

鑄造雰囲気の違いによるチタン鑄造体の機械的性質

大 川 成 剛 渡 辺 孝 一 金 谷 貢
中 野 周 二 宮 川 修 小 林 正 義*

Mechanical Properties of Titanium Casting Prepared in Different Atmospheres

Seigo OKAWA, Kouichi WATANABE, Mitsugu KANATANI,
Syuji NAKANO, Osamu MIYAKAWA and Masayoshi KOBAYASHI*

Keyword : Casting, Titanium, Mechanical property

Titanium castings were prepared in two atmospheres ; one was argon-arc melted and cast in the ambient atmosphere (AA) and the other was argon-arc melted and cast in the argon-replaced atmosphere (ARA). Tensile test and Vickers hardness measurement were conducted. The results were discussed in relation to the contents of oxygen and nitrogen absorbed by titanium during the melting and the casting procedures. While the tensile strength and the hardness of castings obtained in AA were higher than those of castings obtained in ARA, the elongation exhibited the reverse relation. The oxygen content was ranked from least to most : the ingot, the solidified and the cast. The oxygen content of the solidified and the cast obtained in ARA tended to be higher than that of castings obtained in AA. On the contrary, the nitrogen content of castings obtained in AA was 13 to 15 times higher than that of castings obtained in ARA. The results of this study indicate that the nitrogen content relates to the above-mentioned difference in mechanical properties of castings obtained in AA or ARA.

キーワード : 鑄造, チタン, 機械的性質

アルゴン吹き付け雰囲気と置換雰囲気との二つの雰囲気でチタン鑄造体を作製した。鑄造体の引張強さと破断伸び、および硬さを測定し、それらを鑄造体中のOとNの含有量と関連づけて検討した。アルゴン吹き付け雰囲気で得た鑄造体の引張強さと硬さは、置換雰囲気のそれより大きい、伸びは逆であった。Oの含有量は、インゴット、インゴットを溶解凝固させたもの、鑄造体の順に多かった。置換雰囲気中でインゴットを溶解凝固させたものと鑄造体のOの含有量は、アルゴン吹き付け雰囲気の場合より多い傾向にあった。これに対して、アルゴン吹き付け雰囲気で得た鑄造体のNの含有量は、置換雰囲気のその13~15倍であった。この結果から、上で述べたアルゴン吹き付け雰囲気と置換雰囲気における鑄造体の機械的性質の違いは、Nの含有量に関係することが示唆された。

原稿受付 1996年12月12日, 受理 1997年5月9日

新潟大学歯学部歯科理工学講座 (〒951 新潟市学校町通り二番町 5274)

*新潟大学分析センター EMX 室 (〒951 新潟市学校町通り二番町 5274)

Dental Materials and Technology, School of Dentistry, Niigata University (5274, Gakkocho-dori 2, Niigata 951)

*EMX Laboratory, Niigata University (5274, Gakkocho-dori 2, Niigata 951)

緒 言

従来の貴金属合金をはじめ多くの歯科用合金の鋳造では、合金成分の選択酸化や鋳造体への埋没材の焼付きはあっても、溶湯と埋没材との反応が小さく、鋳造体表面の性状がその機械的性質に大きく影響を与えることは少なかった。ところが、チタン鋳造では、鋳造体の表面性状、特に反応層が機械的性質に大きく影響し、反応層を除去するとしなないではその性質が異なることが明らかにされ^{1,2)}、チタンとの反応が小さい埋没材の開発や研究が活発に行われてきた。また、中野ら³⁾は排気容量の大きいロータリーポンプと拡散ポンプを用いて鋳造時の雰囲気調整することにより、チタンとの反応が大きい埋没材を使用しても伸びが大きい鋳造体が得られることを報告している。

すでに、ニッケルクロム合金では、溶解時の雰囲気により鋳造体中のOの含有量や機械的性質が変わることが報告されている^{4,5)}。また、チタンでは含有するOとNの量がその機械的性質に大きく影響を及ぼすことが知られており⁶⁾、おもにOの含有量によってその機械的性質を変えた各種のチタンがJISにも採用されている。これらの点から、チタン鋳造時の雰囲気がチタン鋳造体の機械的性質に大きく影響を与えると思われる。

