論説

Paper

水素化破砕法による Ti スクラップのリサイクルプロセス

保母 誠^{*1}, 芝田智樹^{*1}, 森 広司^{*2}

Recycling Process for Ti Scrap Using Hydriding Fracture Method

Makoto Hobo, Tomoki Shibata, and Hiroshi Mori

Synopsis

Titanium is now widely applied in the various fields. It has been problems recently that recycling of those Ti scrap is relatively difficult because of its toughness. Ti has strong affinity with hydrogen and titanium hydride is very brittle.

New recycling process for -Ti scrap using hydriding method has been developed. Hydrogenating scrap under 900-1000 K makes them very brittle and the scrap can be fractured easily. After fracturing and sizing scrap, hydrogen can be removed under 1000-1200 K of vacuum heat treatment.

This process can be applied for commercial use since the cost is relatively low and the scrap has as high quality as other Ti scrap.

1. 緒 言

Ti 合金はその軽くて強い性質から航空宇宙産業などで多く使われ、今後も需要の伸びが期待されている。生産量の増加につれて近年問題になっているのが、発生した Ti 合金スクラップの処理である。環境問題と製造コスト削減の観点からはスクラップのリサイクル率を上げたいが、鉄鋼のように大型塊をそのまま溶解する設備に乏しいため、一旦何らかの方法で細かく加工する工程が必要である。

Ti は水素と結びつき易く比較的簡単に水素化物を形成するため、水素吸蔵合金成分に多く用いられ、また水素化物の脆弱な性質を利用して Ti 粉末の製造法などが開発されている¹⁾。この性質をスクラップの破砕リサイクルに適用することを試みた。

Ti の水素吸収および脆化に関する報告は純 Ti に関するものや合金の場合は汎用性の高い Ti-6Al-4V に関するものがほとんどで、-Ti に関するものはほとんど見あたらない。そこで著者らは -Ti (Ti-22 mass% V-4 mass% Al) のスクラップを水素により破砕するリサイクルプロセスを開発する目的で、基礎的研究を推進し、その結果をもとに工業規模の実験を行ったので報告する。

2. Ti と H₂ の反応について

Ti と H₂ の反応は (1) 式 (固体 Ti 中への H の固溶) および (2) 式 (Ti 水素化物の生成) で表される。

ここで、(1) 式の自由エネルギー変化から

$$\Delta G_{(1)}^0 = -RT \ln K_{(1)} = -RT \ln \left(\frac{a_{\text{H}}}{P_{\text{H}_2}^{1/2}} \right) \quad (3)$$

であるから

$$a_{\text{H}} = P_{\text{H}_2}^{1/2} \exp \left[\frac{-\Delta G_{(1)}^0}{RT} \right] \quad (4)$$

よって Ti 中の H 活量 (H 濃度) は水素ガス圧力の平方根に比例する。また圧力一定の場合、温度を決めると H 濃度が決まる。この濃度を平衡水素濃度と呼ぶ。

(2) 式の場合

$$\Delta G_{(2)}^0 = -RT \ln K_{(2)} = -RT \ln \left(\frac{a_{\text{TiH}_2}}{a_{\text{Ti}} \cdot P_{\text{H}_2}} \right) \quad (5)$$

2000 年 10 月 24 日受付

* 1 大同特殊鋼㈱技術開発研究所 (Research & Development Lab., Daido Steel Co., Ltd.), * 2 大同特殊鋼㈱新分野開発センター (New Business Development Center, Daido Steel Co., Ltd.)

ここで Ti, TiH_2 が純物質とすると活量は 1 であるから

$$\ln P_{\text{H}_2} = \frac{\Delta G_{(2)}^0}{RT} \quad (6)$$

(6) 式の右辺は温度のみの関数であるため、温度が決まれば P_{H_2} (平衡水素圧力) は一義的に決まる。すなわち (2) 式の右への反応はある温度で平衡水素圧力以上でないと起らないと言える。また水素圧力一定 (例えば 1 気圧) では、平衡水素圧力が 1 気圧となる温度以下でないと (2) 式の反応は起らないと言い換えることができる。

本研究では、材料に水素を吸収させる方法 (プロセス) と吸収させた結果どうなるかという両面を明らかにする必要があるが、それ以前に上記の式で表されるような基礎的データが必要である。すなわち (1) 式の温度と平衡水素濃度の関係および (2) 式の水素化物生成温度である。

3. 基礎実験

3.1 実験方法

実験に使用した装置を Fig.1 に示す。サンプルは実際のスクラップ (圧延後のクロップ) から $20 \times 20 \times 10$ の大きさに切り出して使用した。材質は Ti-22 mass% V-4 mass% Al (以下 DAT51), Ti-6 mass% Al-4 mass% V (同 DAT5), Ti-6 mass% Al-7 mass% Nb (同 DAT67) の 3 種類を選択した。

Fig. 1. Experimental apparatus.

