

日本チタン学会誌

Journal of The Japan Institute of Titanium

Vol. 4 No. 1 (2026)

特集

—Additive Manufacturingによるチタン合金の組織制御—



日本チタン学会
The Japan Institute of Titanium



目次

特集：Additive Manufacturing によるチタン合金の組織制御

Ti-6Al-4V の α' マルテンサイト延性から読み解く PBF 造形材の固有延性— β 域焼入れ材、PBF-LB、PBF-EB を貫く界面・転位機構— Intrinsic Ductility of PBF-Fabricated Ti-6Al-4V Interpreted through α' -Martensite Ductility—Interface and Dislocation Mechanisms Linking β -Field-Quenched Material, PBF-LB, and PBF-EB—	千葉晶彦 <i>Akihiko Chiba</i>	1
積層造形を利用した軽元素活用型高強度・高延性チタン材料の創製 Development of High-Strength and High-Ductility Titanium Utilizing Light Elements through Additive Manufacturing	刈屋翔太 他 <i>Shota Kariya</i>	7
レーザー粉末床溶融結合法により作製した準安定 β 型 Ti-Cr-Sn 合金の内部組織と力学特性 Microstructure and Mechanical Properties of Metastable β -Type Ti-Cr-Sn Alloys Fabricated by Laser Powder Bed Fusion	田原正樹 他 <i>Masaki Tahara</i>	13
レーザー粉末床溶融結合法による傾斜組成造形と合金探索への展開 Compositionally Graded Materials by Laser Powder Bed Fusion and Their Potential for Alloy Exploration	渡邊誠 他 <i>Makoto Watanabe</i>	18
X線透視および温度分布測定を用いた laser powder bed fusion における Ti および Ti 合金溶融挙動のその場観察 In-situ observation of melting behavior of Ti and Ti alloys during laser powder bed fusion using X-ray transmission and thermal imaging	若井悠貴 他 <i>Yuki Wakai</i>	24

レーザー粉末床溶融結合法により作製した準安定 β 型 Ti-Cr-Sn 合金の 内部組織と力学特性

Microstructure and Mechanical Properties of Metastable β -Type Ti-Cr-Sn Alloys Fabricated by Laser Powder Bed Fusion

田原正樹*・野平直希*・原島亜弥*・小笹良輔**・***・石本卓也****・*****・

小泉雄一郎**・***・中野貴由**・***・細田秀樹*

* 東京科学大学 総合研究院 ** 大阪大学 工学研究科,
*** 大阪大学 3DPTEC 総合センター, **** 富山大学 先進チタン国際研究センター

Abstract Metastable β -type Ti alloys are attractive biomaterials owing to their low Young's modulus and functional properties such as shape memory effect and superelasticity, and Ti-Cr-Sn alloys with high Sn content are promising candidates for biomedical shape memory alloys (SMAs). However, Sn addition beyond ~9 mol% inevitably forms brittle Ti_3Sn under conventional equilibrium processing, limiting compositional optimization toward SMA design. This study demonstrates a novel fabrication route for high-Sn (>10 mol%) metastable β -type Ti-Cr-Sn alloys using laser powder bed fusion (L-PBF) of pure elemental mixed powders. By exploiting the rapid solidification inherent to L-PBF, a homogeneous high-Sn β solid solution was obtained while suppressing ω phase and Ti_3Sn formation. The effects of laser power (180–360 W) on microstructure, phase constitution, crystallographic texture, and mechanical properties were evaluated. Under 360 W, complete melting yielded a single β phase with the strongest $\{110\}\langle 001\rangle$ texture, a compressive fracture strain of 12.8%, and a low Young's modulus of approximately 40 GPa, in good agreement with texture-based ab-initio predictions. Although shape memory behavior was not observed here, these findings establish a low-cost, foundational L-PBF process for accessing Sn-rich metastable β compositions beyond the conventional equilibrium boundary, providing a platform for future Ti-Cr-Sn SMA design.

