

CORE-SHELL 構造粉末を用いた レーザ積層造形チタン材の強化機構の解明

大阪大学 接合科学研究所
教授 近藤 勝義

(2019 年度 一般研究開発助成 AF-2019211-B2)

キーワード： CORE-SHELL 構造チタン粉末，選択的レーザ溶融法，窒素固溶強化

1. 研究の目的と背景

軽量金属の一つであるチタン (Ti) は、高い比強度を有しており、また耐腐食性や生体親和性などに優れることから熱交換器や化学プラント、淡水化プラントのような産業機械、インプラントや人工関節のような医療機器など、幅広い産業分野にて活用されている¹⁻³⁾。特に、航空機用部材や医療機器などへのチタン材の適用に際しては合金化による高強度化が図られている。チタン合金は、その組織構造によって耐クリープ性能に優れる α 型合金、低剛性を発現する β 型合金、強度特性に優れる $\alpha+\beta$ 型合金の 3 種類に分類される^{2,3)}。なかでも、 $\alpha+\beta$ 型に属する Ti-6Al-4V (Ti-64) 合金 (ASTM Grade 5) は強度と靱性を兼ね揃え、溶接性や熱間加工性も比較的良好な汎用合金である^{2,3)}。他に Ti-5.8Al-4Sn-3.5Zr-0.7Nb-0.5Mo-0.35Si-0.06C (Ti-834) や Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo (Ti-6246) などのチタン合金が航空機用部材に採用されている。このようにチタンの高強度化には、バナジウム (V) やジルコニウム (Zr)、モリブデン (Mo)、ニオブ (Nb) といった高価なレアメタルの添加が必須とされている^{2,6,7)}。一方、バナジウムとジルコニウムの需要・供給は年々増加しており、今後とも需要の増加が予測されている^{8,9)}。しかしながら、供給予測に関しては、今後の採掘量の拡大を加味してもその需要予測に対して不足しており、更なる価格高騰が懸念される。その結果、レアメタルを含むチタン合金の価格上昇を誘発し、チタン製品の利用が限られる可能性がある。

このような問題を克服する合金設計として、ユビキタス元素の活用が提案されている^{1),10,11)}。ユビキタス元素とは、窒素、酸素、水素、炭素、シリコン、鉄のように資源的に豊富で普遍に存在し、安定供給が可能で廉価な元素を指す。但し、溶解鑄造法で作製したチタン (Ti) 材における窒素成分は、凝固過程において α -Ti 結晶粒界に濃化・偏析して延性低下を誘発する。そのため、その含有量は JIS¹²⁾ や ASTM¹³⁾ において 0.03 wt.% 以下に管理されている。他方、これまでに本研究者らは、粉末冶金法 (固相焼結法) を用いて比較的速い冷却速度条件下で Ti 焼結材を作製することで窒素成分を α -Ti 結晶内に完全固溶する新たな製法を確立した。その結果、上述した JIS¹²⁾ や ASTM¹³⁾ の規格上限値を越える窒素を含む場合でも伸び値が 20% を越え、かつ 1000MPa 以上の引張強さを有する純チタン焼結材の創製に成功しており¹⁴⁾、Ti-64 汎用合金

の力学特性を凌駕する高強度化を実現した。

また近年、金属粉末に対してレーザや電子ビームなどを照射して溶融・凝固現象を促して複雑形状部材を作製できる金属積層造形法 (Additive Manufacturing, AM) が国内外で注目されている。本製法では、高エネルギー密度の熱源を金属粉末に対して局所的に付与するため、急速溶融・凝固冷却現象を伴う。本研究者らはその点に着目し、上述した粉末冶金法による Ti 結晶内への窒素原子の固溶現象を AM 法に展開した。具体的には、選択的レーザ溶融法 (Selective Laser Melting, SLM) を用いて、窒素供給源となる TiN 粒子と Ti 粉末からなる Ti/TiN 混合粉末を出発原料として窒素固溶 Ti 積層造形体を試作した。SLM 法では、図 1 に示すように原料粉末を造形ステージ上にリコータで供給し、所定の厚さのもとで粉末をパウダーベッドに均一に敷き詰める際、リコータブレードから原料粉末に対してせん断力が作用する。これにより Ti/TiN 混合粉末において Ti 粉末表面に機械的に結合した TiN 粒子が脱落し、TiN 粒子の分離・偏析現象によって造形体内にて Ti 結晶粒界近傍に窒素成分が濃化し、延性低下が生じた。