手順は、炉内にサンプルを所定の位置にセットし、Ar で十分置換後、水素に切替え 500 K/h で昇温し、所定の温度で所定時間保持する。水素ガスの流量はあらかじめ流量を変化させた実験を行い 4000 ml/min に設定した。また平衡時間についてもあらかじめ 773-973 K で保持時間を変化させ水素濃度を調べ、その結果をもとに決定した。所定時

間経過後下部の水槽にサンプルを落下させ急冷する。一部は急冷せず、そのまま冷却したものもある。

冷却したサンプルは処理前後の重量変化を 1 mg の精度で秤量し、水素分析に回した。また一部はミクロ観察や X 線回折も行った。

3.2 結果

3.2.1 温度と平衡水素の関係

Fig.2 に結果を示す。熱力学的に予想されるとおり、水素圧力一定 (0.1 MPa) では平衡水素濃度は低温ほど高くなるのが分かる。同一温度で材質間で濃度を比較すると、 Ti^{21} が最も高く、DAT51 が最も低くなっている。

Fig. 2. Equilibrated hydrogen content.

3.2.2 水素濃度とサンプルの破砕

急冷後のサンプルの目視観察から、サンプルの外観の様子を整理すると Table 1 のようになる。

Table 1. Hydrogenation temp. and cracks of samples.

Grade	773 K	823 K	873 K	923 K	973 K	>1023 K
DAT51	C	C	C	C	N	
DAT67		C	C	N	N	N
DAT5		C		N*		

(C : sample cracked or broken, N : no crack, * : different furnace)

Table 1 と Fig.2 より、DAT51 が最も低水素濃度 (1.1 mass%) でひび割れを起こすことが分かる。DAT67 の 923 K 処理では水素濃度は 1.5 mass% だったのにも関わらずひび割れは見られず、873 K 以下 ($H > 1.5$ mass%) でひび割れが見られた。DAT5 でも同様に 923 K では水素濃度は DAT51 より高いがひび割れは見られなかった。

3.2.3 水素雰囲気下冷却中の挙動

923 K から 3 K/min で冷却した結果を Fig.3 に示す。600 K 付近で温度の停滞部が表れており、この温度で水素化物

が生成しているものと考えられる。

Fig. 3. Temperature change of sample.

次に水素中での冷却中の挙動を調査した。923 K で 1 時間水素を吸収させた後に一定の冷却速度で冷却し、一定間隔毎に水冷して状態を観察した。その結果を Fig.4 に示す。

Fig. 4. Behavior of hydrogen content during cooling.

図から冷却中にも水素の吸収が進行していることが確認できる。今回の冷却速度では冷却中の水素濃度はその温度での平衡濃度に近くなっていた。またサンプルの外観をみると水素濃度の上昇に伴ってひび割れが大きくなり、破砕が進行していることも確認できた。さらに X 線回折の結果からは冷却中の発熱温度（600 K 付近）までは単相であることも確認できた。

3.3 水素吸収による破壊と組織の関係

3.2.3 で簡単に述べたが、DAT51 の水素濃度と相の関係は mass% H = 約 2.0 を境にしてそれ以下では単相、それ以上では水素化物が生成する。X 線回折の回折パターンを Fig.5 に示す。H=1.8 mass% までは単相であり、H=2.7 mass% では全て水素化物 (TiH₂) になっている。これらの回折パターンから結晶の格子定数を求めると水素濃度を

パラメータとして Fig.6 のように整理できる。bcc 構造の

単相領域では水素濃度の上昇とともに格子定数は増加している。図中に Hagi ら³⁾ が求めた TiV_{0.19} のデータも併記した、V の量や合金成分 (DAT51 は Al も含む) が違うため格子定数の値は若干違うが傾きはほぼ同様であり、水素の影響としては同様の傾向を示していることがわかる。例えば mass% H=1.2 (923 K の実験データ) では水素無しの状態に比べ 0.006 nm 格子定数が増加していることになる。率にすれば 2% 程度である。

Fig. 5. X-ray diffraction pattern.