Key Words: Additive manufacturing, Laser powder bed fusion, Metastable β -Ti alloys, Shape memory alloys, Ti-Cr-Sn

(Received: August 17, 2026)

1. 緒 言

1.1 準安定 β 型チタン合金とマルテンサイト変態

準安定 β 型チタン合金は、 β 安定化元素の添加により高温相である β 相を室温まで保持したものであり、低ヤング率や形状記憶・超弾性を示すことから生体材料として注目されている^{1,2)}。その機能特性の根幹にあるのがマルテンサイト変態である。これは原子の拡散を伴わず格子のせん断的な変位のみで進行する無拡散変態であり、チタン合金では bcc の β 相 (母相) から直方晶の α' 相への変態として現れる。変態は冷却により変態開始温度 M_s 以下で自発的に生じるほか、 M_s 以上では応力によっても誘起される (応力誘起マルテンサイト変態)。

これらを利用した機能特性が形状記憶効果と超弾性であり、使用温度に合わせたマルテンサイト変態温度の制御、すなわち合金組成の精密な調整が必要不可欠である。さらに合金組成は格子定数を変化させるため、形状回復可能なひずみ量に大きな影響を及ぼす。

また、マルテンサイト変態を阻害する要因として athermal ω 相が挙げられる。マルテンサイト変態が生じるように β 日本チタン学会誌 Vol. 4 No. 1 (2026)

相の相安定性を低下させると、athermal ω 相が生成しやすくなる。 $\beta \rightarrow \alpha'$ 変態と $\beta \rightarrow \text{athermal } \omega$ 変態は競合関係にあり、athermal ω 相が多量に生成するとマルテンサイト変態は生じなくなる。そのため、近年開発が進んでいる機能性 β 型チタン合金の多くでは athermal ω 相の抑制効果がある Sn や Al の添加が必須になっている。

1.2 Ti-Cr-Sn 合金における Sn 添加の限界

以上の背景のもと、我々は新たな機能性チタン合金として Ti-Cr-Sn 合金の開発を進めてきた^{3,4)}。十分に athermal ω 相を抑制するために 5~9 mol% 程度の Sn を添加し、室温で超弾性を発現するように Cr 添加量によりマルテンサイト変態温度を調整した。その結果、Ti-2.5Cr-8.5Sn (mol%) において室温で明瞭な超弾性を得ることに成功した。しかし内部組織観察の結果、この合金においても ω 相は完全には消失していなかった。前述の合金設計の観点からは Sn 濃度を可能な限り高くし、Cr 濃度を可能な限り低くすることで athermal ω 相が生成せず、大きな形状回復ひずみが期待できる。一方で Ti-Cr 系⁵⁾および Ti-Sn 系⁶⁾二元状態図 (Fig. 1)

やTi-Cr-Sn系の熱力学計算⁷⁾によれば1173 Kでβ相単相となるのはSn濃度が10.8 mol%以下に限られ、1173–1273 Kで溶体化後に水焼き入れする従来法では多量のSn添加でTi₃Snの生成が避けられない。

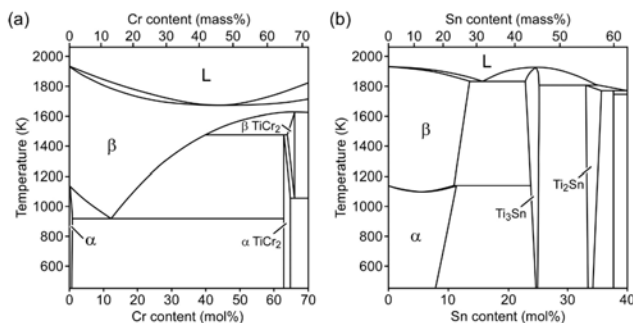


Fig. 1 The (a) Ti-Cr and (b) Ti-Sn binary phase diagrams, drawn after Refs. 5) and 6). Reproduced from Ref. 8) under CC BY 4.0.

1.3 積層造形とレーザー粉末床溶融結合法

そこで本研究では積層造形法に着目した⁹⁾。代表的手法であるレーザー粉末床溶融結合法 (Laser Powder Bed Fusion, L-PBF) では、造形ステージ上に数十μmの厚さで金属粉末を敷き詰め、断面形状に沿ってレーザーを走査して粉末を選択的に溶融・凝固させる操作を層ごとに繰り返す。材料学的に重要なのは、微小な溶融池 (メルトプール) が周囲の固体金属に急速に抜熱されるため、 10^5 – 10^6 K/s に達する極めて高い冷却速度が得られる点である¹⁰⁾。この急冷凝固により、通常の casting・溶体化処理では到達しえない、固溶限を超えた過飽和固溶体の形成が可能となる。