本邦においてチタン鋳造が歯科に導入された当初は、アルゴンアーク溶解し、大気雰囲気に置かれた鋳型に鋳造する方法が採用されていたが、今日では不活性ガスに置換するか、真空中で溶解し鋳造する方法が一般的である。このような鋳造時の雰囲気によって、チタン鋳造体中のOとNの含有量がどれほど変わるのか、また機械的性質がどの程度異なるのかについてのデータはほとんどない。本研究は、鋳造時の雰囲気の違いが鋳造体の機械的性質に与える影響について検討し、これを鋳造体中のOとNの含有量の測定結果とあわせて考察した。

材料および方法

1. 試験片の作製

引張試験片用のワックスパターン¹⁾の形状・寸法とそれをクルシブルフォーマーに植立した様子を Fig. 1 に示す。ワックスパターンは直径 2 mm、長さ 40 mm のレディーキャストリングワックス (R 20, ジーシー) を用い、その両端から 10 mm の部分に直径 1 mm のレディーキャストリングワックス (R 10, ジーシー) をそれぞれ巻いた。このパターン 7 本をクルシブルフォーマーに植立し、チタン鋳造用のシリカーリン酸塩系埋没材 (チタベスト II, オハラ) にて埋没した。硬化後、メーカーのマニュアルに従い、鋳型を 1,200°C まで加熱した後、室温まで炉冷した。鋳造に

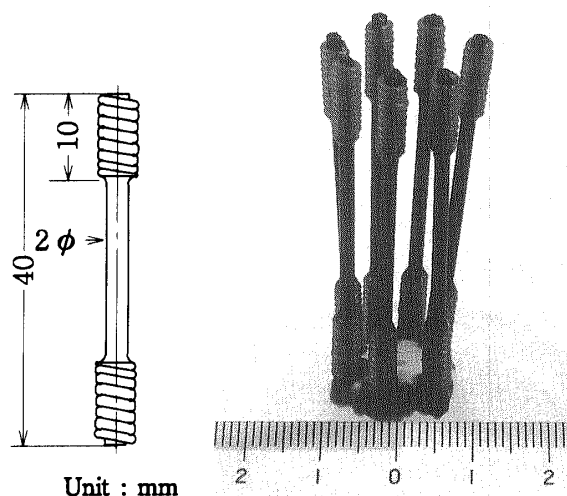


Fig. 1 A wax pattern for tensile test (left) and 7 patterns set on a crucible former (right)

はアルゴンアーク溶解方式の遠心鋳造機チタニウム VF (OAC-2000 F, オハラ) を用い、準備した鋳型に以下に述べる二通りの雰囲気²⁾でチタンを鋳造した。すなわち、アルゴンアーク溶解して大気雰囲気の鋳型に鋳造する方法 (以下、アルゴン吹き付け雰囲気と呼ぶ) と、アルゴン置換した雰囲気の鋳型に鋳造する方法 (以下、置換雰囲気と呼ぶ) である。溶解と置換には 99.99% のアルゴン (テイサン) を使用し、溶解時の流量は 15 l/min とした。また、アルゴンの置換操作は鋳造機のマニュアルに従い 1 回行った。鋳造機のパネ巻回数を 38 とし、40 g のチタンインゴット (デンタルチタニウム, オハラ) に 190~200 A の溶解電流を 70~80 s 通電し、溶解、鋳造し、約 180 s 後に鋳型を水中に投入して鋳造体を掘り出した。つぎに、アルミナ (アルミナサンド, オハラ) のサンドブラストにより焼付いた埋没材を除去した。

硬さ測定用試験片と鋳造体中の O と N の分析用試料を得るために、約 25×25×1.4 mm のワックスパターン 2 枚をチタベスト II にて埋没し、引張試験片の場合と同様に、二通りの雰囲気²⁾で鋳造した。

2. 引張試験

引張試験片は表層の反応層を除去するため、表面が金属色を呈するまで化学研磨液 (チタン化学研磨液・酸洗い液, オハラ) に浸漬した。この処理前後の試験片直径の測定によると表層の削除量はおよそ 100 μm であった。一般に、α ケースや表面硬化層の厚さは埋没材の種類、鋳造時の鋳型の温度、および鋳造体の体積によって変わるが¹⁾、本実験の場合は室温鋳型に鋳造しており、上述の処理で表面硬化層は除去されることが、後に示す硬さ分布からも確認された。

引張試験はインストロン型試験機 (IS-5000, 島津) を用い, 試験速度 0.5 mm/min で行い, 引張強さを求めた. 標点間距離は 10 mm とし, 試験終了後に破断した試験片をつきあわせ, 標点間を読み取り顕微鏡 (MS-14 R, FUSOH) で測定して伸びを求めた. 欠陥部分やチャック部で破断した試験片を除き, 試験片の中央付近で破断したものの 5 本についての平均を求めた.