Fig. 6. Hydrogen content and lattice constant.

一方 fcc 型構造 (金属原子が fcc でその中の四面体位置に水素が配置) の水素化物 (TiH₂) の場合は実験で得られた水素濃度の範囲では格子定数は一定値を示し、その値は 0.435 nm 程度である。Hagi らの場合と比較すると 0.005 nm ほど小さい。以上のように、水素吸収に伴い、相の格子定数は増加し、水素化物の生成により変態を起こすこと

がわかる．文献⁴⁾によると， TiH_2 は非常に脆く，密度は15%程度金属Tiよりも小さい．すなわち，水素化物の生成により体積膨張を伴い，析出物自体非常に脆いため，破碎が進むものと考えられる．

3.4 基礎実験まとめ

DAT51 および DAT67 の水素吸収挙動を調査し，温度と平衡水素の関係性を明らかにした．平衡水素濃度は低温ほど高くなる．

DAT51 の水素雰囲気中での冷却中の挙動調査し，冷却中にも水素の吸収が進行することがわかった．また，水素化物は600 K付近で生成し，そのときの水素濃度は2 mass%以上であることも判明した．

本基礎実験より，DAT51 の水素による破碎方法に関する知見を得ることができた．具体的には900 K以上の高温で水素を吸収させた後600 K付近の低温で水素化物を生成させて破碎するというプロセスが適応可能と考えられる．

4. 量産プロセスの開発

4.1 実験設備

基礎実験により DAT51 の水素吸収および破碎の挙動が明らかになり，実際のスクラップでの適用の可能性が高まった．そこで実際のスクラップ (Max 50 kg/個) の処理ができる炉を新設し，最適なプロセスの開発及び他の材質への拡大を目指した．

新設した Ti 破碎炉は，バッチ式の真空熱処理炉と同タイプの炉で，水素加圧処理できる仕様となっている．Table 2 に炉の仕様を示す．

Table 2. Specifications of the furnace.

Max weight of a load	100 kg
Operation temp.	<1000
Heater	Mo
Gas	H_2 or Ar
Pressure	0.013 - 280 k Pa

4.2 実験方法

サンプルは実際のスクラップを使用した．形状・大きさは種々あるが，初期の確性実験には主に圧延工程で発生したクロップ屑 (45 × 85，一個当たり 3 kg 程度) を使用した．分塊圧延クロップには断面が 200 × 200 のものと 140 × 375 のものが混在している．また一部は鍛造で薄くのばしたのもを使用した．材質は基礎実験と同様に -Ti の DAT51 である．

水素化実験には SUS304 製の角形容器 (350 × 250 ×

500) を使用した．脱水素実験では後述するように最終的には SUS 製の容器 (壁はネット) を 2 段にして使用した．

実験はサンプルの出し入れ以外，炉は全て自動運転で，温度，ガス流量，ガス種，ガス圧力をあらかじめプログラムで設定する．

温度は，雰囲気 (制御用) の他，サンプル測定用に 5 本の K 熱電対を熱電対用ポートから挿入し，必要に応じてサンプルの測温を実施した．また，温度とともに，圧力，真空度，流量のデータもデータロガーでパソコンに取込み解析に使用した．

4.3 実験結果

4.3.1 加圧処理の効果

これまでの実験はいずれも水素 0.1 MPa で行ってきた．今回の新設炉では吸収水素量の増大と反応の促進を期待して 0.28 MPa までの加圧仕様となっており，その効果および 0.1 MPa との違いについて調査した．Fig.7 は 0.1 MPa と 0.28 MPa とで 923 K からの水素中での冷却時の水素化物生成温度の違いを示したものである．図から 0.28 MPa では 700-750 K の範囲に水素化反応に伴う発熱が現れ，0.1 MPa に比べて水素化温度が 100-150 K 高くなっていることが分かる．処理後のサンプルはいずれの場合も表層および端部から破碎が進行しており，水素吸収量については水素化破碎後で比較すると，いずれも 3% 程度で差は見られなかった．

Fig. 7. Influence of pressure on hydriding temp.