さらにL-PBFは、プロセスパラメータを通じて集合組織を制御できる点も重要である¹¹⁾。溶融池底部では下層の結晶粒を核として結晶がエピタキシャル成長し、bcc金属では優先成長方向<001>が最大温度勾配方向に揃いやすい。層間で走査方向を変えない一方向走査 (X-scan) では、この配向が積層方向に累積して強い集合組織が形成される。マルテンサイト変態は結晶学的に定義された格子変形を伴うため変態ひずみやバリエーション選択は方位に強く依存し、β相のヤング率も<001>方位で最小となる。集合組織の制御は形状記憶合金の機能設計に直結する。

一方でL-PBFには、予合金化粉末が高価という障壁がある。そこで、純元素粉末を混合して原料とし、レーザー照射時に合金化を完了させる「その場合合金化 (in-situ alloying)」が試みられている^{12),13)}。NbやMoのような高融点元素では未溶融粒子が残存しやすいが、CrはTiと融点が近くSnはより低融点であるため、Ti-Cr-Sn系はこの手法に適すると期待される。本研究では、従来法では作製困難な低Cr、高

Sn組成の合金を純元素混合粉末のL-PBFで作製し、レーザー出力が組織と相構成、集合組織、力学特性に及ぼす影響を評価した。なお本稿は文献⁸⁾の内容を基に解説したものである。

2. 実験方法

原料には、ガスアトマイズTi粉末 (10–45 μm, 99.7%)、プラズマ球状化Cr粉末 (15–53 μm, 99.9%)、ディスクアトマイズSn粉末 (27–43 μm, 99.9%) を用い、24時間混合して原料粉末とした。目標組成はTi-3.45Cr-10.33Sn (mol%)である。造形にはL-PBF装置 (EOS M290) を用い、Ar雰囲気下で5 mm×5 mm×9 mmの角柱試験片を作製した。入熱の指標にはエネルギー密度 E (J/mm³) を用いた。

$$E = P / (v d t) \quad (1)$$

ここで P はレーザー出力 (W)、 v は走査速度 (mm/s)、 d はハッチ間隔 (mm)、 t は積層厚 (mm) である。 $v=1200$ mm/s、 $d=0.08$ mm、 $t=0.06$ mmを固定し、 P を180、240、300、360 Wと変化させた ($E=31.25$ – 62.50 J/mm³)。レーザー走査方向は、各層間で走査方向を変えない一方向走査 (X-scan) とした。以下、各試料はレーザー出力 P で表記する。

相構成はXRD測定 (CuKα)、組成はICP-AESおよび不活性ガス融解法により評価した。組織観察にはSEM-EDSおよびEBSDを用い、いずれも造形体のXY面 (積層方向に垂直な面) を対象とした。また、この面からFIBにより切り出した試料に対してTEM観察を行った。集合組織はX線極点図測定により評価した。力学特性は2 mm×2 mm×5 mmの試験片を用い、X方向 (レーザー走査方向) を圧縮軸とする室温での圧縮試験により評価した。ひずみ速度 5.0×10^{-4} s⁻¹で1サイクルあたり1%のひずみを付与する9回の負荷-除荷サイクルを実施したのち、破断まで連続負荷した。ヤング率は、試験機や治具の影響を排除するため、試験片側面のスペックルパターンをデジタル画像相関で追跡する光学ひずみ計測法により求めた。あわせてVASPによる第一原理計算 (GGA-PBE、SQS法による54原子セル) からβ相の単結晶弾性定数を求め、実測した集合組織と組み合わせVoigt、Reuss、Hillの各モデル¹⁴⁾により多結晶ヤング率を算出した。

3. 実験結果と考察

3.1 組成変化とその場合合金化

Table 1に、造形前の混合粉末と $P=360$ Wで作製した造形体の組成を示す。造形前後の変化は小さく、Crが−0.16 mol%、Snが+0.56 mol%、酸素が+0.06 mol%であった。ただ

しこの程度の変化でも、マルテンサイト変態温度には無視できない影響を及ぼす。組成感受性はおよそ $-190\text{ K/mol\%Cr}$ 、 $-141\text{ K/mol\%Sn}^3$ 、 $-160\text{ K/mol\%O}$ であり、本研究の組成変化はマルテンサイト変態温度を約 60 K 低下させる。L-PBFで形状記憶合金を設計する際には、蒸発損失と酸素濃度上昇を見込んだ混合粉末組成の設計が必須であることがわかる。