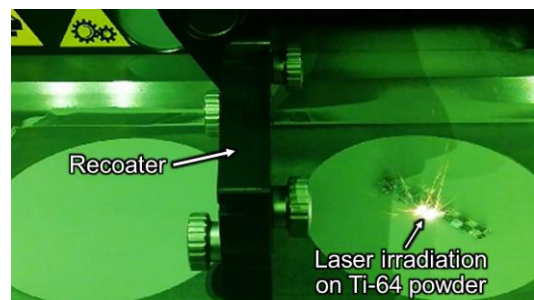


図 1. 本実験で使用した SLM 装置におけるチタン粉末の積層造形過程の一例 (Ti-64 合金粉末を用いた実験例)

そこで、TiN 粒子を用いることなく、Ti 表面に窒化物 (Ti₂N/TiN) 皮膜を形成した CORE-SHELL 構造 Ti-N 粉末¹⁵⁾を開発し、これを出発原料として上記の課題解決を目指す。特に、窒素原子が均質に固溶するレーザ積層造形体が作製でき、その強化機構を材料組織学的観点から解明できると考えて本研究課題の提案に至った。その際、CORE-SHELL 構造 Ti-N 粉末と純 Ti 粉末との混合比率を調整することで窒素含有量が異なる積層造形体が作製でき、結晶組織解析と力学特性評価を通じて強化機構を定

量的に解明する。具体的には、窒素成分の均質固溶の可能性、および固溶窒素成分を核とした結晶粒微細化挙動を検証すべく、XRD 構造解析による (0002) 底面間隔の変化 (c 軸方向の格子定数変化) と SEM-EBSD による結晶配向性解析、EPMA による元素分布解析を行う。また、高濃度窒素含有 Ti 積層造形体において、結晶粒径・配向性による強化と固溶強化機構に着目して力学特性の定量的解析を行う。後者に際して、本研究者の既往研究成果に基づき、固溶強化モデルの一つである Labusch モデル¹⁶⁾を適用して強化量予測を行う。

2. 出発原料粉末と Ti-N 積層造形体の作製方法

2.1 CORE-SHELL 構造 Ti-N 粉末の作製とその特性

Ti-N 平衡状態図によれば、 α -Ti 相には最大 23 at.% の窒素原子が固溶できることから窒素ガス雰囲気中で Ti 粉末を熱処理して窒素成分を含む CORE-SHELL 構造 Ti-N 粉末の作製を試みた。具体的には、窒素ガスを導入した雰囲気での純 Ti 球状粉末の示差熱重量 (TG-DTA) 分析を行った結果、窒素との反応開始温度が約 580°C であったことを踏まえ、ここでは熱処理条件を①1000°C・5 min 保持、②800°C・10 min 保持とし、管状炉(窒素ガス流量 5 L/min)を用いて各 100g の窒素含有純 Ti 粉末を作製した。まず、図 2 (a)に条件①で作製した純 Ti 粉末の外観写真および SEM 観察結果を示す。(a-2)および(a-3)に見るように、アルミナ容器内に充填した Ti 粉末は酸化反応により金色を呈し、仮焼結した状態であった。但し、篩いにより粉砕することで、(a-4)に見るように粉末状態となったものの、凹凸を有する球状粉末であり(a-5)からも比較的小さい粒子が他の粗大粉末の表面に付着していることがわかる。他方、条件②で熱処理した際の純 Ti 粉末の観察結果を図 2 (b)に示す。

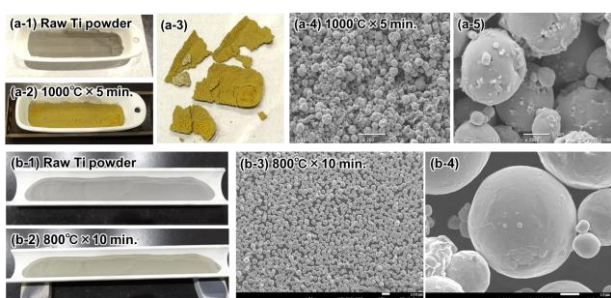


図 2. 窒素ガス雰囲気にて熱処理条件: (a) 1000°C・5 分と (b) 800°C・10 分を付与した Ti-N 粉末の外観写真

得られた試料は僅かに変色したものの、粉末状態を維持しており、(b-3)の SEM 観察結果に見るように微細な Ti 粒子も独立して存在していた。さらに、レーザ回折散乱式粒子径分布測定装置を用いて両 Ti 粉末の粒度分布を測定した結果、図 3 に見るように(a)原料 Ti 粉末と(b)熱処理条件②を比較すると、顕著な差異は確認されないが、(c)条件① (1000°C) で熱処理を施した Ti 粉末では 2 つのピーク