4.3.2 処理温度と破碎形状

基礎実験の結果から，処理温度パターンは高温 (約 900 K) での水素吸収とそれより低温での水素化物生成を組み合わせるのが妥当だと考えた．溶解原料として再利用する場合を考慮すると，原料はなるべく塊状に破碎し，粉状になる割合を極力減らすことが望ましい．処理中にまず塊

状に割れ、徐々に粉化していくとすると、最適形状が得られる時間で処理をストップするなどの制御が必要になる。そこで、まずサンプルが水素処理の過程でどのように破壊していくのか実際に観察することにした。炉の裏側に炉内中心部を向いた覗き窓が2対あり片方から光を当て、もう片方からサンプルを観察した。観察時のサンプルの温度履歴を Fig.8 に、その観察結果を下にまとめる。(番号は図中の番号に対応)

Fig. 8. Temperature change of the sample for the direct observation test.

あまり変化ないが、小さなひびが見える(始めから存在したひびかどうか不明)

ひびの広がりが見え(水素の吸収盛ん)、微少片飛び交う(見えない箇所での破壊進行)

割れ進行し、サンプル破壊。破壊は表層から進行

表層崩れ落ちる(終了時の大きなガスの動きによるものと推定)

以上の結果から破砕は、700-800 K の間の発熱反応(水素化反応)時に表層から進行することが分かる。のような急激な発熱を示す箇所では激しく反応が進行し、表層側からの破砕が急激に進行する。つまり一旦表層から水素化反応が開始すると、生成した水素化物が表層から剥げるよ

うに割れ落ち、内部の非汚染面を露出するため、更に激しい水素化反応が続くものと推定できる。観察によるとサンプルの元からある表層は大まかに崩れるように割れ、塊状のまま留まるが、新たに露出した金属面では、激しく表層から飛び散るように割れ、細くなる傾向にある。この結果から、前述したような塊状の破砕を目指すには、急激な水素化反応は起こさないようにするという方向性が考えられる。水素化は 700-750 K 付近で急激に起るが、その反応は発熱反応であるため、雰囲気はそれより低く、発生した熱を奪うような状態で進行が急になると考えられる。そこで、反応を緩やかにするため、水素化時の雰囲気温度を水素化温度直上(773 K)として同様の実験を試みた。

ここでは水素化温度を前表の結果を左側にして、773 K 処理と破砕形状を比較した (Fig.9)。

図中の温度履歴から 573 K で保持した方は激しく発熱していることがわかる。一方 773 K の方はそのような現象は見られずほぼ一定温度で推移している。外観は 573 K の方は表層から粉状に破砕が進行しており、このまま保持を続ければ全体が粉状になって行くことが予想される。773 K の方はサンプル全体が大まかに割れており、脆さも 573 K ほどはない。X 線回折の結果をみると前者では水素化物になっており、後者は多少水素化物は見られるものの、ほとんどは 相のままである。

以上の結果から、低温で保持し水素化反応を激しく行わせると、サンプルは脆い水素化物により粉化する傾向が見られ、水素化温度付近(773 K)で保持すれば のまま水素の吸収が進み、粗い塊状に破砕することが確認できた。

今回の結果から 773 K での破砕様式が望ましいと結論づ

Fig. 9. Comparison of the fracture forms.

けられる。

4.3.3 大物スクラップの水素化破砕

(1) 処理時間の検討

これまでの小さいサンプルでの結果から塊状に破砕するための温度条件が確定した。ここから実際のプロセスで使用する最大サイズの分塊クロップ(約 50 kg/個)の処理条件についての開発を試みた。始めに処理時間についての検討を行った。材料の厚み換算で設定した Table 3 の条件での実験を試みた。

Table 3. Experimental conditions for the first large scrap.

Items	Conditions
Samples	• DAT51 bloom crop (200 × 200, 53 kg)
Heat pattern	• 923 K, 8 hrs + 773 K, 8 hrs
Atmosphere	• H ₂ 280 kPa
H ₂ flow rate	• 60 l/min.

