffe, R. T. & Promisel, N. E., (1970), 633-643, Pergamon Press.
- 10) Massalski, T. B., Okamoto, H., Subramanian, P. R. & Kacprzak, L.: Binary Alloy Phase Diagrams Second Edition CD-ROM, ASM, (1990).
- 11) Schuster, J. C. & Palm, M.: J. Phase Equilib. & Diffus., 27 (2006), 255-277.