

窒素含有チタン粉末の特性と積層造形体における力学特性

Characteristics of Titanium Powder with Nitrogen and Mechanical Properties of
Its Additive Manufactured Materials

Ammarueda ISSARIYAPAT · 近藤勝義 · Patama VISUTTIPITUKUL

Tingting SONG · Ma QIAN · 梅田純子

Ammarueda ISSARIYAPAT, Katsuyoshi KONDOH, Patama VISUTTIPITUKUL,
Tingting SONG, Ma QIAN and Junko UMEDA

窒素含有チタン粉末の特性と積層造形体における力学特性

Characteristics of Titanium Powder with Nitrogen and Mechanical Properties of Its Additive Manufactured Materials

Ammarueda ISSARIYAPAT*・近藤勝義*・Patama VISUTTIPITUKUL**

Tingting SONG***・Ma QIAN***・梅田純子*

Ammarueda ISSARIYAPAT, Katsuyoshi KONDOH, Patama VISUTTIPITUKUL,
Tingting SONG, Ma QIAN and Junko UMEDA

Key Words: Additive Manufacturing, Titanium Powder, Nitrogen, Solid Solution, Heat Treatment

1. 緒言

軽量金属の一つであるチタン(Ti)は、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⁾⁻⁵⁾。特に、航空機用部材や医療機器など高強度特性が必要とされる用途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(ASM 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であることから代表的な汎用合金である^{2),3)}。この他にも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、水素、炭素、窒素、酸素、シリコン、鉄のように資源的に

豊富で普遍に存在するため、安定供給が可能で廉価な元素を指す。一般に、酸素や窒素の添加によりチタンは脆化すると報告されており、工業用純チタンにおいて、例えば、酸素量に関して、JIS Class 1/ASTM Grade 1では0.15 mass%と0.18 mass%、JIS Class 4/ASTM Grade 4であっても0.40 mass%と、その含有量は厳しく制限されている^{12),13)}。酸素や窒素、炭素の添加がチタンの強度特性と延性に及ぼす影響については、Jaffeeにより報告されており¹⁴⁾、例えば、酸素量が0 mass%に近い場合は40%程度の優れた破断伸び値を示すが、酸素固溶量の増加に伴ってその値は急激に低下し、0.3 mass%の酸素固溶チタン材の破断伸びは約20%となる。その後、酸素固溶量の増加に伴う伸び値の低下は鈍化し、0.5 mass%の酸素固溶でその値は約15%を示す。さらに、これを超える酸素が固溶すると、例えば、Fig. 1に示す酸素を0.62 mass%含む铸造チタン材のSEM-EDS分析結果に見るように、凝固過程において α -Ti結晶粒内および粒界に酸素成分の偏析・濃化領域を伴う。その結果、伸び値は再び急激に低下し、例えば、0.76 mass%酸素固溶チタ

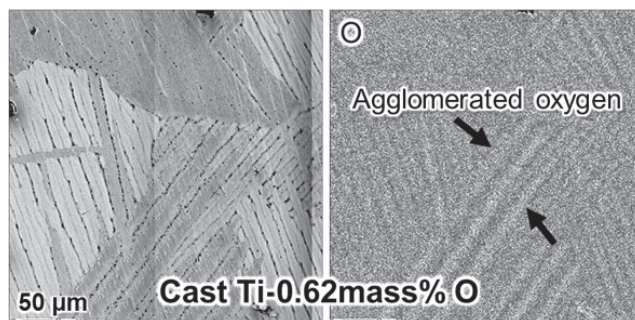


Fig. 1 SEM-EDS analysis result of cast Ti-0.62 mass% O.

* 大阪大学 接合科学研究所 (〒 567-0047 大阪府茨木市美穂ヶ丘 11-1)

Joining and Welding Research Institute, Osaka University (11-1 Mihogaoka, Ibaragi, Osaka 567-0047, Japan)

** タイ王立チュラロンコン大学

Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Chulalongkorn University (254 Phayathai Road, Pathumwan, Bangkok 10330, Thailand)

*** 王立メルボルン工科大学

School of Engineering, Royal Melbourne Institute of Technology (GPO Box 2476, Melbourne VIC 3001, Australia)