造形前後の組成をTi-Cr-Sn三元状態図上に示す (Fig. 2)。いずれも 1173 K 状態図の $\beta/\beta+\text{Ti}_3\text{Sn}$ 境界 γ を超えたSn高濃度域、すなわち従来法であれば $\beta+\text{Ti}_3\text{Sn}$ の二相組織となるはずの領域に位置する。それにもかかわらず造形後の試料におけるXRD測定では、 $P=360, 300\text{ W}$ で β 相単相が得られ、 Ti_3Sn や TiCr_2 はいずれの条件でも検出されなかった ($240, 180\text{ W}$ ではわずかに α 相を認めた)。EDSによる元素マッピングを行ったところ、 $P=360\text{ W}$ でTi、Cr、Snが均一に分布した一方、 180 W ではCr-rich領域とCr-lean領域が観察された。これらの結果は十分な入熱条件下では、純元素混合粉末からその場合合金化により均質な高Sn含有 β 相固溶体が得られることを示している。

Table 1 Composition (mol%) of the Ti-Cr-Sn alloy before and after L-PBF ($P=360\text{ W}$). Reproduced from Ref. 8) under CC BY 4.0.

	Cr	Sn	Fe	O	Ti
Mixed powder	3.45	10.33	0.02	0.28	85.92
As-built	3.29	10.89	0.03	0.34	85.45

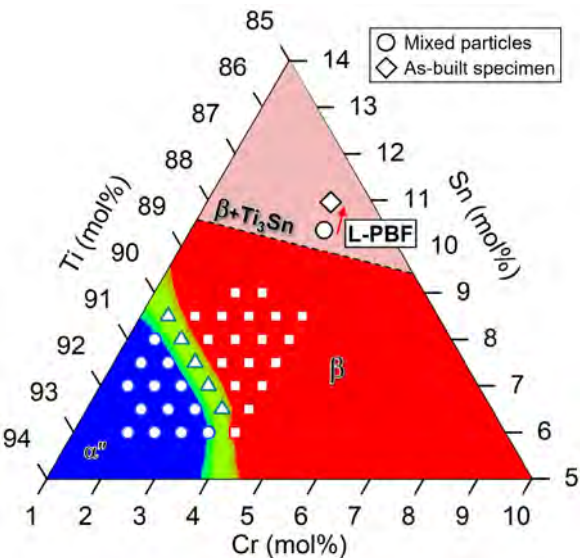


Fig. 2 Deviation from the target composition by L-PBF, plotted on the Ti-Cr-Sn ternary phase map (1173 K). Reproduced from Ref. 8) under CC BY 4.0.

3.2 微細組織と集合組織の形成

Fig. 3にSEM反射電子 (BSE) 像を示す。 $P=360, 300\text{ W}$ では、レーザー走査方向 (X) に伸長した粗大な結晶粒とともに、走査経路に対応するスキントラックや溶融池中央付近の亜粒界という、L-PBF材に典型的な組織が観察された。 $P=240, 180\text{ W}$ では結晶粒が微細化し、 180 W では前述のCr-rich領域とCr-lean領域への分離も明瞭であった。平均結晶粒径は $P=360, 300, 240, 180\text{ W}$ でそれぞれ $62.6, 35.4, 26.9, 12.6\mu\text{m}$ であり、入熱量の低下により溶融池が小さくなりエピタキシャル成長の継続性が損なわれるため単調に減少したと考えられる。

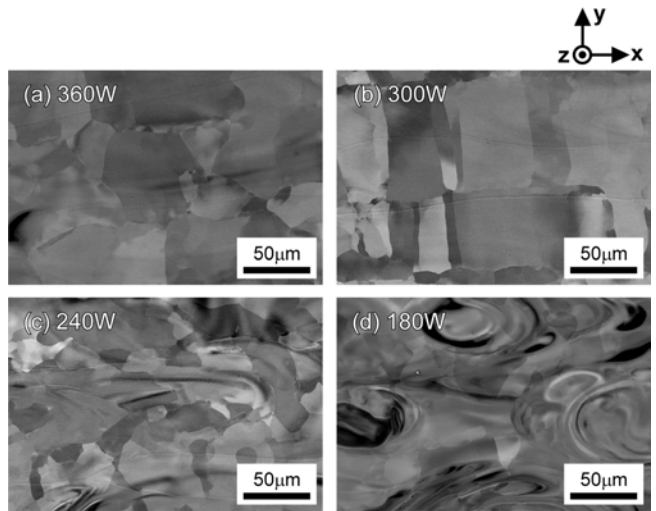


Fig. 3 SEM images of the XY plane of the as-built specimens: (a) 360 W , (b) 300 W , (c) 240 W , (d) 180 W . Reproduced from Ref. 8) under CC BY 4.0.