3. 硬さ試験

硬さ試験片は引張試験片と同様に反応層を化学研磨により除去し, 中央で切断して樹脂包埋し, 切断面を SiC の耐水研磨紙にて研磨し, ベンガラ (丸本工業) で最終仕上げを行った.

硬さの測定にはマイクロビッカース硬さ試験機 (MVK-C, 明石) を用い, 測定荷重を 100 g とし, 荷重保持時間を 30 s とした. 研磨した試験片の端から 30 μm に圧痕を打ち, 以降 50 μm 間隔の圧痕をジグザグに打ち硬さの分布を求めた. それぞれの試験片で 3 回測定し, 平均を求めた.

4. チタン中の O と N の定量分析

試料は引張試験片と同様に, 表面が金属色を呈するまで化学研磨液に浸漬した後, 両面を SiC の耐水研磨紙で約 100 μm 研磨し, さらに化学研磨液に浸漬した後, 流水下で洗浄した. これから約 0.1 g 片を切出し, その中に含まれる O と N をそれぞれ不活性ガス融解赤外線吸収法と不活性ガス融解熱伝導度法により定量した. 試料の約 0.1 g は一辺約 2.8 mm の立方体に相当するから, この測定で得られたデータはチタンに固溶した O と N の量に近似できる. 少なくとも, マクロな鑄巢中のガスはこのデータに含まれないことは確かである.

さらに, 鑄型の種類が鑄造体中の O と N の含有量におよぼす影響を調べるために, マグネシア-アルミナ埋没材 (チタベスト CB, モリタ) を用いた場合についても, 同様に O と N の定量を行った. また, 比較のためにアルゴン吹き付け雰囲気と置換雰囲気でインゴットを溶解凝固させた試料 (以下, 凝固体と呼ぶ) についても, 同様に定量を行った.

なお, アルゴン吹き付け雰囲気で得た鑄造体の N の含有量が異常に大きい値を示したので, 2 種類の埋没材についてそれぞれの雰囲気中で再び試料を作製し, 確認のための追加測定を行った.

結果および考察

1. 引張強さと伸び

反応層を除去した鑄造体の引張強さと伸びを二通りの雰囲気の場合について比較して Fig. 2 に示す. アルゴン吹き付け雰囲気 (図中に AA と示す) で得た鑄造体を置換雰囲気 (図中に ARA と示す) でのそれ

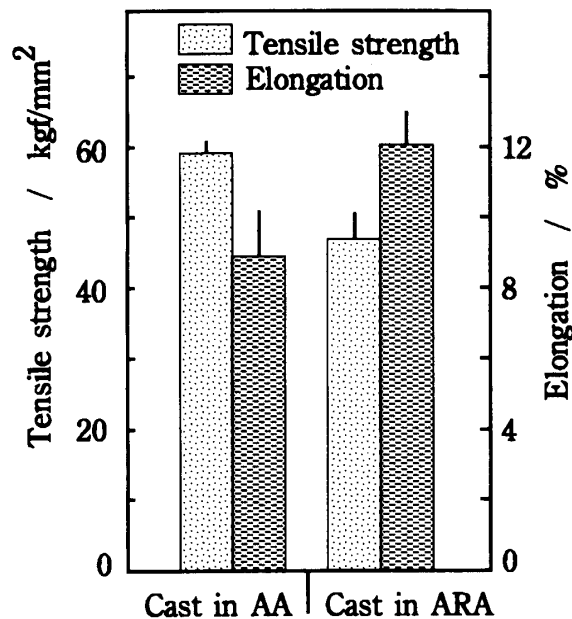


Fig. 2 Tensile strength and elongation of titanium castings obtained in two different atmospheres

One was argon-arc melted and cast in the ambient atmosphere (AA) and the other was melted and cast in the argon-replaced atmosphere (ARA). Prior to the test, the surface reaction zone of specimens was removed by pickling. The standard deviation is given by an error bar, $n=5$ castings.