ン材の破断伸びは0%となり脆性破壊を呈する。

しかしながら、強度特性は酸素固溶量の増加に伴い増大し、酸素を含まない純チタン材の引張強さが約310 MPaであるのに対して、0.4 mass% 酸素固溶材では690 MPa、破断伸び0%を示した0.76 mass% 酸素固溶材では980 MPaと、レアメタル元素を一切添加していないにも関わらず、優れた強度特性を発現する。また、窒素固溶チタン材においても優れた固溶強化機構の発現が報告されているが、過剰な窒素量を含む場合、酸素と同様に窒素成分の凝固偏析により伸び値が低下する¹⁵⁾。十分な延性を維持しつつ、酸素や窒素の固溶強化を発現すべく、凝固偏析・濃化現象を伴うことのない、完全固相法である粉末冶金プロセスを適用し、上述したJISやASTMの規格上限値を越える酸素や窒素を含む場合であっても破断伸び値が20%を越えて、かつ1000 MPa以上の引張強さを有する純チタン焼結材が報告されている^{16),17)}。その際、酸素および窒素の供給源として、酸化チタニウム(TiO₂)粒子や窒化チタニウム(TiN)粒子を選択し、各添加粒子と母相となるチタン粉末を混合し、固相焼結過程でそれらの添加粒子の分解を誘発することで酸素や窒素の拡散・固溶現象を促進して目的とする両元素による固溶強化チタン焼結材が得られる。また、酸素や窒素による固溶強化機構に関する定量的な考察や、両元素の固溶強化量を高い精度で予測できる解析が行われており、レアメタルに替わるチタン材の強化元素としての適用可能性が示されている¹⁸⁾。

他方、ステンレス鋼、マルエージング鋼、アルミニウム(Al)合金、チタン合金などの金属粉末を出発原料として用いて3次元CADデータから直接、製品や部材を作製できる積層造形法(Additive Manufacturing, AM)が国内外で注目されており、粉末材料を使用する点で粉末冶金製法の一つといえる¹⁹⁾。具体的には、レーザや電子ビームといった高密度エネルギーを照射し、パウダーベッド部に供給された金属粉末の溶融・凝固現象を繰り返す方法(Selective Laser Melting, SLMやElectron Beam Melting, EBLM)が主流であり、金型を用いることなく3次元複雑形状製品が創製できる¹⁹⁾。また、AM技術としてレーザラッピング(肉盛り)技術を基盤としたレーザ直接積層法(Laser Engineered Net Shaping, LENS)があり、この方法はノズルから金属粉末を噴射し、同時にレーザを照射することで粉末が溶融池に供給されて凝固する過程を繰り返すことで溶融金属を層状に堆積してバルク材が得られる²⁰⁾。このように金属粉末が短時間で溶融・凝固を伴う過程において、合金成分の中でも拡散速度が比較的大きい元素の偏析・濃化現象を詳細に調査した報告例は少なく、特に、チタン粉末を用いた積層造形法において、上記の酸素や窒素の振舞いに関する研究報告は限定的といえる。

そこで本稿では、チタン積層造形体における窒素成分による固溶強化の可能性に関して、先ず、従来の固相焼結法において出発原料として用いるTiN粒子被覆チタン複合粉

末を適用した際の課題と、それに代わる窒素固溶チタン粉末の作製方法およびその特性を紹介する。続いて、窒素固溶チタン粉末を用いて作製した高濃度窒素固溶チタン積層造形体の組織および力学特性について詳述する。

2. TiN粒子被覆チタン粉末の特性と課題

既往研究²¹⁾において、粉末冶金法によりチタン焼結体中に窒素成分を固溶する場合、ボールミル混合法を用いてチタン粉末表面にTiN微粒子を機械的に付着したTi/TiN複合粉末を使用する。一例として、ガスアトマイズ法で作製した球状Ti-64合金粉末(平均粒子径23 μm)に3 mass%のTiN粒子(同1.2 μm)を秤量・添加した出発原料をミルポットに充填し、その容器内を酸化防止のためにアルゴンガスで置換した後に回転ボールミル混合処理(回転数90 rpm、混合時間3.6 ks)を施した。使用した原料粉末と得られたTi/TiN複合粉末の外観写真をFig. 2に示す。TiN微粒子がTi-64粉末の表面に均一に付着しており、今回の条件では混合処理後においてもTi-64粉末は球状を呈していることが伺える。また、同様の混合方法によりTiN粒子添加量を変えて作製した複合粉末に含まれる窒素量および酸素量の分析結果をFig. 3に示す。Ti/TiN複合粉末に含まれる窒素量は、TiN粒子の添加量にほぼ比例して増加しており、Ti粉末とTiN粒子の配合比率による窒素含有量に対する高い