取出し後の外観は、はじめ端部のみの破砕に見えたが、全体が非常に脆くなっており、取出し作業中に全体が破砕した。破砕の形状は塊状で手でも破壊が可能であった。処理前後の重量増加率は 2.7% で、破砕後のサンプルの水素濃度は 2.3-3 mass% (N=3) であった。

(2) 水素ガス使用量の削減

本プロセスでは大量の水素ガスを使用するため、実際の生産プロセスへの移行には水素ガスのコストをできるだけ低くする必要がある。

水素ガス使用量を削減する(歩留を向上する)ためには、下記の2通りの方法が考えられる。

通気流量を下げる

密閉処理時間を増やす

は流量をサンプルの吸収速度と同等にすることで実現できる。また、は減った量のみ水素を追加するので、流量に関わらず歩留を向上できるメリットがある。ただし、

については処理開始から密閉状態では反応が進みにくいことがこれまでの実験から分かっており、実際には、との

の組み合わせで最適な方法を探すことになる。そこでまず、を実現するため、サンプルの水素吸収速度を調査した。実験は通気と密閉の時間比率を変え、密閉時の水素ガス積算流量(使用量)から吸収速度を求めた。実験水準を Table 4 にまとめる。

Table 4. Experimental conditions for the estimation of hydrogen consumption.

Runs	TP size [mm]	Weight [kg]	Flow rate [ml/min]	923 K		773 K	
				flowing	closed	flowing	closed
Test A	200 × 200	53.3	60	8h	0h	7.75h	0h
Test B	200 × 200	52.0	60	8	1	4.75	3
Test C	140 × 375	45.0	50	6	2	3	4.75
Test D	140 × 375	31.7	45	5	2	0	7.75

流量の推移を Fig.10 に示す。図より直線(曲線)の傾きはいずれも密閉部分では通気部分より小さくなっていることが分かる。これら密閉部分の曲線を直線と仮定した場合の傾きはサンプルの水素吸収速度と見なすことができる。Fig.11 は Fig.10 を 1 分当たりの水素ガス使用量に置き換えて表した図である。図の黒丸は通気部分を白丸は密閉部分を表す。

Fig. 10. Comparison of hydrogen absorption.

Fig. 11. Comparison of hydrogen consumption rate.

上記以外にも、同様のテストを繰り返し、吸収速度の平均値を求めると以下ようになった。

923 K 保持中の水素吸収速度 0.22 l/min · kg (n=6)

773 K 保持中の水素吸収速度 0.28 l/min · kg (n=7)

以上ようになった。吸収速度は 923 K よりも低温の 773 K の方が大きいことが分かる。

また, Fig.10 から分かるように, 通気時間は水準 D が最も短くなっているものの, 密閉時の吸収は盛んに起っている. このことから, 通気処理は 923 K 保持の初期のみでよく, 残りは全て密閉で行える目処がついた.

4.3.4 脱水素処理

(1) 脱水素処理温度の決定

熱力学的には検討を試みると, 1 章の (1) 式の左向きの反応が固体からの脱水素反応と考えられる.

$$\underline{H}(\text{inTi}) = \frac{1}{2} H_2(g) \quad (7)$$

この式の自由エネルギー変化は以下のように与えられている).

$$\Delta G_{(7)}^0 = -RT \ln K = -RT \ln \left(\frac{P_{H_2}^{1/2}}{a_H} \right) = 67400 - 61.6T \text{ (J/mol)} \quad (8)$$

$$a_H = P_{H_2}^{1/2} \exp \left(\frac{\Delta G_{(7)}^0}{RT} \right) = P_{H_2}^{1/2} \exp \left(\frac{8170}{T} - 7.41 \right) \quad (9)$$

従って, 水素濃度を下げる (a_H を下げる) には, P_{H_2} (水素分圧) を下げ, 温度 T を上げるのが有効と分かる. この式で $a_H = \text{mass\% H}$ と仮定し, 脱水素後の必要な水素濃度レベルを 20 ppm とすると, 必要な処理温度は 1189 K と計算できる.

以上の検討結果からまず, 脱水素温度は Table 5 のように 1073 K および 1173 K でテストをし両者の品質, コストを比較した.

Table 5. Comparison between 1073 K and 1173 K for the dehydrogenating temp.

