電子ビーム照射による純チタンの 表面性状の変化に関する研究*

勝 田 智 宣** 宇 野 義 幸*** 村 上 浩 二†

Variation in Surface Integrity of Pure Titanium by Electron Beam Irradiation

Tomonori KATSUTA, Yoshiyuki UNO and Kouji MURAKAMI

Pure titanium and titanium based alloy are commonly used as material of medical implant parts because of their biocompatibility. Mirror surface is necessary for these implant parts. However, since most of these parts have complicated shapes, it requires the excellent skills and much time to obtain mirror surfaces.

A new method for improving surface roughness, in which the large-area electron beam is irradiated in a very short time has been proposed. In this system, the high-energy density electron beam can be irradiated to the large area of about $\phi 60\text{mm}$ at the same time. The surface roughness can be improved by the electron beam irradiation more efficiently than the conventional hand polishing. The effects of EB irradiation on the micro structure for pure titanium are experimentally investigated in this study.

The surface temperature of material went up to about 3273K by the EB irradiation. It was found that the crystal grains became small and plate after the EB irradiation. Moreover, it was confirmed that the structure of pure titanium which was originally the hcp(α -Ti), was partially transformed to the bcc(β -Ti) after the EB irradiation. However, it is possible to transform the bcc(β -Ti) to the hcp(α -Ti) by heat treatment.

Key words: large-area electron beam irradiation, surface finishing, pure titanium, micro structure

1. 結 言

医療用インプラント部品の素材には、生体適合性の観点から純チタンやチタン合金が多く用いられている¹⁾。これらのインプラント部品は血液に損傷を与えることなく、また血栓等を発生させないため、鏡面であることが必要とされる。しかしながら、これらの部品は多くの場合複雑な形状を有しているため、機械による研磨加工だけで要求される表面粗さに仕上げることは困難である。そのため最終的には人手による研磨作業が行われる。しかしながら、手作業による研磨加工は熟練した技術や非常に長い加工時間が必要であるといった問題がある。

一方、鏡面を得る新たな方法として、大面積電子ビーム装置を用いた電子ビーム照射が 1993 年に宇野らによって開発された²⁾。これは高密度の電子ビームを約 $\phi 60\text{mm}$ の領域に対して、一括で照射できる特徴を有する装置である。この装置は照射条件によって、従来の研磨加工と比較して非常に高能率で表面粗さを向上させることが可能であることに加えて、材料の耐食性を飛躍的に向上させられる等の特徴を有する。

その後、この大面積電子ビーム装置を用いた研究は岡田、宇野らによって多く行われ^{3)~5)}、チタン合金に対してもその有効性が見出されてきた⁶⁾。本報では、大面積電子ビーム照射が純チタンに与える影響について、特に金属の微細組織変化を中心として実験的検討を行った。

2. 純チタンについて

チタンは地殻中では酸化チタンとして存在する。そのため純チ

タンは、一般的に塩素化した後にクロール法と呼ばれるマグネシウムを用いた還元によって、スポンジチタンとして製造される。このスポンジチタンを溶解することによって、純チタンが得られる。ただしチタンは非常に活性であるため、溶解は真空、または不活性ガス中で行われる⁷⁾。

表 1 は、実験に用いた純チタン (TB JIS 2) の化学成分を示す。また表 2 は、その物性値を示す。チタン表面に形成される酸化チタンの不動態膜は強固であるため、耐食性に優れ、特に塩化物イオンに対して強いという特長がある。純チタンの熱伝導率は $17\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ であり、オーステナイト系ステンレス鋼とほぼ同レベルである。また熱膨張係数は 8.4×10^{-6} であり、オーステナイト系ステンレス鋼の約半分である。

純チタンは、遷移金属で低温では六方最密構造 (hcp) の α -Ti であるが、1158K で体心立方構造 (bcc) の β -Ti に同素変態し、融点は 1941K である。 α -Ti と β -Ti は結晶構造の違いから電気化学的な特性が変化することが考えられる。図 1 は、一般的な hcp 構造とミラー・ブラベー指数の例を示す。図に示すように、hcp 構造の単位胞に含まれる原子は 2 個である。また座標系として、底面上の 3 つの軸 a_1, a_2, a_3 とそれらに直交する c 軸を用いる。

Table 1 Chemical composition

N	C	H	Fe	O	Ti
0.03	0.08	0.01	0.15	0.15	Bal.