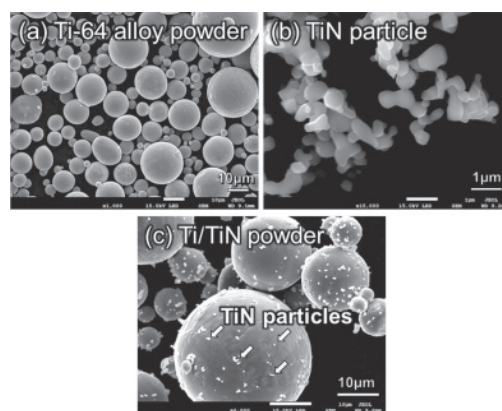


Fig. 2 SEM observation on Ti-3%TiN composite powder.

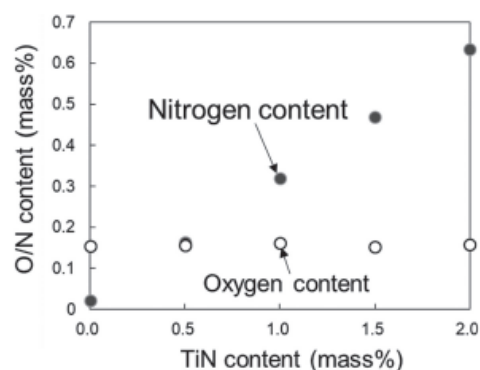


Fig. 3 Dependence of nitrogen and oxygen content on TiN addition of Ti-TiN composite powder.

制御性を有することがわかる。一方の酸素量に関しては、TiN粒子量が増えた場合でも原料粉末と比較して顕著な増減はなく、混合処理過程においてTi粉末の酸化現象は抑制できるといえる。

積層造形法において、例えば、SLMプロセスではFig. 4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。またLENS製法では、回転式粉末供給器においても粉末に対してせん断力が付与される。その結果、いずれにおいてもTi/TiN粉末を使用した際にTi粉末表面に機械的に結合した状態にあるTiN粒子の脱落とそれによる窒素量の変動が懸念される。

そこで、ボールミル混合法を用いてTi-2 mass% TiN複合粉末を準備し、SLM装置を用いてリコータによりパウダーベッド部に供給した後にその部分からサンプルを少量採取し、これを20回繰り返して得られた試料粉末中の窒素量を分析した。比較として上述したボールミル混合直後のTi/TiN複合粉末から無作為にサンプルを20か所から採取して同様に分析を行った。その結果、混合直後の粉末では、窒素含有量の平均値は0.633 mass%、標準偏差 $\sigma = 0.002\%$ であったのに対して、造形部から採取した試料における窒素

量の平均値0.634 mass%、標準偏差0.016%となり、リコータにより粉末を供給する際にTiN粒子の脱落による窒素量のばらつきが生じることを確認した。つまり、造形体における局所的な窒素含有量の変動に起因する力学特性のバラツキを誘発する可能性が考えられる。

3. 熱処理による窒素固溶チタン粉末の作製方法と特性

Ti-N平衡状態図²²⁾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粉末を熱処理することで窒素成分を含むTi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100 gの窒素含有純Ti粉末を作製した。まず、Fig. 5(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粉末は窒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Fig. 5(b)に示す。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、Fig. 6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Fig. 5(a-5)のSEM観察結果に示したように、微細粒子

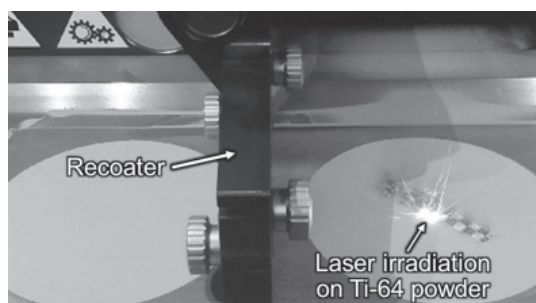


Fig. 4 Ti-64 alloy powder supplied and distributed by recoater after laser irradiation in SLM equipment.

