

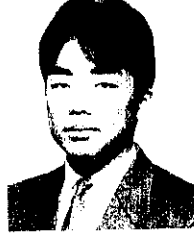
## Precision Casting of Ti-6%Al-4%V Alloy by Using Electron Beam Furnace



鈴木 健一郎  
Ken-ichiro Suzuki  
ハイテク研究所 新素  
材研究センター 主任  
研究員(部長)・工博



西川 浩二  
Koji Nishikawa  
ハイテク研究所 新素  
材研究センター 主任  
研究員(課長補)



渡壁 史朗  
Shirou Watakabe  
ハイテク研究所 新素  
材研究センター



寺嶋 久栄  
Hisaei Terashima  
ハイテク研究所 新素  
材研究センター 主任  
研究員(部長補)・工博



大井 健次  
Kenji Oi  
ハイテク研究所 新素  
材研究センター

### 要旨

Ti-6%Al-4%V合金を電子ビーム溶解し、Al添加、温度調整の後、種々の形状を有する鑄型に鑄造した。鑄型はいわゆるロストワックス法により製作し、チタン合金と接するフェースコートとしては新しく開発した希土類金属酸化系耐火材料を用いた。このフェースコートは、チタン合金に対して化学的に安定であり、精密鑄造品表面に形成される表面硬化層の厚みと最高硬度をともに低減する効果があることがわかった。さらに、精密鑄造品の凝固収縮に起因する欠陥を防止するための遠心鑄造条件も決定した。なお、このようにして製造したTi-6%Al-4%V合金精密鑄造品の機械的性質は、特に強度において、これまでに発表された値よりも優れていることが判明した。

### Synopsis:

Precision cast parts of a Ti-6%Al-4%V alloy have been made by pouring the alloy which melted by electron beams under vacuum into refractory molds prepared after a lost-wax process. Chemistry of the melt was controlled by adding a small amount of aluminium just before pouring it to compensate the vapourization loss of aluminium. The melt is able to be introduced into a thin section of the mold by applying centrifugal force. Face-coating material of the mold was selected from stable oxides for reactivity with liquid titanium alloy. As a result, the thickness of hardened layer in the vicinity of the surface of the precision cast part was reduced. Furthermore, surface and inner defects was eliminated based on the detailed experiment results. Mechanical properties of cast parts evaluated in this study were superior to those reported by many researchers.

### 1 はじめに

チタン合金は比強度や疲労強度に優れており、航空機分野ではエンジンや機体部品として用いられている。同時に、耐食性の良さも備えており、厳しい使用環境下での使用が前提となる化学、電気化学、海洋および医療分野での利用も進んでいる<sup>1)</sup>。

一方、チタン合金は一般に加工性に難点があるため、複雑な最終製品形状に成形するための成形法としてニアネットシェイブ技術が注目を集めている<sup>2)</sup>。

精密鑄造技術は、粉末を用いる成形法と並ぶニアネットシェイブ成形技術で、機械加工や組立・溶接工程の省略、機械加工の不可能な複雑かつ中空部分を有する製品の製造が可能である。この技術自体は古くは貴金属に適用され、最近では融点の高い鋼も対象となっているが、チタン合金では多くの技術課題を解決する必要がある。すなわち、次のような課題があった。

(1) 融点が高く、大気や耐火材料との反応性が強いことに対応す

るための、真空下での水冷銅のつぼ内容解法。

(2) 鑄造製品表面での硬い反応層の生成を防止するための鑄型製造法と安定な耐火材料の開発。

(3) 鑄造品に本質的に内在する欠陥の防止技術と品質保証技術。

これらの課題はいずれも米国を中心に開発が進められてきている<sup>1-3)</sup>。溶解方法については真空アーク溶解法が1950年代に開発実用化された。しかし、最近では製品の清浄度、溶解原料のフレキシビリティ、さらには設備費や操作性などの種々の観点から、電子ビーム溶解法<sup>4)</sup>、酸化カルシウムをライニングとして用いる高周波溶解法、縦スリットを有する水冷銅のつぼを用いるコールドクルーシブル法<sup>5)</sup>などが登場している。今後は、それぞれの方法について特質が明確化され、選択されていくことになろう。

チタン合金に対して安定な耐火材料とその使用方法については多くの研究があり、1950年代にはグラファイト突き固め鑄型、ついでWやMoなどの高融点金属層を鑄型の内表面に形成した鑄型、さら

\* 平成4年1月30日原稿受付

には安定化ジルコニアなどチタン合金に対して安定な耐火材料を用いた鑄型へと展開している<sup>1)</sup>。

最近では精密鑄造品がジェットエンジンのケーシングなど大型重要保安部品として使用されるに至っているが、これに最も寄与したのは高温等方圧成形 (HIP) 技術による内部欠陥のヒーリングと疲労強度の確保、ならびに品質保証のための非破壊検査技術と考えられる<sup>6-8)</sup>。