	Test D1	Test D2
Operation temp.	1073 K	1173 K
Sample weight	22 kg	22 kg
Operation time	4 h 30 min	3 h 40 min
H content after treatment	0.0042 mass %	0.0020 mass %
Power consumption	4.82 kWh/kg	4.86 kWh/kg

処理後の水素濃度を見ると, 予想どおり 1173 K の方が低くなっており, その値は計算値とほぼ同等の 20ppm であった. 1073 K の 42 ppm レベルでも使用には問題ないと思われる. また, 酸素, 窒素レベルは両者で差は認められず, いずれも低位であり, 通常のスクラップと同等であった. コスト, 能率の面では 1173 K では 1073 K に比較して処理時間は短縮できるが, 電力使用量は 1073 K と同等という結果であった. 処理コストが同等であれば, 能率の高

い 1173 K の方が実操業には有利である. 以上の結果から, 品質, コスト, 能率のいずれも満足な結果が得られた 1173 K を DAT51 の脱水素処理温度と決定した.

(2) 処理時間の短縮

処理重量を増加させ処理時間がどのように変化するか調べた. 結果を Fig.12 に示す. いずれの温度でも処理重量が増えると処理時間が長くなる傾向にあることが分かる. このなかで最も長時間となった実験の温度, 圧力推移を Fig.13 に示す. 図から, 温度の上昇とともに圧力が上がっていくことが読みとれる. また温度はサンプルベッドの表面よりも内部の方が低くこちらが律速になっている. 脱水素処理の効率(能率)を上げるためには前項で述べたように, 炉内圧 (P_{H_2}) を極力下げ, サンプルの温度を上げることで脱水素を促すという2つの方策が考えられる.

Fig. 12. Dehydrogenating weight and time.

Fig. 13. Change of temp. and pressure in dehydrogenating treatment.

脱水素反応は吸熱反応であるため, 内部へは温度が伝わりにくくサンプル層の厚みが増すほど処理時間は長くなっていく. そこで前述の を実現するためサンプルの置き方を 2 段 (Fig.14 凡例の添字 -2Ly), 4 段 (同 -4Ly) と

増やし、また熱伝達を稼ぐために初期に水素を導入（同-H）することやってみた。またの炉内圧の低減は、真空ポンプの能力をなるべく損なわないよう、急激な復圧を押さえる目的で、加熱速度を抑えた実験（同-S）も行った。結果をまとめて Fig.14 に示す。同一の処理量で比較すると2段置きは、1段置き（同-1Ly）の1/3程度の処理時間で脱水素が終了し、効果が多大であることがわかった。2段と4段を比較すると差は見られなかった。これは4段置きでは、炉の縦方向の寸法制約から、1段ずつの距離が近づいてしまい、段の間に隙間が十分得られないことによるものと考えられる。初期の水素導入は処理時間がいずれも短くなっており、効果がある。スロー加熱はさほど効果は見られなかった。

Fig. 14. Influence of placing on treatment time.

4.3.5 コスト

水素化処理コストを Fig.15 に示す。水素化処理は3-4に記した改善により水素ガス原単位が向上し、全体のコストを低減することができた。

水素化処理と脱水素処理のコストを合わせたプロセス全体のコストを配合費や他の方法による加工切断処理費と比較すると Fig.16 のようになる。本プロセスによるコストは鍛造・切断加工による処理と比較して十分メリットが得られる。

5. 結 言

(1) -Ti の Ti-22mass% V-4mass% Al の水素吸収と破砕に関する基礎研究を行い、以下のような結論を得た。

1) 1.1mass% 以上の水素吸収により、サンプルはひび割れを起こし、2mass% 以上の吸収で水素化物を生成して破砕する。

Fig. 15. Hydrogen treatment cost and H₂ gas yield.

Fig. 16. Comparison of costs.

2) 水素化物の生成温度は 600 K 付近と 純 Ti よりも 350 K ほど低い。

(2) 上記基礎研究結果を基に、-Ti スクラップの水素化破砕試験を試み、品質・コスト的に十分量産に耐えうるプロセスを開発した。

(文 献)

- 1) 深澤英一、河野通晴: チタニウム・ジルコニウム 42 (1994) 249
- 2) M. Arita, K. Shimizu, and Y. Ichise: Met. Trans. A, 13A (1982) 1329
- 3) T. Hagi, Y. Sato, M. Yasuda, and K. Tanaka: Trans. JIM, 28 (1987) 198
- 4) 沼倉 宏: 日本金属学会報 31 (1992) 525
- 5) J. L. Murray: Phase Diagram of Binary Titanium Alloys, ASM, (1987) 123