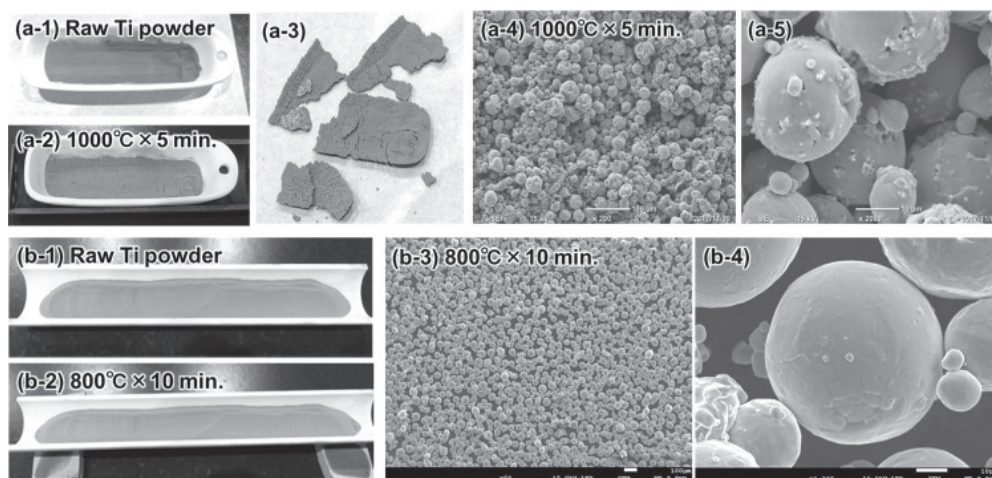


Fig. 5 Appearance and SEM observation results of raw pure Ti powder and heat treated ones at 1000°C for 5 min. (a) and 800°C for 10 min. (b) in nitrogen gas atmosphere.

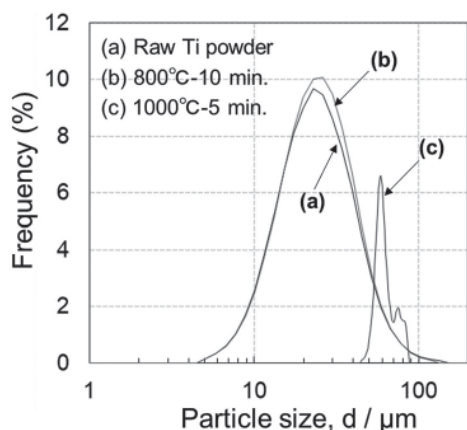


Fig. 6 Powder size distribution of raw Ti powder and heat treated ones at 800°C for 10 min. and 1000°C for 5 min. in N₂ gas.

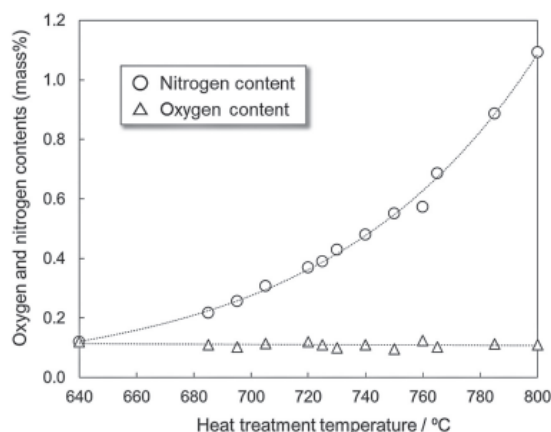


Fig. 8 Oxygen and nitrogen contents of pure Ti powder after heat treatment at 640-800°C for 10 min. in N₂ gas.

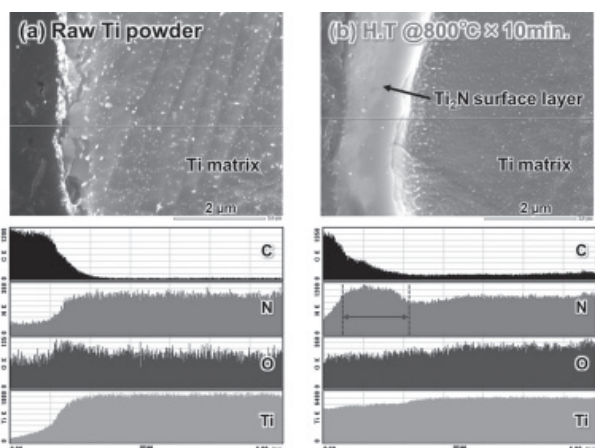


Fig. 7 SED-EDS analysis results of as-received Ti powder and Ti-1.18% N powder after heat treatment at 800°C for 10 min.