分布を有すると共に、原料粉末に対して粗大粒であることがわかる。これは図 2 (a-5)の SEM 観察結果に示したように、微細粒子が粗大な Ti 粉末表面に結合したことで全体として粗大化したことが原因と考える。

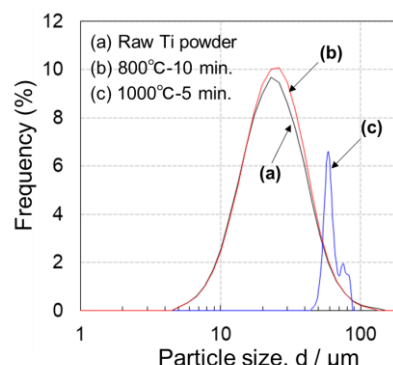


図 3. 純 Ti 原料粉末と窒素ガス雰囲気熱処理を施した Ti 粉末(b), (c)の粒度分布測定結果

次に、各 Ti 粉末中の酸素および窒素の含有量を分析した。その結果、熱処理前の純 Ti 粉末では O; 0.129 wt.%, N; 0.007 wt.%に対して、1000°C・5 min 保持 (条件①) 試料において、O; 0.674 wt.%, N; 15.14 wt.%, 800°C・10 min 保持 (条件②) Ti 粉末では O; 0.107 wt.%, N; 1.18 wt.% となった。条件②では、酸素含有量の変化は見られないが、窒素量のみが増加しているのに対して、条件①の熱処理を施した場合、多量の窒素を固溶すると同時に、顕著な酸化反応も進行したと考えられる。ここで、熱処理を施さない原料 Ti 粉末と条件②で作製した窒素 1.18 wt.%を含む Ti 粉末を対象に、断面組織構造を SEM-EDS を用いて調査した結果を図 4 に示す。

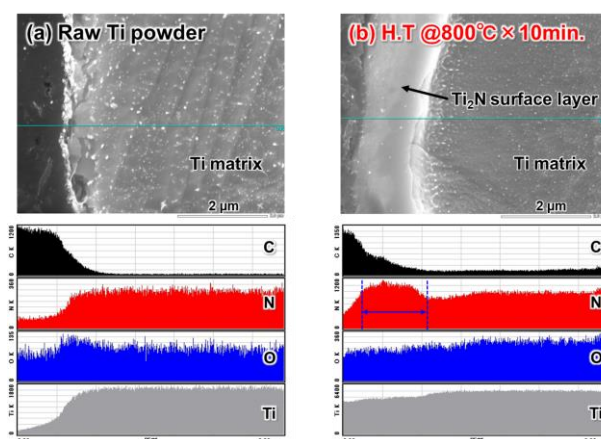


図 4. 純 Ti 原料粉末と 800°C・10 分の熱処理を施した Ti-1.18 wt.%N 粉末表面層近傍での SEM-EDS 解析結果

原料粉末(a)では表面に皮膜は存在せず、窒素分析量も表面から内部に至ってほぼ均一であるが、熱処理した Ti-1.18%N 粉末(b)の表面は厚さ約 1.2 μm の皮膜に覆われており、その領域において窒素成分が濃化していることがわかる。そこで、炉内温度を 640~800°C として各温度にて 10 分間保持することで異なる窒素量を含む Ti 粉末を