チタン合金精密鑄造品は、米国を中心に民間航空機向けの活発な需要を背景として年率 15% 強の伸びを示し、1991 年には米国で 1000 t を超える出荷量が見込まれている<sup>9)</sup>。これに対し、日本では技術的な遅れや航空機需要が少ないため、化学プラント用部品を需要の中心として高々年産 20 t にとどまっている。歴史的には、日本の Ti 精密鑄造は技術、需要のいずれにおいても、米国に 20 年弱遅れを取っていると考えられる<sup>10-13)</sup>。

しかし、次世代航空機開発における日本のリスク負担率は徐々に高まり、国際分業化の時代を迎えている現在、Ti 精密鑄造技術の急速な開発を図り、米国に追従する必要があると考えられる。

本論文では、電子ビーム溶解法により調整した Ti-6%Al-4% 合金溶湯の精密鑄造に際して必要な要素技術を実験的に検討した結果、ならびにこれに基づき試作した製品の特徴について述べる。

## 2 溶解鑄造設備とその運転方法

### 2.1 設備の概要

溶解鑄造設備の概略を Fig. 1 に示す。本設備は研究開発用として設計され、溶解室の下部に接続する台車を選ぶことで、インゴットの製造あるいは精密鑄造のいずれかのモードを選択できる。溶解室上部には電子銃 2 基を有し、加速電圧、電流、出力の最大値は、それぞれ、32 kV、4.2 A、134 kW である。この電子銃はディスク状のタングステンカソードをフィラメントで加熱するいわゆる傍熱型で、2 本の電子ビームが水冷銅のつぼおよび鑄型へ溶湯を導く耐火材製ガイドを加熱できるように位置にセットされている。また、電子銃下部には偏向コイルを有し、電子ビームは最大 128 Hz にて

偏向制御される。偏向パターンとしては矩形、円形、鋸波状などを有し、電子ビーム出力偏向のパターン、中心位置、周波数および大きさは専用シーケンサーにより制御される。溶解原料は、溶解室上部の垂直フィーダー内にセットされた丸棒状原料インゴットを回転させつつ下降させ、電子ビームにより溶解して液滴状として下方のスカルのつぼに滞留させる方式か、あらかじめ同るつぼ内に前挿入して溶解する方式の 2 通りのモードが選択できる。

本設備の真空排気系は油回転粗引きポンプ、メカニカルブースターポンプ、油拡散ポンプ 2 系統と、電子銃の電子発生部と偏向コイル直上に接続した 4 台の油拡散ポンプ (いわゆる差動排気システム) から構成されている。これにより、溶解室と電子銃上部はそれぞれ 0.1、 $1 \times 10^{-3}$  Pa 以下に保持され、電子銃内部の熱電子発生用タングステンフィラメントとカソードの寿命も 100 h 以上が達成されている。

インゴット台車は精密なダミーバー上下機構を有する。精密鑄造台車の上部には直径 450 mm、高さ 400 mm の鑄型設置スペースと回転ディスクを有し、これはエディカレントモーターとドライブベルトで接続されて、鑄型を回転し、鑄型に流入する溶湯に遠心力を与える。なお、鑄型回転数は 200~1000 rpm、溶湯に対する遠心力は 49~490 m/s<sup>2</sup> である。

### 2.2 設備運転方法

溶解にはスカルのつぼ内に前置きした塊状原料あるいは垂直フィーダーにセットしたインゴットを用いた。

溶解室の真空度が  $3 \times 10^{-2}$  Pa に到達後、2 本の電子銃出力を各約 30 kW に調整して挿入物を溶落し、ついで電子銃出力を所定量まで増加し、指定時間の溶解を継続する。溶解末期に真空チャンバー内に揮散し、低下したチタン合金中の Al 濃度を 6% に戻すため純 Al を添加する。添加の所定時間後につぼを急速傾転して精密鑄造鑄型に溶湯を供給する。なお、鑄型はこの時点で回転しており、鑄型に到達した溶湯は、鑄型壁に接触して直ちに遠心力を受け鑄型内の薄肉部分へ流入、凝固する。

## 3 溶解試験

### 3.1 試験目的

電子ビーム溶解に際しては、(1) 電子ビームの収束方法、走査・偏向パターンと周波数、電子ビーム出力など、所定の溶解量と温度を確保するための電子銃の基本運転条件を明確化する必要がある。また、(2) 真空中の溶解のため、Ti-6%Al-4%V 合金中の Al など蒸気圧の高い成分の溶湯からのロスのほか、不純物成分の変化が予想される。そこで、(1) および (2) についてできるだけ簡略化した実験を行った。

### 3.2 電子銃の基本運転条件

電子ビーム収束径が最小 8 mm であり、これは偏向パターンや周波数に依存しないことを確認した。溶湯表面温度の均一性は偏向周波数を 10 Hz 以上にすることにより改善されることを目視確認した。2 本の電子ビームを重量する場合には、るつぼ内壁に沿って円運動する電子ビームと、その内部を走査する電子ビームを組み合わせるのが温度の均一性や溶湯量を確保する上で好ましいことを見いだした。代表的な偏向パターンの組み合わせを Fig. 2 に示す。