と比べると, 引張強さは約 1.3 倍大きく, 伸びは反対に 30% ほど小さかった. このような違いは, チタン鑄造体の as-cast の場合と反応層を除去した場合にもみられた⁷⁾. しかし, ここでは, 二通りの雰囲気での鑄造体とも反応層を除去しているので, 雰囲気による機械的性質の違いは反応層によるものではない. また, 雰囲気が鑄造体の欠陥の生成に質的, 量的な影響をおよぼしたとしても, 欠陥によって引張強さが小さくなる場合は同時に伸びも小さくなるのが普通で, 雰囲気による機械的性質の違いを欠陥と関係づけるのは妥当でない.

2. 硬 さ

アルゴン吹き付け雰囲気と置換雰囲気で得た鑄造体について, 表面から内部への硬さ分布を比較して Fig. 3 に示す. これにより, いわゆる表面硬化層は除去されていることが分かる. インゴットの硬さは 147~171 Hv であり, アルゴン吹き付け雰囲気の場合の硬さは 195~256 Hv であるのに対して, 置換雰囲気でのそれは 168~211 Hv であった. 明らかに鑄造体の内部はアルゴン吹き付け雰囲気の方が硬く, 雰囲気の影響が顕著である. 硬さが大きいと引張強さも大きくなると言われているが⁸⁾, 今回得られた結果はこれ

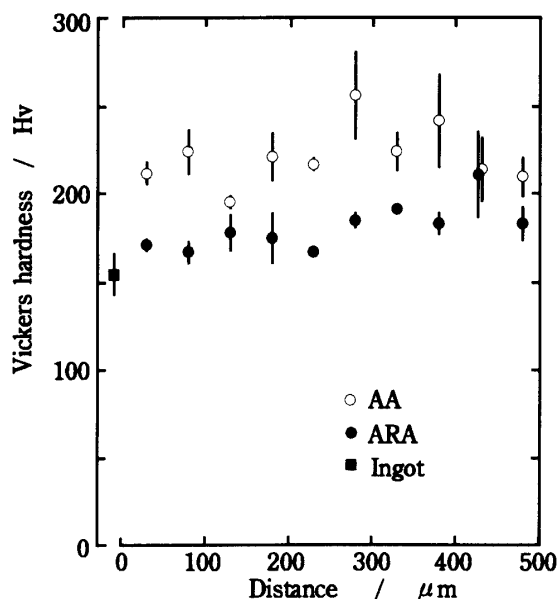


Fig. 3 Vickers hardness distribution from the surface to inner of titanium castings obtained in AA or ARA

AA and ARA mean the argon flowing in air and the argon-replaced atmosphere, respectively. Prior to the measurement, the surface reaction zone of specimens was removed by pickling. The standard deviation is given by an error bar, $n=3$ castings.

と矛盾しない。

チタンはOやNなどの含有量が増すとともに硬く、強く、脆くなることが知られ、加工材では、Oは約0.8 wt%で、またNは約0.5 wt%でそれぞれ伸びはほとんど零になる⁶⁾という。実際、Oなどの不純物が多いインゴットを用いると、鑄造体の伸びは小さくなり、引張強さは大きくなることを土居ら⁹⁾は示している。これらのことと今回得られた結果から、鑄造体の機械的性質の違いは鑄造体中の不純物、特にOやNの含有量の違いが関係していると思われる。

3. チタン中のOとNの含有量

インゴットとそれぞれの雰囲気を得た凝固体、およびシリカーリン酸塩系埋没材を用いてそれぞれの雰囲気を得た鑄造体とについて、OとNの定量分析の結果をFig. 4に示す。前述のように、鑄造体の場合は確認のために追加実験を行ったのでそれぞれのデータを黒丸で示し、平均値を棒グラフで示している。

二通りの雰囲気を得た凝固体はインゴットに比べると、Oは増加の傾向を示したが、いずれもKS-50の規格値¹⁰⁾である0.15 wt%より少なかった。アルゴン吹き付け雰囲気と置換雰囲気の場合を比べると、予想に反してOは置換雰囲気の方が多い傾向がみられた。一方、NはOに比べて量的に1桁少ないが、アルゴン