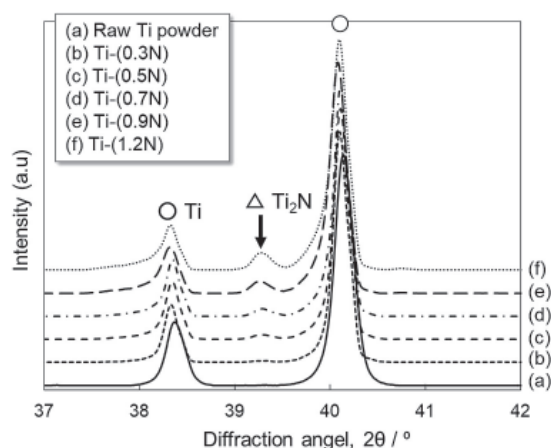


Fig. 9 XRD profiles of as-received Ti powder and Ti-N powder after heat treatment at different temperatures.

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。

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 mass%, N; 0.007 mass% に対して、1000°C-5 min 保持 (条件①) 試料において、O; 0.674 mass%, N; 15.14 mass%, 800°C-10 min 保持 (条件②) Ti 粉末では O; 0.107 mass%, N; 1.18 mass% 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 mass% 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 Fig. 7 に示す。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、Fig. 8 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 mass% となり、窒素含有量を約 1.2 mass% 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 Fig. 9 に示す。約 0.5 mass% 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 皮膜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¹⁷⁾ 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。したがって、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することがわかる。

4. LENS 法および放電プラズマ焼結法により固化した窒素固溶チタン粉末バルク体の特性

窒素固溶 Ti 粉末を出発原料とし、LENS 法および放電プラズマ焼結法 (Spark Plasma Sintering, SPS)²³⁾ を用いて固化した窒素含有チタン材を作製し、それぞれのチタン材に関する組織構造および力学特性を紹介する。両製法の模式図と本実験で使用した各固化条件を Fig. 10 に示す。

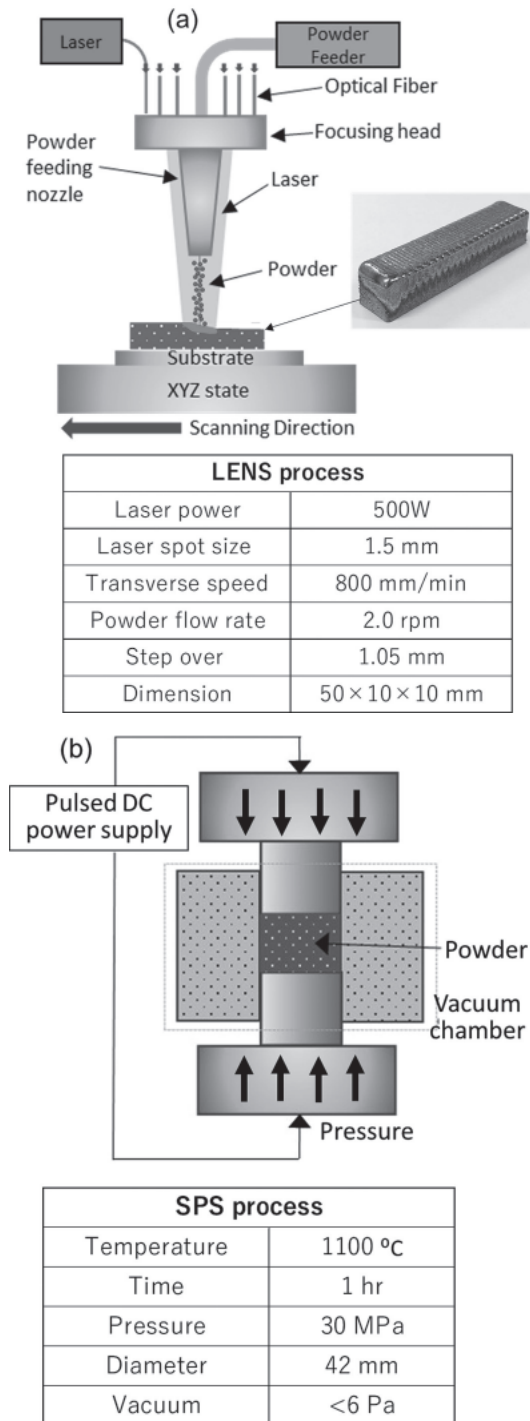


Fig. 10 Schematics of LENS (a) and SPS (b) process to fabricate Ti materials and operating parameters used in this study.