2 色高温計により測定した溶解中の溶湯表面温度の変化の代表的な例を Fig. 3 に示す。溶解初期には挿入物からの吸着水分の放出

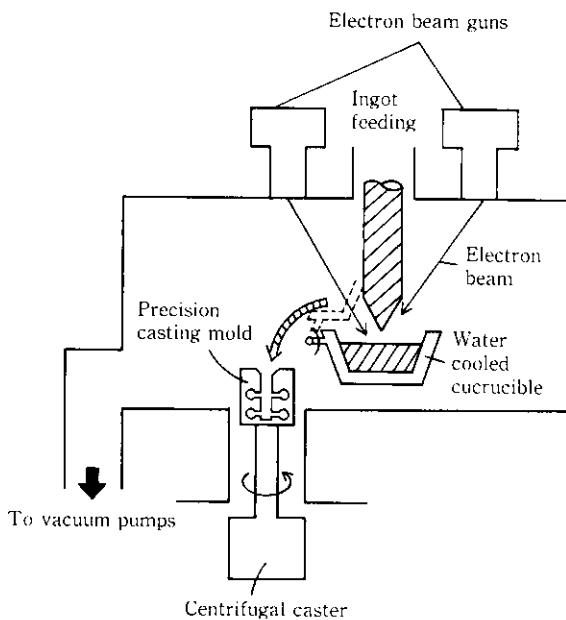


Fig. 1 Schematic view of electron beam drip melting with precision/centrifugal casting device

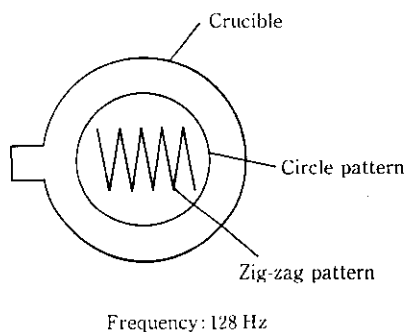


Fig. 2 Beam deflection pattern

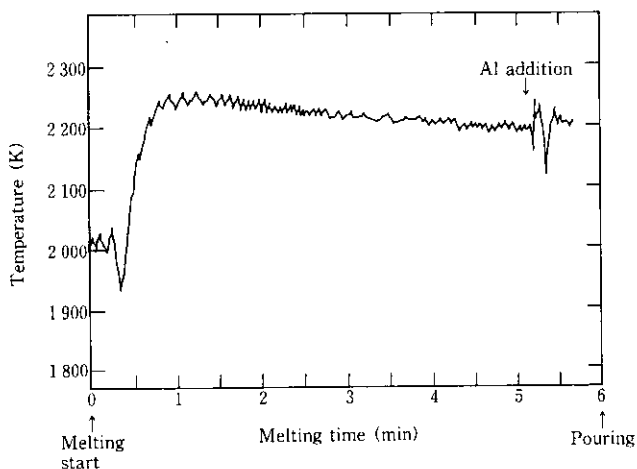


Fig. 3 Record of the surface temperature during melting Ti-6%Al-4%V alloy

や活発な Al 蒸気の発生など、スカルのつぼ直上での真空度悪化があり、溶湯表面にプラズマが発生する。その波長は 2 色高温計の測定波長と短波長側で重複するため、指示温度は真温より約 50°C 高いことが判明している。これらのプラズマ発生要因は溶解後期には軽減され、発光現象は軽微となり、指示温度は真温に漸近する。溶解終了時の冷却曲線には明瞭に認められるハルテと Ti-6%Al-4%V 合金の液相線温度の差は ±10°C 以内であるので、溶解末期の測温精度も同程度と考えられる。

なお、Fig. 3 中に示す Al 添加時の温度変化は、下降側が純 Al の顕熱と潜熱、上昇側が添加 Al のチタン合金への混合熱によるとして説明できる<sup>14)</sup>。

### 3.3 溶解中の合金成分および不純物濃度の変化

溶解実験に供した Ti-6%Al-4%V 合金の組成は 6.50%Al, 4.08%V, 0.20%Fe, 0.12%O, 0.064%H, 0.0071%N, 0.014%C である。

実験ヒートは溶解条件を揃え、溶解時間のみを 0.5~8.0 min に変化させ、いずれも対流を防ぐため φ54 mm のステンレス製丸断面鑄型に鑄造したインゴットから分析試料を採取し、化学分析に供した。この結果、Fe, C, O, N は実質的に変化せず、H と N は 5 min 間の溶解後、溶解原料の 42% に減少することが判明した。

また、チタン合金中の Al は蒸気圧が高く、溶解初期に急速に蒸発し、溶湯中の Al が減少するが、これに伴い Al の蒸気圧は徐々に低下し、溶解末期になると蒸気組成はむしろ Ti に富むようになること、また V は Al と Ti の蒸発損失分だけ溶湯中に濃化すると