Table 2 Physical properties

Young's modulus (GPa)	Thermal conductivity ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	Coefficient of thermal expansion (K^{-1})
106	17	8.4×10^{-6} [0-100°C]

* 原稿受付 平成 20 年 6 月 11 日

** 正 会 員 岡山県工業技術センター (岡山市芳賀 5301)

*** 正 会 員 岡山大学大学院 (岡山市津島中 3-1-1)

† 岡山県工業技術センター

Fig.1 Hcp structure and Miller index

これら 4 軸を用いたミラー・ブラベー指数表示により、 $(2\bar{1}\bar{1}0)$ と $(\bar{1}2\bar{1}0)$ が等価であることは容易に判断できる⁸⁾。

3. 大面積電子ビーム照射装置

3.1 大面積電子ビームの発生メカニズム

図 2 は本研究で用いた大面積電子ビーム照射装置と大面積電子ビーム発生メカニズムを模式的に示す⁹⁾¹⁰⁾。電子ビームは通常真空状態で使用されるが、この装置においては、チャンバーを真空排気後、 10^{-2} Pa 程度の Ar ガスを導入しておく。はじめに、チャンバー外部に設けたソレノイドコイルによって磁場を発生させ、磁場の強度が最大となる瞬間にアノードにパルス電圧を印加する。チャンバー内の電子がアノードに向かい移動するが、同時にローレンツ力を受けるため電子は螺旋運動を行う。走行距離を伸ばした電子がチャンバー内の Ar 原子との衝突を繰り返すことによって、アノード付近にプラズマが発生する。そのプラズマ領域が最大となる瞬間にカソードにパルス電圧を印加すると、カソード付近に電気二重層が形成され電界強度が増加するために、陰極から電子が爆発的に放出される¹¹⁾。これら大量の電子は高い電界によって加速される。またアノードプラズマの存在は

Fig.2 Large-area electron beam irradiation equipment

電子ビームの寿命を長くする効果も有する。すなわち、一般に電子ビームは電子間のクーロン反発力により電子が散乱する傾向にあるが、アノードプラズマを通過することにより電子間のクーロン力が遮蔽され、電子ビームの直進性が向上する。さらにビームの照射を短パルス状とすることによって、材料の表層部のみを加熱することができるという利点も有する。

以上のメカニズムによって、ビームを絞ることなく金属材料表面を溶融するのに十分なエネルギー密度で電子ビーム照射が可能であり、本装置においては最大で $\phi 60\text{mm}$ の大面積電子ビームを得ることができる。

3.2 電子ビーム照射による試料温度

大面積電子ビーム装置から電子ビームが照射された際の試料温度を融点の異なる金属粉末を用いて、簡易的に計測を行った。用いた 6 種類の金属粉末は、いずれも $50\mu\text{m}$ 程度の粒径である。これらを実験に用いる純チタンの上に置き、電子ビームを照射する。電子ビーム照射後の金属粉末を観察し、その溶融状態を判別することによって、電子ビームが照射された際の試料温度を判定する。図 3 は用いた金属粉末の融点、ならびに照射前の二次電子像 (SEI)、照射後の二次電子像と反射電子像 (COMP)

	Nickel(1718K)	Chromium(2163K)	Boron(2573K)	Molybdenum(2883K)	Tungsten(3660K)
Before EB irradiation					
After EB irradiation					

Energy density $8.7\text{J}/\text{cm}^2$, Number of pulse 30shots

(Melting point)

 $200\mu\text{m}$

Fig.3 Metal powders with various elements

を示す。表面構造を反映した二次電子像に対し、反射電子像では原子番号の大きい元素は明るく表示される。用いた大面積電子ビーム装置の照射条件は照射エネルギー $8.7\text{J}/\text{cm}^2$ 、照射回数 30 回である。図中、ニッケル粉末の場合は電子ビーム照射後の二次電子像より、金属粉末は完全に溶解しているのがわかる。また反射電子像においてもチタンより原子番号の大きいニッケルは明るく広がっており、溶解したことは明らかである。融点が上がるにつれて各種金属粉末が原型をとどめるようになり、タングステンにおいては、反射電子像では明るく流れた出たような痕跡はあるものの、二次電子像では角部が丸まっている程度である。このことから照射エネルギー $8.7\text{J}/\text{cm}^2$ 、照射回数 30 回程度の照射条件の場合、モリブデンの融点とタングステンの融点の間の試料表面温度は $3273\text{K}(3000^\circ\text{C})$ 程度になっているものと推察される。