前述の通り、LENS ではレーザー照射により形成された溶融池にノズルから噴射した Ti 粉末が供給・凝固し、積層造形体を作製するため、(a) に示すようにバルク体の表面には層状の模様形成される。一方、(b) の SPS プロセスでは、原料粉末を黒鉛型に充填した状態で真空雰囲気において加圧と同時に通電加熱を付与して粉末同時の固相焼結現象を促す。通電による電磁的エネルギーや粉末表面の酸化膜間での放電現象、粉末における自己発熱現象などの複数の因子が焼結現象の駆動力として作用する。得られた Ti 材はいずれも空隙な欠陥などは観察されず、相対密度は 99.9% 以上を有しており完全に緻密化された状態である。ここでは、窒素成分を 0.5 mass% 含む Ti-(0.5) 粉末を用いて LENS 法および SPS 法で固化した試料を対象に、組織構造解析と常温での引張試験を実施した。なお、熱処理を施さない純 Ti 粉末を用いた SPS 焼結体を比較材として準備して評価した。まず、各試料の XRD 結果を Fig. 11 に示す。Ti-(0.5) 粉末にて検出された Ti₂N 相の回折ピークは LENS 造形体 (a) および SPS 焼結体 (b) のいずれにおいても消失しており、同化合物は熱分解した。また両試料の 2θ = 38.4° 付近にある (002) 底面の回折ピークは、窒素成分を含まない純 Ti 粉末を用いた SPS 焼結体 (c) に対して低角度側に移行しており、窒素成分は α-Ti 結晶中に固溶原子として存在することを確認した。なお、LENS 造形体 (a) において、2θ = 40.2° 付近にある (101) 面の回折ピークのシフトは見られず、窒素成分を含まない SPS 焼結体 (c) に近い回折角において検出されている。これは LENS プロセスにおいてレーザー照射により形成した Ti 粉末の溶融池が急速に凝固する過程で残留応力が発生し、これにより結晶格子の拡張が抑制されたと考えられる²⁴⁾。

次に、SEM-EBSD 解析による各試料の組織および結晶配向性を調査した結果を Fig. 12 に示す。ここで LENS 造形体 (a) における造形方向は図の下から上であり、粉末粒子径を超える粗大な旧 β 粒が積層方向に形成されたことがわ

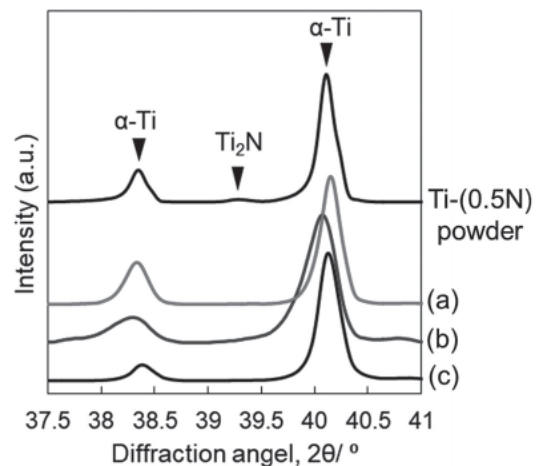


Fig. 11 XRD profiles of Ti-0.5% N powder, LENS Ti-N (a), SPS Ti-N (b) and SPS pure Ti materials (c).

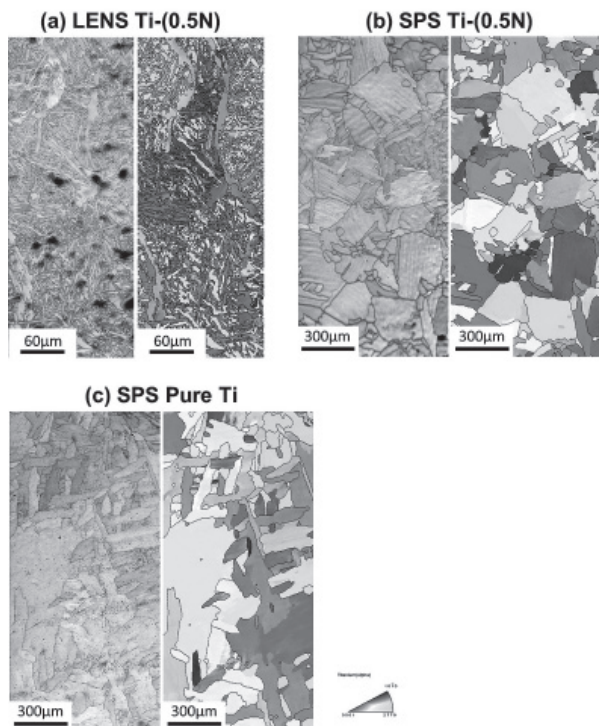


Fig. 12 SEM-EBSD analysis on LENS Ti-N (a), SPS Ti-N (b) and SPS pure Ti materials (c).