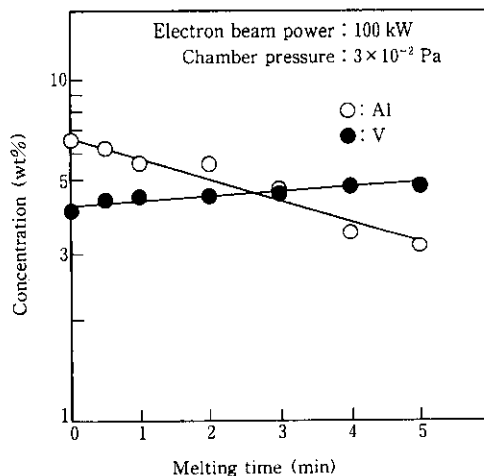


Fig. 4 Change in concentration of Al and V during melting

して溶解中の合金成分の濃度変化を説明できることがわかった<sup>14)</sup> (Fig. 4)。

## 4 精密鑄造試験

### 4.1 試験の概要

試験は Fig. 5 に示す単純試験片用鑄型を製作して行った。この試験片は鑄型材を除去した後切断し、蛍光 X 線分析や化学分析、蛍光浸透探傷による表面欠陥の検出、X 線透視による内部欠陥検出、また金属組織の観察に供した。なお、蛍光 X 線分析は Al, V, Fe について作成した検量線を用いて、化学分析はチタニウム・ジルコニウム協会の推奨する方法により、また、欠陥検出は JIS 記載の溶接部欠陥検出方法を参考にして行った。

精密鑄造品の表面硬化現象は、鑄造品の縦断面のマイクロビッカース硬さのプロファイルを表面から 0.05~3 mm にわたって求めて評価した。

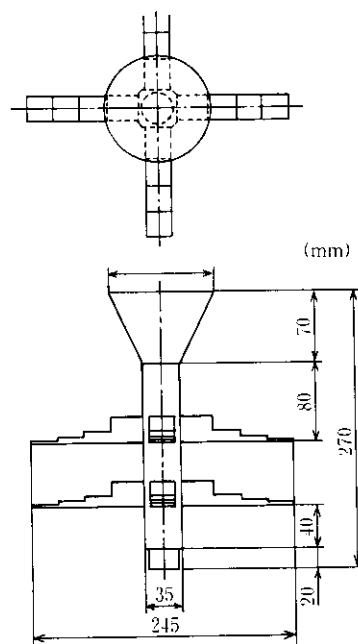


Fig. 5 Structure of castings used for determination of casting conditions

4.2 精密鑄造用鑄型の造型

鑄型はいわゆるロストワックス法により造型した。チタン合金用鑄型で最も重要なのは、鑄型に流入する溶融チタン合金と接触する鑄型キャビティ面を形成するフェースコート素材である。これに用いられる耐火材料はチタン合金溶湯としばしば激しく反応し、精密鑄造品の表面に、硬くかつ脆い酸素富化層を形成し、極端な場合には割れに至ることが知られており、耐火材料やバインダーの選定がキーポイントとなる。

本試験では、耐火材料として安定化ジルコニアあるいは新しく開発した希土類酸化物を用い、鑄造後の耐火材の変質程度ならびに鑄造品の表面性状を比較した。なお、バックアップ材料としてはジルコンならびにムライト系耐火材を用いた。

造型は、(1) 所定温度・湿度下での耐火物スラリー中への浸漬、粗い耐火物粒の散布と乾燥を繰り返す、(2) オートクレーブ中での脱ワックス、(3) 高温での残留ワックスの除去と焼成、(4) 鑄

造直前までの約 150°C の保温の工程を経て進めた。

4.3 精密鑄造品内の合金元素の濃度分布

1 個の鑄型に鑄造した 8 個の階段状試験片を切断し、Al と V の分析を行った結果を Fig. 6 に示す。Al、V とも ±0.07% 程度の濃度変動が認められた。溶解末期の Al 添加を行わない場合の濃度変動は ±0.01% にとどまっておらず、濃度調整用に添加した Al の混合が必ずしも十分ではないことが判明した。なお、±0.07% の濃度変動は Ti-6%Al-4%V 合金の ASTM スペックの範囲内に十分入っており、ミクロ組織や機械的性質の変動がこれに伴わなければ問題はならない。

4.4 精密鑄造品の表面欠陥と寸法精度

チタン合金精密鑄造品で第一に問題となるのは、チタン合金溶湯と鑄型材料の反応によって形成される表面硬化層 (α ケース) や硬化の著しい場合に観察される微細な表面割れである。

Fig. 7 に示すように、表面硬化現象は耐火材料の種類と鑄造品の厚みに依存し、新開発の鑄型材の場合、鑄造品中心部のマイクロビッカース硬度に対し表層直下のそれは 30 程度増加するにすぎないが、ジルコニアを用いた場合には最高硬度 Hv 500 にも及ぶ異常な表層硬化と、Photo 1 に示すような微細表面割れがしばしば観察されている。

鑄造品表層のミクロ組織を 2 種の鑄型材料を用いた場合について比較すると、α ケースと呼ばれ、粗大 α 粒が発達した反応層の存在範囲が、Fig. 7 に示す硬化層厚みに対応していることがわかる。