作製した。得られた Ti 粉末における窒素および酸素量の熱処理温度依存性を調査した。その結果、図 5 に示すように今回の温度範囲での熱処理においては、Ti 粉末同士は焼結することなく粒子状態を維持し、また顕著な酸化現象を伴うことなく酸素量は 0.10~0.13 wt.% となり、窒素含有量を約 1.2 wt.% までの広範囲で調整できることを確認した。これらの中で窒素含有量が異なる Ti 粉末の XRD 結果を図 6 に示す。約 0.5 wt.% 以上の窒素成分を含むと Ti₂N 化合物相の回折ピークが検出され、また窒素量の増加に伴ってそのピーク強度比は増加しており Ti₂N 皮膚の生成量の増大が確認された。さらに、2θ=38.4° 付近に見られる α-Ti (002) 底面に相当する回折ピークは窒素量の増加に伴い低角度側に移行しており、既往研究結果¹⁴⁾を踏まえると、Ti 粉末素地中の窒素固溶量が増大したことを意味する。このように熱処理により Ti 粉末に取り込まれた窒素成分は、粉末表面の Ti₂N 膜の形成および素地中の窒素固溶原子として存在し、その結果、本研究において目的とする窒素量を含む CORE-SHELL 構造 Ti-N 粉末が得られる。

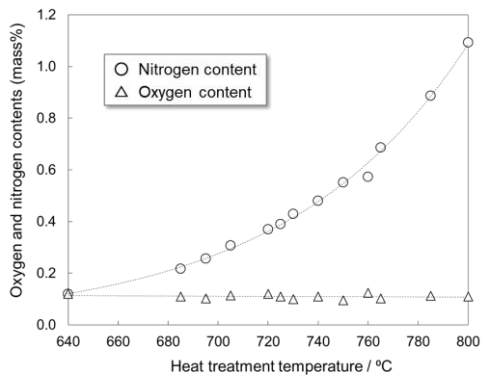


図 5. 窒素ガス雰囲気中で 640~800°C にて純 Ti 粉末を 10 分間熱処理した際の窒素と酸素の含有量の測定結果

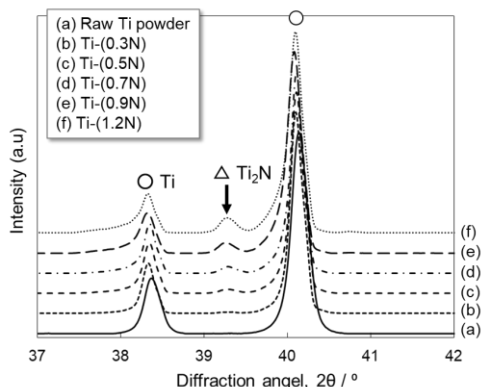


図 6. 異なる窒素量を含む CORE-SHELL 構造 Ti-N 粉末の X 線回折結果・窒素量の増加に伴い Ti₂N 生成量が増加

2.2 SLM 法による窒素固溶 Ti 積層造形体の作製

上記の条件②で作製した CORE-SHELL 構造 Ti-N 粉末 (窒素量: 1.18 wt.%) と純 Ti 粉末の混合比率を変えるこ

とで混合粉末中の窒素量を 0.02~0.7 wt.% に調整した。得られたそれぞれの混合粉末を用いてチタン積層造形体を作製する。その際の造形条件として、レーザ入力を変数とし、スポット径 30μm、走査速度 535 mm/s、ハッチ間隔 110 μm、積層間隔 20μm を選定し、エネルギー密度を 83.3, 137.7, 277.8 J/mm³ の 3 条件を設定した。なお、造形過程での酸化反応を抑制すべく、チャンバー内を Ar ガス雰囲気 (O₂ 濃度 ≤ 100ppm) として矩形積層造形体 (10×10×60mm) を試作した。なお、積層造形体内での亀裂の発生を抑制すべく、純チタン製基板と造形体試料の間に高さ約 1.5mm のサポート部を事前に形成した後、各サンプルを作製した。

3. 実験成果および考察

3.1 高濃度窒素含有 Ti 積層造形体の結晶集合組織解析

上述の通り、CORE-SHELL 構造 Ti-N 粉末と純 Ti 粉末の混合比率を変えることで窒素含有量を調整した試料を作製し、SEM-EBSD による結晶集合組織解析を実施した。その結果を図 7 に示す。ここでは、窒素含有量と入熱量に対する α-Ti の平均結晶粒径の依存性として整理した。