かる。また、金属積層造形特有の凝固過程に形成される柱状結晶組織を有しており、その大きさは他のSPS焼結体に比べて極めて微細であることから大きな冷却速度を伴って凝固したといえる。他方、SPS焼結体において、完全緻密化とTi₂N膜の熱分解の観点から焼結温度を1100°C (β相温度域)に設定したことで微細な等軸粒を伴わず、粗大な異形状α-Ti結晶粒が強い結晶配向性を有することなく形成された。なお、約0.5 mass%の窒素成分を含む試料(a)および(b)のSEM像において、粒界近傍には窒素成分の偏析・濃化域²¹⁾は見られない。

最後に、窒素固溶Ti粉末造形体の力学特性について紹介する。Fig. 13に各試料の引張試験で得られた代表的な応力-ひずみ線図を、また各試料における酸素と窒素の含有量および試験数n=3の平均値を併せて示す。0.5 mass%の窒素成分を含むLENS造形体(a)の引張強さは、窒素を含まないSPS焼結体(c)に対して約2.5倍に増大しており、α-Ti結晶粒の微細化強化を考慮してもその増加量は著しく大きく、窒素固溶強化によるものと考えられる。また、窒素を0.48 mass%含む純Ti焼結押出材において引張強さ1146 MPa、破断伸び11%との既往研究結果¹⁷⁾と比較すると、LENS造形体(a)の強度および延性は共に低い特性といえる。これは上記のTi-0.48%N焼結押出体が微細なα-Ti等軸粒(平均粒径6.6 μm)から構成されていることで結晶粒微細化強化と高い塑性変形能による延性向上によるものと考えられる。他方、0.5 mass%の窒素成分を含むSPS焼結体(b)においても引張強さは700 MPaを超える高強度特性を有しており、同程度の

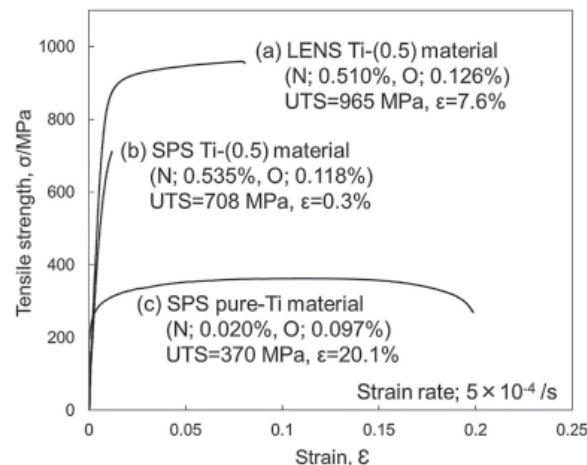


Fig. 13 Stress-strain curves of LENS Ti-N (a), SPS Ti-N (b) and SPS pure Ti materials (c) in tensile test at ambient temperature.

結晶粒径を有するSPS焼結体(c)と比較して顕著な強度増加を伴うことから、同様に窒素固溶強化に起因する結果といえる。なお、破断伸びが0.3%と顕著に減少しているが、これはα-Ti結晶粒が粗大かつ異形状を呈しており、さらに約0.5 mass%の窒素成分が固溶することで結晶粒の塑性変形が低下したことが要因と考えられる。

5. 結論

本稿では、チタン粉末積層造形体における窒素固溶強化の可能性に関して、出発原料となる2種類の窒素成分を含むチタン粉末の作製方法とその特性を紹介した後、窒素を約0.5 mass%含むチタン粉末から作製した窒素固溶チタン積層造形体の組織構想および力学特性について紹介した。溶融・凝固現象を伴う積層造形過程において、高い冷却速度を伴って溶融したチタンが凝固することで窒素成分の粒界近傍への偏析・濃化現象は抑制され、固溶強化が発現することを確認した。本稿で紹介したチタン造形体は、主に柱状結晶組織から形成されており、延性改善の観点からも熱処理などによる等軸α-Ti粒の形成が有効であり、また窒素固溶量の増加による更なる結晶粒微細化と固溶強化に関する検討が必要であると考えられる。