4. 照射回数と表面粗さの関係

4.1 加工条件

試料作製に用いた切削加工条件を表 3 に示す。切削工具には超硬合金を用いて、旋削加工を行った。純チタン試料の大きさは分析の都合上、 $\phi 20\text{mm}$ 、厚さ 3mm である。また表 4 は、電子ビームの照射条件である。照射回数は 15, 30, 50 回の 3 通りを実施した。1 回の照射時間は $2 \sim 3\mu\text{s}$ であり、 0.2Hz (5 秒間に 1 回) で試料に照射される。

Table 3 Cutting conditions

Tool	Material	Cemented carbide
	Corner radius R	0.4mm
	Rake angle	10°
	Clearance angle	0°
Depth of cut d		0.1mm
Spindle speed f		555rpm
Feed speed V		0.036mm/rev
Cutting fluid		Water-immiscible
Workpiece		Pure Ti(TB JIS 2)

Table 4 EB irradiation conditions

Energy density Ed	$8.7\text{ J}/\text{cm}^2$
Acceleration voltage V	30 kV
Number of pulse N	15, 30, 50 shots
Pulse duration Dp	$2\sim 3\mu\text{s}$
Pulse frequency Fp	0.2 Hz
Beam diameter Db	60 mm

Fig.4 Variation of surface roughness with number of pulse

4.2 表面粗さ

図 4 は、電子ビームの照射回数と表面粗さの関係を示す。図から明らかなように照射前では表面粗さは $Ra0.42\mu\text{m}$ であったが、照射回数が増加するにつれて表面粗さが改善され、照射回数 50 回では表面粗さは $Ra0.06\mu\text{m}$ となった。これは照射回数が増加するにつれて照射エネルギーの総量が増加し、材料表面の溶融量が多くなり、表面粗さを構成する凹凸がなだらかになったためと考えられる。このことから、純チタンの表面粗さの改善には電子ビーム一括照射が非常に有効であることが明らかとなった。

5. X 線回折による結晶構造の同定

電子ビーム照射による純チタンの結晶構造の変化を調べるため、X 線回折装置 (Rigaku 社製 RINT) による検討を行った。なお X 線入射角を固定し、検出器 2θ のみが動くことによって表面層の情報を選択的に得ることができるゼーマン・ポーリン光学系を用いた¹²⁾。まずはじめに、最適な X 線入射角を決定する。図 5 は電子ビームを 30 回照射した際の、X 線入射角の変化における X 線回折強度を示す。図から X 線入射角度が 1.0° の場合、 $\alpha\text{-Ti}$ である hcp 構造のみのピークであったが、入射角が 0.2° の場合、明かな bcc 構造のピークが出現した。このため、X 線入射角は 0.2° に決定した。また、X 線進入深さを計算すると電子ビーム照射によって、表面層から $0.1\mu\text{m}$ 以内の領域において $\beta\text{-Ti}$ が発生しているものと考えられる。

また図 6 は、照射回数の違いによる X 線回折強度を示す。図より明らかなように、照射前では $\alpha\text{-Ti}$ である hcp 構造のピークの

Fig.5 X-ray diffraction patterns for various incidence angles

みであり、照射回数 15 回においても α -Ti の hcp 構造のみであった。しかしながら、照射前では hcp 構造 (0002) のピークは hcp 構造 (10 $\bar{1}$ 1) より大きかったのに対し、15 回の照射後には hcp 構造 (10 $\bar{1}$ 1) のピークの方が hcp 構造 (0002) より大きくなっている。これは電子ビーム照射前後の材料の異方性が変化したためと考えられる。また、30 回の照射回数では前述の通り β -Ti である bcc 構造のピークが出現し、さらに照射を続けると、50 回では β -Ti の bcc 構造のピークは低下した。

このように、 β -Ti である bcc 構造のピークが出現したり、増減するのは以下のように考えられる。すなわち、電子ビームの照射エネルギーによって金属表面は溶融し、照射終了とともに急冷される。そのため、凝固時には晶出した β -Ti が α -Ti に同素変態するが、一部に変態できなかった β -Ti が残留するものと考えられる。一方、照射回数が 15 回では β -Ti が出現しなかった理由としては、照射回数 30 回と同様に試験片表面が溶融・急冷凝固したもの、照射回数が少ないことから照射エネルギーの総量が少ない