次にEBSD測定により結晶方位分布を調べた (Fig. 4)。レーザー出力によらず $\langle 001 \rangle_\beta$ 方位がX方向に、 $\langle 011 \rangle_\beta$ 方位がY、Z方向に優先配向し、これは $P=360\text{ W}$ で最も明瞭であった (180 W ではよりランダム)。ODF解析でも $\{110\}_z \langle 001 \rangle_x$ を主成分とする集合組織強度 I_{max} は $P=360\text{ W}$ で最大となった。これは同じX-scan戦略を用いた β 型Ti-15Mo-5Zr-3Al合金で報告される単結晶的組織¹¹⁾と同様であり、1.3節で述べたエピタキシャル成長がTi-Cr-Sn系でも働くことを示す。また $P=360\text{ W}$ 材のTEM制限視野回折図形では、 ω 相に特徴的な $1/3, 2/3 \langle 121 \rangle^*_\beta$ のスポットは極めて微弱であった。この結果は高Sn濃度Ti-Cr-Sn合金でathermal ω 相が抑制されるという既報⁴⁾と整合しており、目的通りにathermal ω 相の抑制に成功したことがわかった。

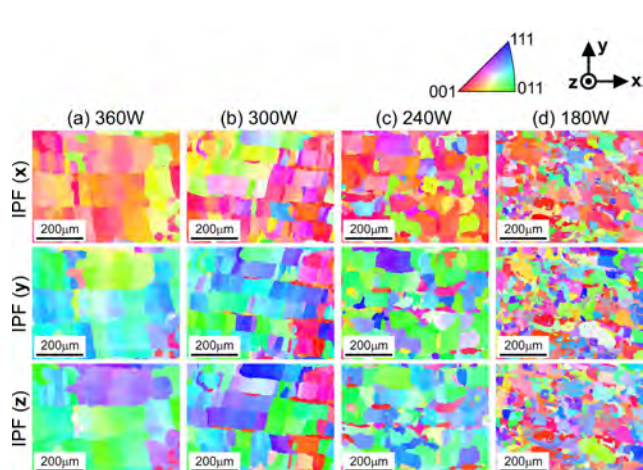


Fig. 4 IPF maps of the as-built specimens measured on the XY plane: (a) 360 W, (b) 300 W, (c) 240 W, (d) 180 W. Reproduced from Ref. 8) under CC BY 4.0.

3.3 力学特性

Fig. 5 に室温での圧縮試験による応力-ひずみ曲線を示す。いずれの試料も、除荷時に逆変態に伴う超弾性的なひずみ回復を示さなかった。また、一部の準安定 β 型合金で報告される加工硬化 (TWIP/TRIP に対応) や二段降伏 (応力誘起マルテンサイト変態に対応) も認められず、変形が主として転位すべりで進行したことが示唆される。すなわち本組成ではマルテンサイト変態温度が過度に低下し、応力誘起マルテンサイト変態が生じなかったと考えられる。圧縮強度 σ_{CS} は $P=360, 300, 240, 180$ W でそれぞれ 890、873、950、988 MPa であり、結晶粒の微細化とともに増加した。破断ひずみ ε_F は $P=360, 300, 240$ W で 12.8%、9.8%、11.9% であったのに対し、180 W では 5.0% で早期に破断した。Ti-Cr 合金では 12 mass% 以上の Cr 添加で延性が顕著に低下す

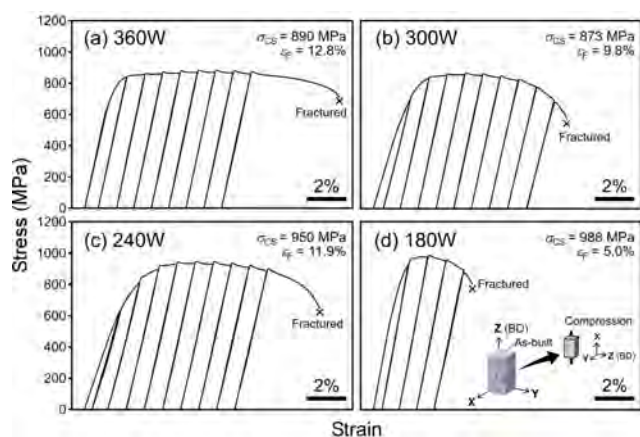


Fig. 5 Compressive stress-strain curves at RT for the as-built specimens: (a) 360 W, (b) 300 W, (c) 240 W, (d) 180 W. Reproduced from Ref. 8) under CC BY 4.0.