謝辞

本内容の一部は、国立研究開発法人科学技術振興機構 未来社会創造事業・探索加速型「地球規模課題である低炭素社会の実現」(H29～H31年度)において得られた研究成果であり、また実施に際して大阪大学国際共同研究促進プログラムによる助成を受けた。関係各位に謝意を表す。

引用文献

- 1) F. H. Froes and 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 and F. E. Wiria: "Selective laser melting of titanium alloy with 50 wt% tantalum: Microstructure and mechanical properties", *J. Alloys Compd.*, **660** (216) 461-470.
 - 5) M. L. Wasz, F. R. Brotzen, R. B. McLellan and A. J. Griffin: "Effect of oxygen and hydrogen on mechanical properties of commercial purity titanium", *Int. Mater. Rev.*, **41** (1996) 1-12.
 - 6) D. A. Porter and 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 and R. Caram: "Effect of cooling rate on Ti-Cu eutectoid alloy microstructure", *Mater. Sci. Eng. C*, **29** (2009) 1023-1028.
 - 8) Matt Bohlsen: "Seeking alpha: Quick Picks & Lists", *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 and M. Niinomi: "Biocompatibility of Ti-alloys for long-term implantation", *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, **20** (2013) 407-415.
 - 11) X.X. Ye, B. Chen, J.H. Shen, J. Umeda and K. Kondoh: "Microstructure and strengthening mechanism of ultrastrong and ductile Ti-xSn alloy processed by powder metallurgy", *J Alloys Comp.*, **709** (2017) 381-393.
 - 12) ASTM international: "Standard Specification for Titanium and Titanium Alloy Bars and Billets, ASTM B 348-9", Designation, (2009).
 - 13) Japanese Standards Association: "Titanium and titanium alloys - Sheets, plates and strips, JIS H 4600", *Non-Ferrous Metals & Metallurgy*, (2012).
 - 14) R. I. Jaffee: "The physical metallurgy of titanium alloys", *Prog. Met. Phys.*, **7** (1958) 65-163.
 - 15) H. Conrad: "Effect of interstitial solutes on the strength and ductility of titanium", *Prog. Mater. Sci.*, **26** (1981) 123-403.
 - 16) B. Sun, S. Li, H. Imai, T. Mimoto, J. Umeda and K. Kondoh: "Fabrication of high-strength Ti materials by in-process solid solution strengthening of oxygen via P/M methods", *Mater. Sci. Eng. A*, **563** (2013) 95-100.
 - 17) K. Kondoh, B. Sun, S. Li, H. Imai and J. Umeda: "Experimental and Theoretical Analysis of Nitrogen Solid-Solution Strengthening of PM Titanium", *Inter. J Powder Metal.*, **50-3** (2014) 35-40.
 - 18) S. Kariya, M. Fukuo, J. Umeda and K. Kondoh: "Quantitative analysis on light elements solution strengthening in pure titanium sintered materials by Labusch model using experimental data", *Mater. Trans*, **60-2** (2019) 263-268.
 - 19) 小泉雄一郎、千葉晶彦、野村直之、中野貴由、"金属系材料の3次元積層造形技術の基礎"、*まてりあ*, **56-12** (2017) 686-690.
 - 20) 塚本雅裕、"金属 AM 技術を支えるレーザ技術開発"、*スマートプロセス学会誌*, **6-3** (2017) 104-108.
 - 21) Y. Yamabe, J. Umeda, H. Imai and K. Kondoh: Tribological Property of α - Pure Titanium Strengthened by Nitrogen Solid-Solution, *Mater. Trans.*, **59-1** (2018) 61-65.
 - 22) H. A. Wriedt and J. L. Murray: *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, **8** (1987) 378-388.
 - 23) M. Omori: Sintering, consolidation, reaction and crystal growth by the spark plasma system (SPS), *Mater. Sci. Eng. A*, **287** (2000) 183-188.
 - 24) Dongdong Gu, Yves-Christian Hagedorn, Wilhelm Meiners, Guangbin Meng, Rui Joao Santos Batista, Konrad Wissenbach and Reinhart Poprawe: Densification behavior, microstructure evolution, and wear performance of selective laser melting processed commercially pure titanium, *Acta Materialia* **60** (2012) 3849-3860.