また、表面硬化の程度は、鑄造品の厚みが増すほど顕著になっており、凝固点直下における鑄造品表面の冷却過程にも依存することが推測され、別報<sup>15)</sup>において表層硬化機構につき詳細に検討する。

このような耐火材料とチタン合金の反応は鑄型側でも明瞭に認められ、安定化ジルコニアをフェースコートとして用いた場合には、フェースコート層の黒変が起こる。

精密鑄造品の寸法精度は、Fig. 8 に示す拘束収縮部、自由収縮部を有する試験片の形状を測定して評価した。その結果、拘束部の長さ 40 mm の部位で ±0.7%、自由収縮部の長さ 50~60 mm の部位で ±0.6% の寸法精度を得 (Table 1)、直角部にも変形は認められなかった。

この精度は、鉄系ロストワックス精密鑄造品の一般公差と同等かより優れており、チタン合金の場合においても精密鑄造品と呼び

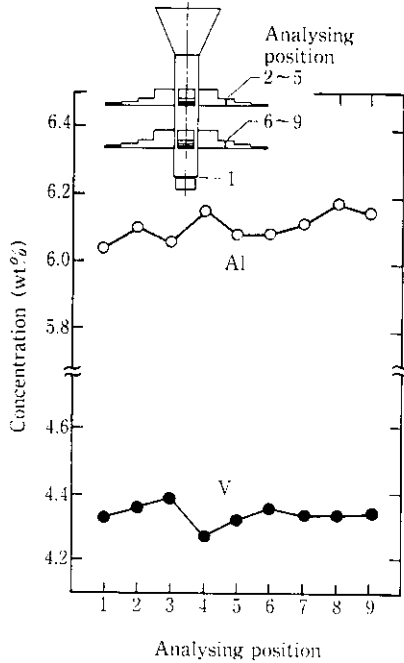


Fig. 6 Variation of Al and V in castings

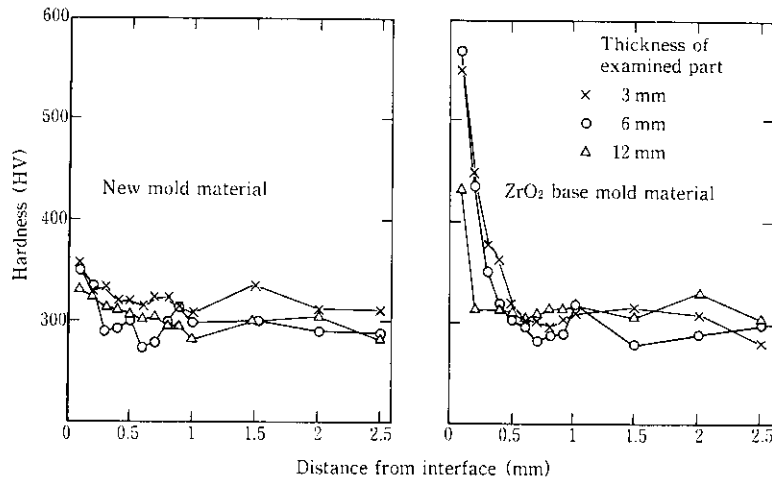


Fig. 7 Effect of face coating materials on the reaction between Ti alloy and mold materials estimated in terms of hardness profile

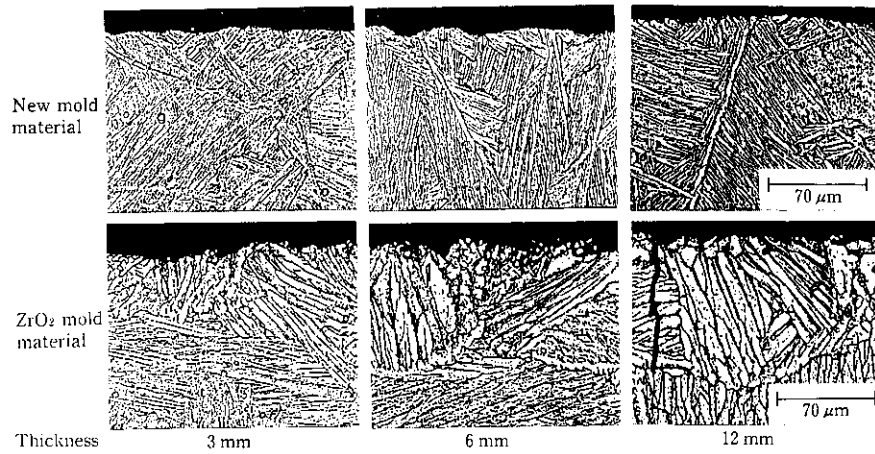


Photo 1 Effect of face coating mold materials on microstructures of casting surface region