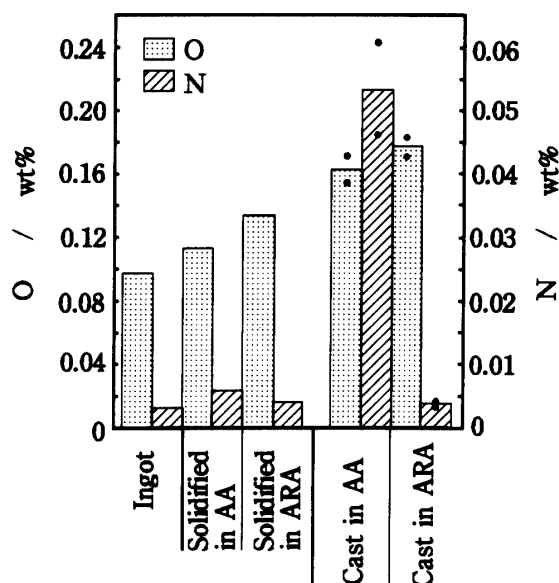


Fig. 4 Effect of the atmosphere on the contents of oxygen and nitrogen absorbed by titanium

AA and ARA mean the argon flowing in air and the argon-replaced atmosphere, respectively. Prior to the measurement, the surface reaction zone of specimens was removed by pickling. For the castings, two replicate experiments were performed for confirmation. Each data is plotted with a solid circle and the mean is represented by a bar.

吹き付け雰囲気を得た凝固体のそれはインゴットの約2倍に増加し、置換雰囲気でのものは若干増加する傾向にあった。いずれにしても、N量はKS-50の規格値¹⁰⁾の0.03 wt%よりかなり少なかった。

鑄造体中のOは、アルゴン吹き付け雰囲気の場合が0.154と0.172 wt%、置換雰囲気の場合が0.171と0.183 wt%で、いずれも凝固体に比べてかなり増加した。また、凝固体と同じく、置換雰囲気の方がアルゴン吹き付け雰囲気よりOは多い傾向がみられた。一方、Nはアルゴン吹き付け雰囲気の場合が0.0462と0.0618 wt%とKS-50の規格値を越え、凝固体に比べて1桁増加し、置換雰囲気の場合の13~15倍であった。

インゴットに比べて凝固体中にOが多い傾向がみられたが、これは溶解過程で溶湯がOを吸収したためと考えられる。また、凝固体に比べて鑄造体中のOが多いのは、溶湯が鑄型空洞内へ充滿する過程でさらにOを吸収したためと考えられる。つまり、アルゴン吹き付け雰囲気では、アルゴンアーク溶解の際にアルゴンがインゴットに吹き付けられるので、溶解過程ではOの溶湯への吸収は多少とも抑制されるが、鑄込み過程では溶湯が大気に直接さらされるので、Oの量は多く

なるはずである。

同じような雰囲気におけるニッケルクロム合金の鑄造体では、アルゴン吹き付け雰囲気の場合に比べて置換雰囲気の方が鑄造体中のOは少ないことが報告されている^{4,5)}。ところが、チタンの凝固体と鑄造体ではともに、アルゴン吹き付け雰囲気の場合に比べ置換雰囲気の方がOが多い傾向がみられた。

この理由を検討するため、置換雰囲気における酸素分圧を考えてみる。鑄造室内の真空度は鑄造機付属のデジタル圧力ゲージ (PG-200-102 VH, コパル電子) から求めると約5 mmHgであった。この減圧状態にアルゴンを填入し、チャンバー内を大気圧よりやや高めに保った状態を置換雰囲気とした。この状態での酸素分圧は少なく見積もっても1 mmHg程度である。チタンのO吸収に関しては、1気圧1,000°CのO中では酸化膜が生成するため吸収は非常に遅くなるが、1 mmHg以下の低圧では連続的で、温度が高いほど速くなる¹¹⁾とされている。この事実から、アルゴン吹き付け雰囲気では置換雰囲気と比べて酸素分圧が非常に高いので、チタン溶湯の表面には酸化膜が形成され、Oが吸収されにくくなる。一方、置換雰囲気では酸素分圧が低いので、Oは酸化膜の形成に消費されるよりも吸収されやすくなる。固体のチタンとOのこのような相互作用を、流れをとまなう溶湯にそのままあてはめるのは問題なしとはいえないが、この仮説によるならば、凝固体も鑄造体も、置換雰囲気の方がアルゴン吹き付け雰囲気よりOが多い傾向を定性的に説明できる。