ること¹⁵⁾、および 180 W 材の Cr-rich 領域が Ti-16.2Cr-8.1Sn (mol%) に達していたことから、この延性低下は局所的な Cr-rich 領域の形成に起因すると考えられる。

3.4 ヤング率と集合組織の関係

生体材料として重要なヤング率について、実測値と計算値を比較した。第一原理計算による β 相の単結晶弾性定数は $C_{11}=121$ GPa、 $C_{12}=108$ GPa、 $C_{44}=48$ GPa であり、立方晶の力学的安定条件を満たした。これらと実測された ODF から算出した多結晶ヤング率を Fig. 6 に示す。均質な β 相単相が得られた $P=300, 360$ W では、実測値は Voigt 上限と Reuss 下限の間に収まり Reuss 推定に近く、弾性応答が単結晶弾性定数と集合組織に基づくモデルで定量的に予測できることが分かる。特に $P=360$ W 材は約 40 GPa と、一般的な $\alpha+\beta$ 型チタン合金 (110 GPa 程度) より顕著に低い。これは最も低弾性率の $\langle 001 \rangle_\beta$ 方位が圧縮方向に強く配向したためと考えられる。一方、 $P=180, 240$ W では実測値が Voigt 上限をわずかに上回ったが、モデルに含まれない α 相

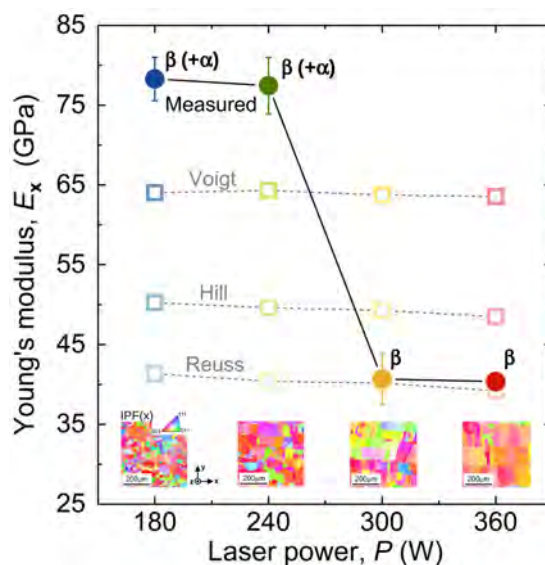


Fig. 6 Calculated polycrystalline Young's moduli (Voigt-Reuss-Hill models) based on ab-initio single-crystal constants and measured textures, with experimental data and IPF maps. Reproduced from Ref. 8) under CC BY 4.0.

の混在や組成揺らぎの影響と推測される。

3.5 形状記憶合金の積層造形に向けて

本研究の組成では形状記憶効果・超弾性は発現しなかったが、L-PBF 特有の急速冷却により平衡限界を超える高 Sn 濃度域まで β 相単相となり、準安定性を拡張できたことは重要な知見である。本合金の β 相は過度に安定化していた

と考えられ、Cr、Sn濃度を調整して変態温度を室温近傍に引き上げれば、室温で形状記憶・超弾性が発現し得ると考えられる。具体的には3.1節で示した組成変化(約60 K相当)を織り込んだ粉末組成の調整が必要となる。このような組成の微調整の観点からは本研究の純金属混合粉末を使用するプロセスは非常に有用であると考えられる。Ti-Cr-Sn系は元来安価¹⁶⁾であることもあるが、合金粉末を用いないためにわずかな組成調整を容易に行うことができる。これは形状記憶合金の組成探索において極めて重要であり、大幅なコストの低減が期待される。さらに造形後の熱処理なしにas-built状態で所望の特性が得られたことも実用上の利点である。今後は上記の組成調整を行い、L-PBFによる β チタン合金における形状記憶・超弾性の発現を目指す予定である。