ため、Ti の溶融量、すなわち β -Ti の発生量が少なく、検出できなかったものと考えられる。さらに 50 回の照射回数では β -Ti の bcc 構造のピークが減少したが、これは照射エネルギーが大きいいため、試験片表面だけでなく試験片全体が高温になり、冷却速度が低下したことに起因すると考えられる。つまり照射回数が 30 回の場合と比較して、50 回の照射回数の方は徐冷されるため、 β -Ti が少なくなったものと推測される。

以上のことから、本来 hcp 構造の α -Ti 純チタンは電子ビーム照射によって、溶融状態における β -Ti から α -Ti に変化する過程で、照射条件によっては照射後に bcc 構造の β -Ti が残留する。

6. 結晶方位の解析

前節の結果より、照射回数 30 回の試験片では一部が bcc 構造の β -Ti になることが確かめられた。そのため、照射前と照射回数 30 回の試料に対して断面観察を行った。断面観察用試料の作成には、JEOL 社製 Cross Section Polisher SM-09010 を用いた。これはアルゴンイオンビームを使った試料断面作製装置であり、試料直上にスパッタリング速度の遅い遮蔽板 (インバー合金) を置き、その上から Ar イオンビームを照射してエッチングを行うことによって、遮蔽板の端面に沿った研磨断面を作ることができる¹³⁾。これにより加工歪みの少ない数百 μm の広い領域の断面を得ることができる。

図 7 は、加工断面の反射電子像 (COMP) と電子線後方散乱回折図形 (EBSP) による α -Ti の結晶方位解析を示す。観察に用いたのは、JEOL 社製電子線マイクロアナライザ (JXA8500FS) である。EBSP は試料に電子を照射した際に、非弾性散乱電子が試料中の原子面によって回折されることにより発生するバンド状のパターンである。透過電子顕微鏡 (TEM) 観察における菊池線と同様のこのパターンを解析することで、ミクロな結晶方位や結晶系を決定することができる。TEM では個々の解析精度が高いが、1 試料あたりの観察視野が小さいため、多くの結晶粒について解析を行うことは多大な時間を要する。これに対して EBSP は広視野の結晶粒の方位分布を自動測定・解析できるのが大きな特長である¹⁴⁾。図の反射電子像から、電子ビーム照射前後どちらにおいても最表面から 10 μm 程度の領域において、金属組織

Fig.6 X-ray diffraction patterns for various numbers of pulse

Fig.7 Cross sections before and after EB irradiation

が微細化していることが分かる。一方、結晶方位解析像 (Crystal Orientation Map) からは、電子ビーム照射前の純チタンでは同一結晶粒内において結晶方位が途中で変化しているところや、明瞭な EBSD 像が得られず結晶方位が決定されていない点が多く見られる。これらは、切削加工によって多量の格子欠陥が導入されたためと考えられる。一方、電子ビーム照射後の試料は、最表面まで結晶方位が判定され、板状の結晶が多数あることが分かる。これらは切削加工によって微細化した結晶が電子ビームによって溶融し、 β -Ti を経て、 α -Ti に変態する際に発生したものと考えられる。また、 β -Ti の結晶方位解析についても同時に行ったが、 β -Ti と判定された点は極わずかであった。このことから、X 線回折によって確認された β -Ti は電子線の分解能よりも小さい数 10 ～ 100nm 程度と非常に微細な結晶であると考えられる。

7. TEM による断面観察

電子ビーム照射後の結晶について詳細に検討を行うために、TEM を用いた観察を行った。図 8 は集束イオンビーム (日立ハイテクノロジー社製 FIB-2100) を用いた TEM 観察用試料の作製方法を示す。図 8(a) のように、まずはじめに図 7 の観察断面からの幅 3 μ m、高さ 15 μ m、深さ 5 μ m 程度の小片を切り出す。次に図 8(b) のように、タングステンの堆積によってこの小片を TEM 観察用のグリッドに接合させる。さらに図 8(c) のように試料をグリッドに接合させた状態で試料厚さが 100nm 程度になるように薄片化する。最後にアルゴンのイオンミリングによって仕上げ加工を行った。図 9 は、TEM による明視野像を示す。用いた TEM は、JEOL 社製 JEM-2100 である。図より転位が多数、発生していることがわかる。また 3 回対称性を示す結晶粒が中央に存在する。この 3 つの結晶から得られた電子線回折像を図 10 に示す。回折像の中心 (0000) から回折点までの距離は結晶面間隔に対応し、回折点 - 中心点 - 回折点の成す角度は面角に対応する。このことから各結晶の方位を解析すると、図中に示すような指数となる。図 10(a) の場合、それぞれの結晶は、電子線の入射線方向の回りに 120° ずつ回転した配置をとり、その入射方向は α -Ti