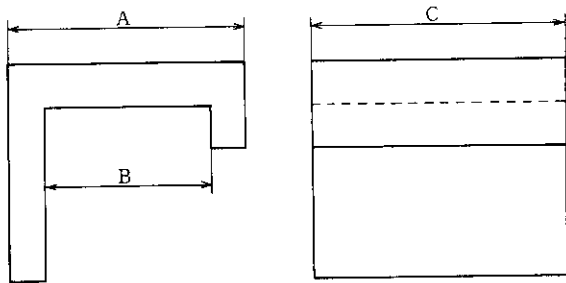


Fig. 8 Testpiece used for dimensional accuracy of castings

Table 1 Typical example of dimensional accuracy measured on castings given in Fig. 8

	A	B	C
Dimension of die (mm)	53.50	38.10	63.50
Dimension of castings <sup>a)</sup>			
$\bar{x}$ (mm)	52.11	37.66	61.88
$3\sigma$ (mm)	0.30	0.27	0.24
Allowance (%)	±0.6	±0.7	±0.4

<sup>a)</sup> n=13

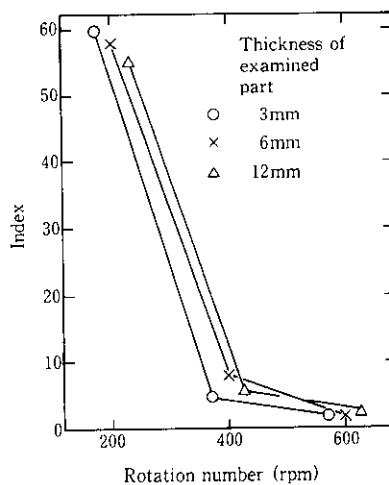
得る寸法精度を有する製品の製造が可能になった。

また、標準試験片のエッジ部分をワックスモデルどおりに再現する上で、遠心力の付与が効果的なことも判明した。なお、平坦部の表面粗さは9~12sであった。

#### 4.5 精密铸造品の内部欠陥

すでに述べたように、本試験では鑄型薄肉部への給湯を確実にするために遠心铸造を行っている。適正な遠心铸造条件を確定するため、注湯時の鑄型の回転数を200~600 rpmの範囲で変化させ、標準試験片内部の凝固欠陥をX線透視法により調べ、欠陥サイズを加味して求めた評点数と回転数との関係を求めた。Fig. 9に明らかに、内部欠陥は回転数400 rpm以上、遠心力換算で196 m/s<sup>2</sup>以上ではほぼ防止できることがわかった。

このような内部欠陥に対する遠心力の明瞭な効果は、一種の押し湯効果として理解される。すなわち、一般の重力铸造では固相率0.67以上でバルク液体の流動が停滞し、デンドライト樹間流動のみとなるとされている。しかし、遠心力場ではこのような限界固相率はかなり高固相率側に拡大し、低遠心力側に残融体があれば一種の押し湯作用が生じると考えられる。



Index of internal defects =  $\sum n_i \cdot P_i$   
 ( $n_i$  = Number of defects,  $P_i$  = Points)

Diameter of defects	$P_i$
> 1 mm	4
0.5 ~ 1 mm	2
< 0.5 mm	1

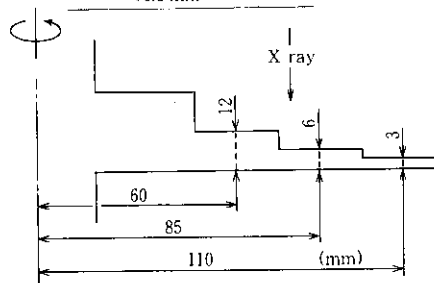
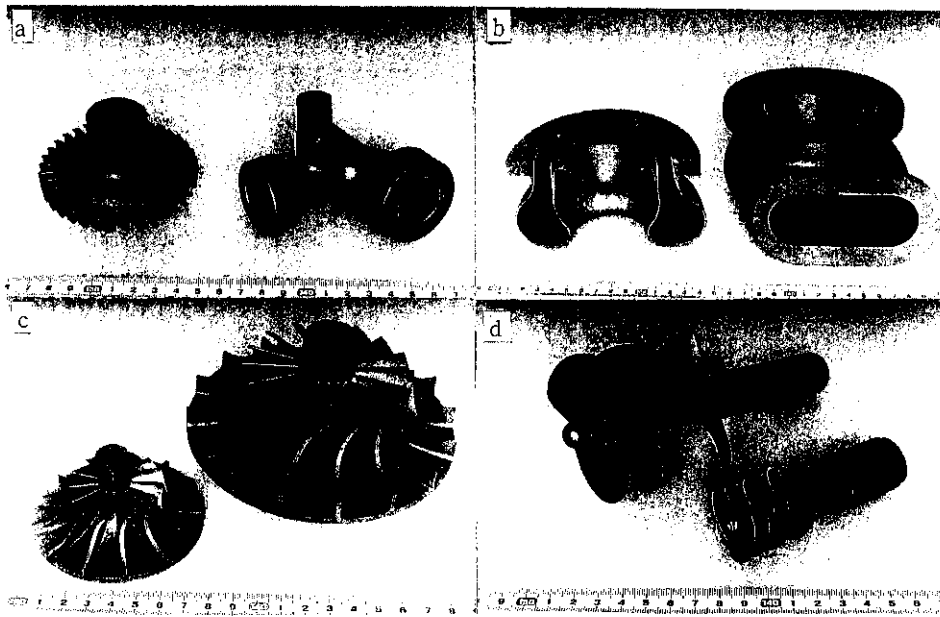