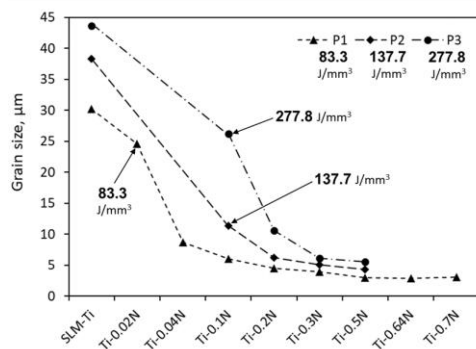
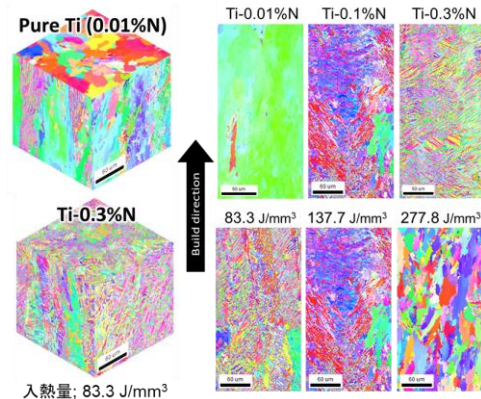


図 7. 窒素固溶 Ti 造形体の EDSB 解析結果 (窒素含有量と平均結晶粒径の相関)

窒素量の増加に伴い針状 α-Ti 粒は微細化傾向を示し、また、窒素量が約 0.1wt.% までの範囲では入熱量の減少により顕著な微細粒化が確認できる。窒素成分を含まない純 Ti 材では β 相から直接 α 相に変態し、SLM 法での急速冷却過程では結晶が積層方向へエピタキシャル成長した旧 β 相の形態を維持したまま α 相が形成される。他方、図 8

に示すように窒素成分を含有する場合(ここでは 0.52%), Ti-N 平衡状態図が示すように $\alpha+\beta 2$ 相域を伴うため, 初析 α 相が $\beta \rightarrow \alpha$ 相変態時に生成する α 相の成長を抑制することで α -Ti 粒の微細化が進行したと考えられる. また窒素量が増えると, $\alpha+\beta 2$ 相域が増大することで上記の効果がより作用することで微細粒化が促進する. 他方, 単位体積当りの入熱量の減少によって凝固速度がさらに増大することから粒成長が抑制される. なお, 上記の組織形成挙動は酸素固溶 Ti 積層造形体においても確認されており, 窒素と同様に α 相安定化元素である酸素を含有することで上述した冷却過程での $\alpha+\beta 2$ 相域を通過することによる組織形成機構といえる.

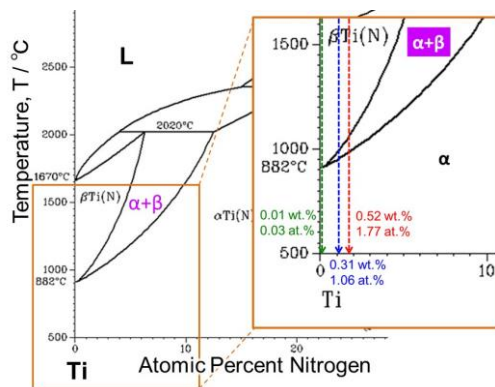


図 8. 冷却過程での相変態を利用した高濃度窒素含有 Ti-N 系積層造形材における結晶粒の微細化機構

3.2 窒素含有量の制御性 (バッチ間の安定性評価)

800°Cにて 10 分間加熱の熱処理条件を基本条件とし, 同一条件下において 6 バッチの熱処理を行ない, 得られた各 CORE-SHELL 構造 Ti-N 粉末に含まれる酸素, 窒素, 水素, 炭素の各成分を定量分析した. その結果, 表 1 に見るようにバッチ間での各元素の含有量の変動は小さく, 特に, 積層造形後のバルク体の力学特性に影響を及ぼす窒素含有量を厳密に管理できることを確認した. なお, 今回は出発原料中の酸素含有量を 0.1wt.%以下に低減した Ti 粉末を使用した. 以上の結果より Ti 粉末中の窒素含有量を高い精度で制御できる. また, 造形過程での粉末供給時の窒素量の均質分布を考えると, Ti+TiN 複合粉末を用いた際の給粉時の TiN 粒子の脱落問題に対して, 本研究で開発した CORE-SHELL 構造 Ti-N 粉末を用いることで窒素含有量を安定化しつつ, 均一な窒素分布状態が形成できる.

表 1. ロット間での CORE-SHELL 構造 Ti-N 粉末中の窒素含有量の変動量評価 (熱処理条件: 800°C×10min.)