これまでの議論では、Oの由来を雰囲気中のそれとして考察してきたが、このほかにチタン溶湯が埋没材成分を還元した際のO、または鑄型に吸着されたOも考えられる。Fig. 4に示した結果はチタンとの反応が大きいシリカーリン酸塩系埋没材を用いた場合であるから、鑄造体中のOは埋没材成分からのものが含まれている可能性もある。そこで、チタン溶湯と反応が小さいと言われている⁷⁾マグネシア-アルミナ埋没材を用いた場合のOも調べたが、シリカーリン酸塩系埋没材を用いた鑄造体の場合とほとんど同じであった。埋没材の成分由来のOや吸着されたOは、反応層の形成に寄与することはこれまでの研究で明らかであるが、それらが鑄造体内部のOの含有量にはほとんど影響しないことが示唆された。これにはチタン湯流れの特殊性が関係すると考えられる。つまり、溶湯が鑄型壁に接するとたちまち凝固して薄い層を形成し¹²⁾、固体となればOの拡散は非常に遅い¹³⁾ので、埋没材との反応に由来するOは鑄造体内部に持ち込まれにくい。局所的には、湯と湯が衝突する部位などで、湯が鑄造体内部へ入り込むことにより^{12,14)}、鑄造体内部のOの含有量が変わる可能性もある。しかし、全体としてみれば

埋没材の種類がOの含有量に及ぼす影響は少ないと考える。

次に、Nの由来を考える。Nはシリカーリン酸塩系埋没材に含まれるが、鑄型は1,200°Cに加熱されているので、そこから鑄造体中にNが供給されることは考えにくい。事実、マグネシア-アルミナ埋没材を用いて得られた鑄造体中のNは、シリカーリン酸塩系埋没材を用いて得られたそれとほとんど変わらなかった。したがって、Nの由来は溶解時または鑄造時の雰囲気中からである。Nもチタンとの親和力が大きい¹⁵⁾が、チタンへの吸収はOに比べて遅いため¹⁶⁾、量はOに比べてかなり少ない。アルゴン吹き付け雰囲気での溶解ではOが優先して吸収され、表面に形成した酸化膜がNの吸収を妨げるので、Nの含有量は二通りの雰囲気での大きな違いはない。一方、鑄込み過程では溶湯の流れとともに、新たな溶湯面がつぎつぎにあらわれ、結果として雰囲気にさらされる表面積が大きくなるため、アルゴン吹き付け雰囲気ではNの吸収が多くなると推定される。

加工材と鑄造体を比べると鑄造体の方が硬くて伸びが小さいことが知られているが¹⁷⁾、そのおもな原因はFig. 4にみられるように、インゴットと鑄造体のOの含有量の違いによると考えられる。一方、置換雰囲気とアルゴン吹き付け雰囲気で作られた鑄造体を比較すると (Figs. 2, 3)、前者はOの含有量が多い傾向であるにもかかわらず、引張強さと硬さが小さくて、伸びが大きかった。これはNの含有量の違いが主な原因と考えられる。Nの含有量が10倍を越える増加からすると、機械的性質の差は小さすぎるようにも見える。しかし、インゴットのNの含有量はOの含有量に比べて一桁小さかったことに留意すると、上記は定性的な説明として受け入れることができる。

すでに述べたように、チタン鑄造が歯科に導入された当初はアルゴン吹き付け雰囲気の鑄造であったから、置換雰囲気における鑄造が主流となった現在、鑄造体の強さと硬さの値は当初に比べておおよそ2~3割小さくなっていることがわかる。とかく、チタン床ではクラスプ等が変形しやすいと言われているが、上記の事実を考慮すると、大きな力の作用する補綴物を製作する際には、JISの第2種チタンより、第3種チタンを使用するのが適すと考える。

結 論

アルゴン吹き付け雰囲気と置換雰囲気で作ったチタン鑄造体の機械的性質を比較し、鑄造体中のOとNの含有量と関連づけて考察し、以下の結論を得た。

1. 置換雰囲気で作られた鑄造体に比べて、アルゴン吹き付け雰囲気でのそれは引張強さが大きく、伸びは小さかった。

2. アルゴン吹き付け雰囲気で得られた鑄造体の内部の硬さは、置換雰囲気で得られたそれより大きかった。

3. 溶解凝固させたもののOの含有量はインゴットに比べて多い傾向にあった。また、鑄造体中のOの含有量は溶解凝固のものに比べてかなり多かった。

4. 溶解凝固させたものと鑄造体中のOはアルゴン吹き付け雰囲気より置換雰囲気の方が多い傾向にあった。これは酸素分圧が大きい雰囲気だと、Oは主として酸化に消費されて吸収が抑制され、酸素分圧が小さいと酸化よりも吸収が優先するためと推測した。