Fig. 9 Relation between index of internal defects and rotation number during centrifugal casting



a. Impeller and special valve    b. Special valve  
 c. Impeller    d. Inducer

Photo 2 Examples of Ti alloy cast parts

## 5 チタン合金精密鑄造品の試作

### 5.1 チタン合金精密鑄造品の試作例

試作例を Photo 2 および 3 に示す。Photo 2 の a は液体圧縮用インペラーとセンサー設置用配管部品、b は薄肉部を有する複雑形状部品の例であり、いずれの場合も中子は使用していない。Photo 2 の c はガス用インペラー、d はインデューサーである。また Photo 3 はドライバーヘッドである。いずれもサンドブラスト仕上げの状態であり、ケミカルミーリングは施していない。

これらの試作例中の最小肉厚は 0.8 mm、最大肉厚は 15 mm である。また、寸法精度はすでに述べた測定結果の範囲内にあり、複雑形状品の歪みも無視できる程度であった。

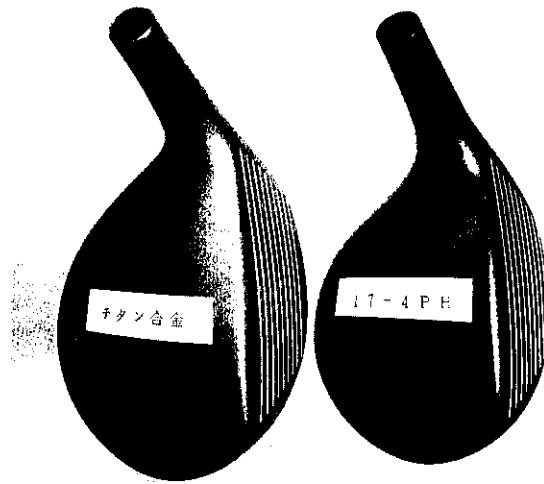


Photo 3 Example of golf club head of Ti alloy castpart (left)

## 6 考 察

### 6.1 Ti-6%Al-4%V 合金中の Al, V の活量

すでに述べたように、電子ビーム溶解中に、合金中の Al 濃度は急速に減少し、100 kW×5 min の溶解で約 3% まで半減する<sup>14)</sup>。溶解室壁に付着した蒸着物は、化学分析により、Ti 58%、Al 38%、V 1% であることがわかっており、溶解室内の蒸気成分は溶湯に比べて Al が富化していると考えられる。

合金中の成分  $i$  の蒸気圧  $p_i$  は純物質  $i$  の蒸気圧を  $p_i^0$  とし、 $\gamma_i$  を活量係数、 $N_i$  をモル分率として次式で与えられる。

$$p_i = p_i^0 \gamma_i N_i \quad \dots \dots \dots (1)$$

また、成分  $i$  の蒸発速度  $W_i$  は  $M_i$  を原子量、 $R$  をガス定数として、Langmuir の式

$$W_i = p_i (M_i / 2\pi RT)^{0.5} \quad \dots \dots \dots (2)$$

で表される。

Al および V の蒸発速度と溶媒 Ti のその比を取り、一次近似として Ti の活量係数を 1 と置けば、次式が導かれる。

$$\log(W_{Al}/W_{Ti}) = a(T) + \log \gamma_{Al} \quad \dots \dots \dots (3)$$

$$\log(W_V/W_{Ti}) = b(T) + \log \gamma_V \quad \dots \dots \dots (4)$$

ここで、 $a(T)$ 、 $b(T)$  は純物質の蒸気圧と温度  $T$  のみで決まる定数であり、2100 K において、それぞれ 1.61、および -2.06 である<sup>15)</sup>。そこで、前出の蒸着物の化学分析値を蒸気組成の平均値と考えれば、Al, V の活量係数として、それぞれ以下の値を得る。

$$\gamma_{Al} = 0.077, \gamma_V = 0.062$$

すなわち、熔融 Ti-6%Al-4%V 合金中の Al, V の活量は理想溶液から著しく負に偏っており、前出の活量係数は Mitchell らの値<sup>17)</sup> に近いことが明らかになった。

### 6.2 試作精密鑄造品の代表的マイクロ組織と機械的性質

板厚 1.3 mm の試作鑄造品のマイクロ組織を Photo 4 A に示す。ここで、粒界に初晶  $\alpha$  の析出が観察される旧  $\beta$  結晶粒の粒径は約 0.3 mm 程度である。