(mass%)	Oxygen	Nitrogen	Hydrogen	Carbon
No.1	0.11	1.18	<0.01	<0.01
No.2	0.08	1.04	<0.01	<0.01
No.3	0.09	1.11	<0.01	<0.01
No.4	0.08	1.07	<0.01	<0.01
No.5	0.09	1.07	<0.01	<0.01
No.6	0.09	1.06	<0.01	<0.01
Ave.	0.09	1.09	<0.01	<0.01

3.3 窒素固溶現象による α -Ti 結晶構造の変化と定量解析

窒素量: 0%, 0.31%, 0.52% の 3 種類の Ti-N 積層造形体を対象に X 線回折を実施し, その結果より α -Ti 結晶粒における a 軸と c 軸の各方向での格子定数を Bragg's の関係式¹⁷⁾を用いて算出した. これらの値と窒素含有量の関係を図 9 に示す. 先ず, いずれに XRD 結果においても Ti_2N の回折ピークが検出されないことから CORE-SHELL 構造 Ti-N 粉末の表面に存在する Ti_2N 皮膜は造形過程において完全に分解したといえる. また回折角 $2\theta=38.4^\circ$ 付近にある (0002) 底面の Ti 回折ピークに着目すると, 窒素含有量の増加に伴い徐々に低角度側に移行している. この傾向は(b)に示す c 軸方向の格子定数の増加挙動に一致している. つまり, 窒素原子が固溶することで底面感覚が増大し, c 軸方向に結晶が拡張することで格子定数が増大したと考える. 他方, $2\theta=35^\circ$ 付近の (10-10) 柱面の回折ピークはほぼ変化しておらず, この結果は a 軸方向の格子定数がほぼ一定であることに一致している. なお, これらの相関は高濃度窒素含有 Ti 焼結材での固溶による格子定数の変化¹⁸⁾と良い一致を示している.

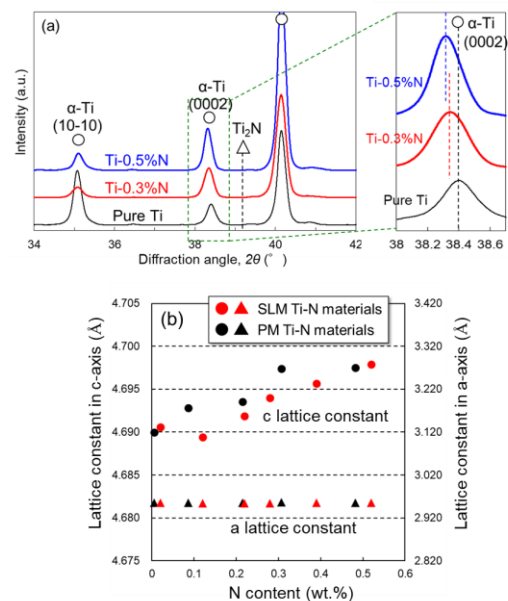


図 9. (a)純 Ti と Ti-N 積層造形材(N 量; 0.31%, 0.52%)の XRD 結果と(b)a 軸, c 軸方向の格子定数の窒素量依存性

3.4 引張強度特性と強化機構に関する定量解析

最大窒素量が 0.7 wt.%までの範囲で Ti-N 積層造形体を作製し, 常温での引張強度特性を調査した. 先ず, 応力-歪み曲線を図 10 に示す. 窒素量が 0.52 wt.%に達するまで引張強さおよび耐力値は共に増大しており, 特に 0.31%までの範囲では破断伸び値は 20%を超えており, 純 Ti 材の特性に対して同等以上の高い延性を有する. 他方, 0.7%においては伸び値が著しく低下することで引張強さや耐力値も大幅に低減していることがわかる.