5. Nの含有量はアルゴン吹き付け雰囲気で得た鑄造体の方が置換雰囲気のそれより13~15倍多かった。1.と2.に述べた雰囲気による鑄造体の機械的性質の違いはこのNの含有量の差に関係があると推測した。

謝 辞

鑄造体のガス分析にご協力していただいた(株)神戸製鋼所チタン技術部本田氏、(株)コベルコ科研分析室富永氏に厚く御礼申し上げます。また、文献等の整理にご協力していただきました本間ヒロ技官に御礼申し上げます。

本論文の要旨は第18回日本歯科理工学会学術講演会(1991年10月、岐阜)、および第2回国際歯科チタンシンポジウム(1992年1月、京都)において発表した。

文 献

- 1) O. Miyakawa, K. Watanabe, S. Okawa, S. Nakano, M. Kobayashi, et al : Layered Structure of Cast Titanium Surface, *Dent Mater J*, 8(2), 175-185, 1989
- 2) 大川成剛, 渡辺孝一, 宮川 修, 中野周二, 本間ヒロほか : 市販チタン用埋没材と鑄造体の表層に形成される反応

層および鑄造体の機械的性質, 歯産学誌, 6(6), 55-64, 1993

- 3) 中野 毅, 土居 寿, 小林郁夫, 米山隆之, 浜中人士 : チタン用鑄造機と鑄造体の力学的性質との関係, 第8回歯科チタン研究会講演抄録集, 36-37, 1995
- 4) 田島清司, 柿川 宏, 小園凱夫, 林 一郎 : Ni-Cr系合金鑄造体中の酸素, 歯材器, 3(3), 423-430, 1984
- 5) 田島清司, 柿川 宏, 小園凱夫, 林 一郎 : 歯科鑄造用Ni-Cr合金の機械的性質に及ぼす鑄造方法と合金組成の影響 第1報 クラウン・ブリッジ用Ni-Cr合金における鑄造方法の影響, 歯材器, 4(6), 614-623, 1985
- 6) 村上陽太郎, 亀井 清 : 非鉄金属材料学, 第13刷, 朝倉書店, 1991, 105-142
- 7) 大川成剛, 渡辺孝一, 宮川 修, 中野周二, 本間ヒロほか : チタン鑄造において新しくわかったこと一特に市販埋没材とチタン鑄造体表面の反応層について, 歯科技工, 21(7), 673-685, 1993
- 8) 吉沢武雄 : 硬さ試験法とその応用, 3版, 裳華房, 1977, 286-187
- 9) 土居 寿, 米山隆之, 小竹雅人, 奥野 攻, 浜中人士 : チタン鑄造体の機械的性質に及ぼす不純物の影響, 歯材器, 10(6), 844-849, 1991
- 10) 神戸製鋼カタログ : TITANIUM 神戸チタン, 神戸製鋼, 1989, 32
- 11) 飯高一郎, 長谷川正義 : 金属チタン チタン及びチタン合金, 日刊工業新聞社, 1955, 177
- 12) 渡辺孝一, 大川成剛, 宮川 修, 中野周二, 本間ヒロほか : チタン湯流れと鑄型成分による鑄造体汚染の関係, 歯材器, 11(4), 662-671, 1992
- 13) 中嶋英雄, 小岩昌宏 : チタンにおける拡散, 日本金属学会会報, 30(6), 526-535, 1991
- 14) 宮川 修, 渡辺孝一, 大川成剛, 中野周二, 塩川延洋ほか : 巻き込まれた埋没材との反応によってできるチタン鑄造体の内部欠陥, 歯材器, 10(3), 393-403, 1991
- 15) 飯高一郎, 長谷川正義 : 金属チタン チタン及びチタン合金, 日刊工業新聞社, 1955, 176
- 16) Matthew J. Donachie, Jr. : Titanium A Technical Guide, Second printing, ASM INTERNATIONAL, 1989, 69-70
- 17) Matthew J. Donachie, Jr. : Titanium A Technical Guide, Second printing, ASM INTERNATIONAL, 1989, 111-112