Fig.8 Sample preparation for TEM observation

の $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ と考えることができる。一方、図 10(b) には六角形の回折点が確認され、これは β -Ti の $\langle 111 \rangle$ 入射と解釈することができる¹⁹⁾。

一般的に、異なる結晶構造をもった結晶は最密面を共有することが知られている¹⁶⁾¹⁷⁾。 bcc 構造の最密面は $\{110\}$ 面であり、 hcp 構造の最密面は $\{0001\}$ 面である。図 11 は、 bcc 構造と hcp 構造の共有面について示す。右図の破線の六角形が、 hcp 構造の $\{0001\}$ 面である。図のように、 bcc 構造と hcp 構造の共有する一辺をそれぞれ a_{bcc} 、 a_{hcp} と定義すると、 $a_{\text{bcc}}=0.33\text{nm}$ 、 $a_{\text{hcp}}=0.30\text{nm}$ となり¹⁸⁾¹⁹⁾、共有する一辺の長さが異なる。さらに bcc 構造の対角線は $\sqrt{2}a_{\text{bcc}}=0.47\text{nm}$ 、 hcp 構造の場合は $\sqrt{3}a_{\text{hcp}}=0.51\text{nm}$ となり、共有している対角線の長さも異なる。そのため歪みが発生し、図 9 の TEM 写真のように多くの転位が発生したものと考えられる。また図 12 は、 bcc 構造と hcp 構造が最密面を共有し

Fig.9 Bright-field Image by TEM

Fig.10 Diffraction patterns

Fig.11 Shared part with hcp and bcc structure

ている場合の模式図を示す。図 11 と同様に破線の六角形は hcp 構造の (0001) 面である。bcc 構造と hcp 構造の最密面共有状態としては、図に示すような 6 通りが考えられる。これらは、 β -Ti から α -Ti が発生する際の幾何学的配置である。 α -Ti、 β -Ti の電子線の入射線方向から、図 12 のうちの 3 種類が図 10 で観察されている。

8. 熱処理による効果

以上の結果より、電子ビームの照射条件によって、本来、室温では hcp 構造の α -Ti である純チタンの一部が bcc 構造の β -Ti として残留することが分かった。大面積電子ビーム照射によって表面粗さが向上したものの、手磨きによって仕上げられた場合には発生しない β -Ti が製品に悪影響を与える可能性も考えられる。そこで電子ビーム照射を行った試料に熱処理を行い、その相変態について検討を行った。熱処理条件は、同素変態点よりもやや低温の 1123K において 1 時間真空中で加熱し、その後は自然冷却とした。図 13 は、熱処理前後の X 線回折強度を示す。なお図 5 や図 6 と電子ビーム 30 回照射後の X 線回折強度が異なるのは、前述の TEM による断面観察等によって試料を小片に加工したため、新たな試料に電子ビーム照射したためである。図より、熱処理を行うことで電子ビーム照射によって発生した bcc 構造のピークが消失していることがわかる。また、熱処理によって hcp 構造のピークが移動することも確認され、切削後に熱処理をしたものについても同様の現象が見られている。これは図 9 の TEM 写真の転位からも明らかに電子ビーム照射により発生した塑性歪みや切削加工の影響が熱処理によって解消され、歪みのない状態に戻ったためと考えられる。