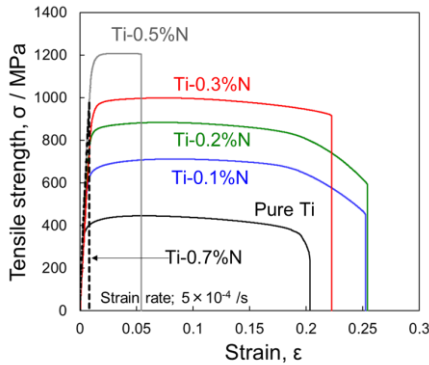


図 10. 高濃度窒素含有 Ti 積層造形体の引張強度特性

前述した結晶集合組織の解析結果と引張強度特性について整理した結果を表 2 に示す。強化機構に関して、耐力値に着目し、基準となる純 Ti 材の値との差異を $\Delta\sigma_y$ とする。本実験で作製した試料では、 α -Ti 結晶粒と窒素および酸素の固溶量が異なることで前者による粒界強化、後者では固溶強化がそれぞれ発現する。一般に粒界強化 $\Delta\sigma_y [GR]$ は Hall-Petch の経験式^{19), 20)}, $\Delta\sigma_y [GR] = K (d_0^{-0.5} - d^{-0.5})$ を用いて算出する (K 値は 18.6 MPa/mm^{-0.5} を使用²¹⁾)。また、窒素と酸素の固溶強化量 ($\Delta\sigma_y [N-SS]$, $\Delta\sigma_y [O-SS]$) の導出においては Labusch モデル¹⁶⁾ を用いる。その際に必要なシュミット因子 S_f 値は各試料の EBSD 解析により測定した。また、固溶原子と刃状転位間に働く最大相互作用力 F_m に関して、既往研究²²⁾ で導出した値 ($F_m [N] = 5.21 \times 10^{-10}$ N, $F_m [O] = 6.22 \times 10^{-10}$ N) を用いた。その結果、理論計算により算出する強化量 (耐力増加分) $\Delta\sigma_y [C]$ は次式となる。

$$\Delta\sigma_y [C] = \Delta\sigma_y [GR] + \Delta\sigma_y [SS-N] + \Delta\sigma_y [SS-O]$$

表 2 に見るように窒素量の増加に伴って結晶粒の微細化が進行することで粒界強化量 $\Delta\sigma_y [GR]$ は増大する。一方で固溶強化量に関して、窒素量の増加により $\Delta\sigma_y [N-SS]$ は著しく増大しており、最大で強化量全体の約 7 割を占める。他方、酸素量はほぼ変化していないことから $\Delta\sigma_y [SS-O]$ の値も多少の変化はみられるが、他の強化量と比較して相対的に小さいことがわかる。

そこで、引張試験結果から算出した強化量 $\Delta\sigma_y [E]$ と上式により算出した結果の関係を図 11 に示す。両者は高い相関関係を有していることから上述した粒界強化と固溶強化に基づく理論式を用いて導出した強化量は、実験結果と良い一致を示しており、言い換えると、上述の計算式によって両強化機構に関する定量的な解析および高い精度での予測が可能であるといえる。

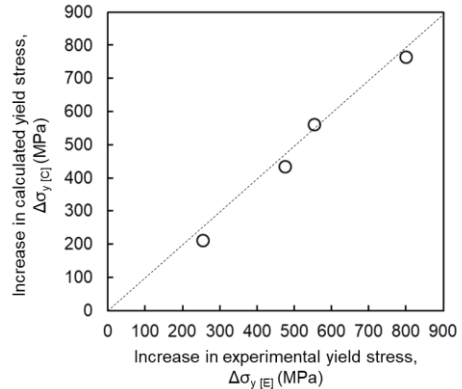


図 11. 耐力値の実験結果と理論計算結果の相関関係

4. 結論

本研究では、廉価な窒素成分を強化元素として活用し、高濃度窒素含有 Ti 積層造形体の高強度化を試みた。特に、積層造形法に適した純 Ti 球状粉末に対して窒素ガス雰囲気中での熱処理を施すことで表面が窒化物層で覆われた CORE-SHELL 構造 Ti-N 粉末を開発した。この粉末と純 Ti 粉末の混合比率を変えることで窒素含有量を調整し、Ti-N 積層造形体における結晶集合組織と力学特性の窒素量依存性を定量的に解析した。その際、強化機構の定量解析に関して、 α -Ti 結晶粒の微細化による粒界強化と窒素溶質原子による固溶強化に着目し、理論計算によってそれぞれを導出した結果、実験結果との良い一致を確認した。

謝 辞

本研究の遂行に際して、公益財団法人天田財団より 2019 年度一般研究開発助成 (AF-2019211-B2) を賜りました。ここに深く感謝申し上げます。

参考文献

- 1) F. H. Froes, M. Qian: Titanium in Medical and Dental Applications, 1st ed. Duxford: Elsevier, (2018) 34-37.
- 2) M. Niinomi: Basic Materials Science, Manufacturing and Newly Advanced Technologies of Titanium and Its Alloys, 1st ed. Tokyo: CMC Publishing, (2009).
- 3) 日本チタン協会, チタン現場で生かす金属材料シリーズ, 初版, 丸善出版株式会社, (2011).
- 4) S. L. Sing, W. Y. Yeong, F. E. Wiria: J. Alloys Compd., 660 (2016) 461-470.