チタン合金における旧  $\beta$  粒径は冷却速度が大きいほど減少するこ

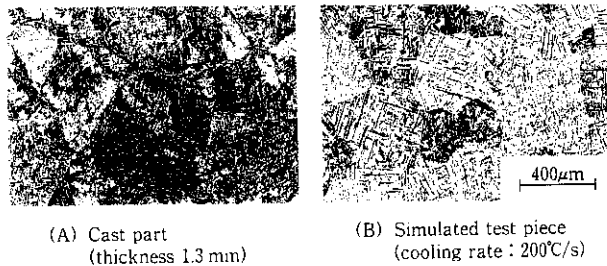


Photo 4 Comparison of microstructures between thin cast part and specimen rapidly cooled from 1350°C

とが一般に知られており、以下では、Ti-6%Al-4%V合金の鍛造材から切り出した試験片を溶体化後、铸造を想定した熱履歴を与えて急冷し、その組織を铸造材の組織と対比することにより、铸造時の冷却速度を推定した。

この試験にはフォーマスタ試験機を用い、最高加熱温度は1350°Cに設定した。

Photo 4 Bは200°C/sで冷却した試験片の旧β粒界を示したもので、その粒径は前述の铸造品のそれよりも小さく、したがって铸造時の冷却速度は200°C/s以上と推定される。これに対し、板厚10mmの铸造品の場合の旧β粒径は数mm以上となり、フォーマスタ試験機で0.4°C/sを与えた試験片よりも大きい。

したがって、チタン合金精密铸造品の铸造組織および冷却速度はその肉厚や形状により著しく変化すると推定され<sup>18)</sup>、とくに肉厚偏

差の大きい精密铸造品では铸造法案の詳細な検討に加えて、熱処理による組織制御が必要となる。

## 7 まとめ

電子ビーム溶解によりTi-6%Al-4%V合金を溶解、成分制御し、精密铸造するための要素技術を一連の試験により確立した。試験結果を以下に要約する。

- (1) Ti-6%Al-4%V合金中のAlの活量係数は0.077と著しく低い、純Alの蒸気圧が高いため溶解中のAlの蒸発は活発であり、溶解完了時には半減する。これを補償するため、溶解末期にAlを添加、均一混合する条件を見出した。
- (2) チタン合金浴湯と接する铸型材料として新しく希土類酸化物系耐火材を開発し、実際に铸造試験に供したところ、安定化ジルコニアを用いた場合に比し、表面硬化層の少ない铸造品が得られた。
- (3) 精密铸造品の内部欠陥を抑制するための遠心铸造条件を定め、薄肉部を有する複雑形状の精密铸造品を試作した。
- (4) チタン合金精密铸造品のマイクロ組織は肉厚、すなわち凝固後の冷却速度に依存し、これを均一化する熱処理法が必要なことを示唆した。

Photo 2に示すチタン合金精密铸造品は株式会社日本プレジジョンキャストングよりワックスパターンを御提供いただき試作したものである。記して謝意を表わす。

## 参考文献

- 1) M. J. Donachie, ed.: "Titanium, A Technical Guide", (1988), 108, [ASM International]
- 2) H. J. Heine: *Foundry Management & Technology*, March (1991), 43
- 3) T. Tanaka: Sixth World Conf. on Titanium, Société Française de Métallurgie, Cannes (France), June (1988), 120
- 4) H. Stephan, W. Dietrich, and H. Aichert: Proc. 4th Intern. Conf. Vac. Met., ISS-AIME, (1974), 306
- 5) R. A. Beall, R. W. Wood, and A. H. Roberson: *J. Metals*, July (1955), 801
- 6) R. C. Burk and S. J. Schwedt: American Inst. Aeronautics and Astronautics Inc. Report, No. 83-0951, (1983)
- 7) C. P. Mueller and J. F. Koon: Proc. 2nd Electron Beam Seminar, ed. R. Bakish, Reno Nevada (USA), (1972), [Bakish Materials Corp.]
- 8) U. Zwicker and J. Breme: 5th World Conf. on Titanium, (1984), 171
- 9) D. L. Squier: *Incast*, 3 (1990) 2, 10
- 10) 井口正二: チタニウム・ジルコニウム, 38 (1990), 95
- 11) 小川久幸: チタニウム・ジルコニウム, 38 (1990), 101
- 12) 脇田三郎: チタニウム・ジルコニウム, 38 (1990), 107
- 13) 鈴木脩二郎: チタニウム・ジルコニウム, 38 (1990), 111
- 14) S. Watakabe, K. Suzuki, and K. Nishikawa: *ISIJ International*, 32 (1992), 625
- 15) 戸田広朗, 大井健次, 寺嶋久栄: 材料とプロセス, 5 (1992), 763
- 16) O. Kubachevski and E. L. Evans: "Metallurgical Thermochemistry," (1987), [J. Willy & Sons]
- 17) A. Mitchell, H. Nakamura, and D. W. Tripp: Proc. Electron Beam Melting & Refining, ed. R. Bakish, Reno Nevada (USA), (1988), 55, [Bakish Materials Corp.]
- 18) 大井健次, 寺嶋久栄, 鈴木健一郎: 材料とプロセス, 4 (1991), 1749