以上のことから、電子ビーム照射によって発生した bcc 構造の残留 β -Ti は、熱処理によって安定的な hcp 構造の α -Ti に変態

Fig.12 Shared images with hcp and bcc structure

することがわかった。

9. 結 言

本研究では大面積電子ビーム一括照射による純チタンの微細組織の変化について検討した。得られた結論は以下の通りである。

- (1) 大面積電子ビーム装置の電子ビーム照射によって、試料温度は 3273K 程度まで上昇する。
- (2) 本来 hcp 構造の α -Ti である純チタンは電子ビーム照射によって熔融し、凝固時に高温相の bcc 構造である β -Ti の一部が残留する。
- (3) 純チタンの結晶粒は、電子ビーム照射による溶解・凝固によって微細な板状となる。
- (4) 電子ビーム照射によって発生した β -Ti の {110} 面に対して、 α -Ti は {0001} 面を共有する形態で発生する。
- (5) 電子ビーム照射により生じた β -Ti は、熱処理によって α -Ti に変態させることが可能である。

Fig.13 X-ray diffraction patterns before and after heat treatment

参 考 文 献

- 1) 三浦維四:チタンの医療への適用のために, 日本チタン協会, (1999) 40.
- 2) 宇野義幸, 岡田晃, 藪下法康, 植村賢介, Purwadi RAHAJO: 大面積パルス電子ビームによる金型の仕上げと表面改質, 電気加工技術, **27**, 86 (2003) 12.
- 3) 岡田晃, 宇野義幸, 藪下法康, 植村賢介, Purwadi RAHAJO: 大面積電子ビームによる金型加工面の高能率仕上げに関する研究 (第1報), 精密工学会誌, **69**, 10 (2003) 1464.
- 4) 岡田晃, 宇野義幸, 仁科圭太, 植村賢介, Purwadi RAHAJO, 佐野定男, 虞 戦波: 大面積電子ビームによる金型加工面の高能率仕上げに関する研究 (第2報), 精密工学会誌, **71**, 11 (2005) 1399.
- 5) 岡田晃, 石田太輔, 飯尾敦雄, 宇野義幸, 藤原邦彦, 土井憲司: 大面積電子ビームによる手術器具用ステンレス鋼の表面仕上げ, 2007年精密工学会秋季大会学術講演会講演論文集, (2007) 75.
- 6) 岡田晃, 宇野義幸, 植村賢介, Purwadi RAHAJO: 大面積電子ビームによる生体用チタン合金の高能率表面仕上げ, 電気加工技術, **28**, 89 (2004) 9.
- 7) (社)日本チタン協会編:チタンの加工技術, 日刊工業新聞社, (1992) 2.
- 8) 坂 公恭: 結晶電子顕微鏡学, 内田老鶴圃, (1997) 9.
- 9) Purwadi D.I.Proskurovsky, V.P.Rotshtein and G.E.Ozur: Use of Low-energy, High-current Electron Beams for Surface Treatment of Materials, Surface and Coating Technology, **96**, 1 (1997) 117.
- 10) Purwadi D.I.Proskurovsky, V.P.Rotshtein, G.E.Ozur, Yu.F.Ivanov and A.B.Markov: Physical Foundations for Surface Treatment of Materials with Low Energy, High Current Electron Beams, Surface and Coating Technology, **125**, 1-3 (2000) 49.
- 11) Mesyats G.A.: Explosive Electron Emission, URO-Press (1998) 1.
- 12) 早稻田嘉夫, 松原英一郎, 堂山昌男, 北田正弘: X線構造解析, 内田老鶴圃, (1998) 220.
- 13) 村上浩二, 平松 実, 日野 実, 末岡浩治, 中西亮太: めっき皮膜の密着強度評価への新たな試み, 表面技術, **58**, 5 (2007) 22.
- 14) 与田梨花: 電子後方散乱回折像法, こべるにくす, **9**, APR (2000) 109.
- 15) J. W. Edington: Practical Electron Microscopy in Materials Science, Appendix 4, (1976) 310.
- 16) A. Jaworski Jr., S. Ankem: Advances in Ambient Temperature Creep Deformation Behavior of Two-Phase Titanium Alloys, Material Science Forum, **475-479** (2005) 779.
- 17) Rhodes, C. G., Williams, J. C.: Precipitation of alpha-phase in metastable beta-phase Ti alloys, Metall. Trans. A, **6**, 11 (1975) 2103.
- 18) Dobromyslov A. V., Taluts N. I.: Structure Investigation of Quenched and Tempered Alloys of the Zr - Ti System, Physics of Metals and Metallography, **63** (1987) 114.
- 19) Knapton A. G.: The System Uranium - Titanium, Journal of the Institute of Metals, **83** (1954/55) 497.