表 2. 高濃度窒素含有 Ti 積層造形体の組織解析結果と引張強度特性および各強化因子の計算結果に関する総括

SLM Ti-N specimens	Chemical compositions (at.%)				Mean grain size (μm)	Schmid factor, S _f	YS, σ _y (MPa)	UTS (MPa)	Elongation (%)	Increase in σ _{y [E]} (MPa)	Increase in calculated YS (MPa)			
	O	N	H	Ti							Δσ _{y [GR]}	Δσ _{y [O-SS]}	Δσ _{y [N-SS]}	Δσ _{y [C]}
Pure Ti	0.47	0.03	0.09	Bal.	30.22	0.346	350.1±6.9	398.4±7.3	18.0±0.8	—	—	—	—	
Ti-0.1 wt.% N	0.43	0.29	0.09	Bal.	6.06	0.365	602.6±43.5	709.3±47.9	26.7±1.2	253	127.7	-50.5	135.8	213.0
Ti-0.2 wt.% N	0.51	0.73	0.002	Bal.	4.51	0.376	825.8±2.1	883.2±5.2	25.0±1.5	475	164.5	-16.2	287.1	435.4
Ti-0.3 wt.% N	0.51	1.06	0	Bal.	3.93	0.379	904.0±28.3	976.0±28.5	21.7±0.8	554	183.6	-10.4	387.8	560.9
Ti-0.5 wt.% N	0.53	1.76	0	Bal.	2.97	0.377	1148.0±3.8	1217.7±7.4	5.2±1.7	798	226.7	-9.0	548.4	766.1

- 5) M. L. Wasz, F. R. Brotzen, R. B. McLellan, A. J. Griffin: *Int. Mater. Rev.*, 41 (1996) 1-12.
- 6) D. A. Porter, K. E. Easterling: *Phase Transformations in Metals and Alloys*, 2nd ed. London: Chapman & Hall, (1992).
- 7) S. A. Souza, C. R. M. Afonso, P. L. Ferrandini, A. A. Coelho, R. Caram: *Mater. Sci. Eng. C*, 29 (2009) 1023-1028.
- 8) Matt Bohlsen: *Vanadium Miners News For The Month of November*, (2018).
- 9) Alkane Resources Ltd., Australian Zircon Resources and ASX Companies: *Overview: Nov.*, (2012).
- 10) M. Abdel-Hady Gepreel, M. Niinomi: *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, 20 (2013) 407-415.
- 11) X.X. Ye, B. Chen, J.H. Shen, J. Umeda, K. Kondoh: *J Alloys Comp.*, 709 (2017) 381-393.
- 12) Japanese Standards Association: *Titanium and titanium alloys - Sheets, plates and strips*, JIS H 4600, *Non-Ferrous Metals & Metallurgy*, (2012).
- 13) ASTM international: *ASTM B 348-9,* Designation, (2009).
- 14) K. Kondoh, B. Sun, S. Li, H. Imai and J. Umeda: *Inter. J Powder Metal.*, 50 (2014) 35-40.
- 15) A. Issariyapat, T. Song, P. Visuttiptikul, J. Umeda, M. Qian, K. Kondoh: *Advanced Powder Technology*, 32 (2021) 2379-2389.
- 16) R. Labusch: *A statistical theory of solid solution hardening*, *Phys. Status Solidi B*, 41 (1970) 659-669.
- 17) W.L. Bragg: *Proc. Camb. Phil. Soc.* 17 (1912) 43-57.
- 18) T. Mimoto, J. Umeda, K. Kondoh: *Mater. Trans.*, 56 (2015) 1153-1158.
- 19) E.O. Hall: *Nature*, 173 (1954) 948-949.
- 20) N.J. Petch: *J. Iron Steel Inst.*, 173 (1953) 25-28.
- 21) H. Conrad: *Prog. Mater. Sci.*, 26 (1981) 123-403.
- 22) S. Kariya, M. Fukuo, J. Umeda, K. Kondoh: *Mater. Trans.*, 60 (2019) 263-268.