4. 結 論

1. 純元素混合粉末を用いたL-PBFにより、従来法では作製困難な高Sn含有(>10 mol%)準安定 β 型Ti-Cr-Sn合金の均質な β 固溶体を、その場合合金化で作製できることを示した。
2. 造形体の組成はTi-3.29Cr-10.89Sn (mol%)であり、目標組成からの変動が認められた。この変化はマルテンサイト変態温度を60 K低下させるものであった。
3. 高出力条件($P=300, 360$ W)では、 Ti_3Sn や $TiCr_2$ の生成を抑制した β 相単相が得られ、athermal ω 相も十分に抑制されていた。
4. 一方向走査により、 $\{110\}_z<001>_x$ を主成分とする結晶方位制御が可能であった。
5. $P=360$ W材は、均質な組織、高強度(890 MPa)、良好な延性(12.8%)、低ヤング率(約40 GPa)を示した。

謝 辞

本研究は、池谷科学技術振興財団、JSPS 科研費(JP24K17493, JP22H00256, JP22K18899, JP22H05276, JP24H00986)及びJST CREST(JPMJCR2194)の支援を受けた。東京科学大学リサーチンフラ・マネジメント機構 CFC には TEM 試料作製(FIB)及び圧縮試験治具作製にご協力いただいた。記して謝意を表す。

参 考 文 献

- 1) A. Biesiekierski, J. Wang, M. Abdel-Hady Gepreel, C. Wen, *Acta Biomater.*, **8**(2012), 1661–1669.
- 2) S.S. Sidhu, H. Singh, M.A.-H. Gepreel, *Mater. Sci. Eng. C*, **121**

(2021), 111661.

- 3) M.S. Park, W.-T. Chiu, N. Nohira, M. Tahara, H. Hosoda, *Mater. Sci. Eng. A*, **822** (2021), 141668.
- 4) M.S. Park, W.-T. Chiu, N. Nohira, M. Iwasaki, M. Tahara, H. Hosoda, *Mater. Sci. Eng. A*, **869** (2023), 144790.
- 5) J.L. Murray, *Bull. Alloy Phase Diagr.*, **2** (1981), 174–181.
- 6) H. Okamoto, *J. Phase Equilibria Diffus.*, **31** (2010), 202–203.
- 7) Y. Gao, C. Guo, C. Li, Z. Du, *J. Alloy. Compd.*, **498** (2010), 130–138.
- 8) N. Nohira, C. Chen, Y. Jin, W.-T. Chiu, A. Umise, T. Teramoto, M. Tahara, R. Ozasa, T. Ishimoto, Y. Koizumi, T. Nakano, H. Hosoda, *Addit. Manuf.*, **124** (2026), 105213.
- 9) D. Herzog, V. Seyda, E. Wycisk, C. Emmelmann, *Acta Mater.*, **117** (2016), 371–392.
- 10) J.C. Colombo-Pulgarín, C.A. Biffi, M. Vedani, D. Celentano, A. Sánchez-Egea, A. Boccardo, J.P. Ponthot, *J. Mater. Eng. Perform.*, **30** (2021), 6365–6388.
- 11) T. Ishimoto, K. Hagihara, K. Hisamoto, S.-H. Sun, T. Nakano, *Scr. Mater.*, **132** (2017), 34–38.
- 12) M. Fischer, D. Joguet, G. Robin, L. Peltier, P. Laheurte, *Mater. Sci. Eng. C*, **62** (2016), 852–859.
- 13) T. Nagase, T. Hori, M. Todai, S.-H. Sun, T. Nakano, *Mater. Des.*, **173** (2019), 107771.
- 14) R. Hill, *Proc. Phys. Soc. Sect. A*, **65** (1952), 349–354.
- 15) S. Hanada, O. Izumi, *J. Mater. Sci.*, **21** (1986), 4131–4139.
- 16) Z. Zou, M.K. Dunstan, B. McWilliams, R. Hague, M. Simonelli, *Mater. Sci. Eng. A*, **902** (2024), 146619.

< 著 者 紹 介 >



田原 正樹 (たはら まさき)

2011 年 筑波大学大学院数理物質科学研究科 博士後期課程修了

2011 年 東京工業大学精密工学研究所 助教

2020 年 同大科学技術創成研究院 准教授
専門分野: マルテンサイト変態、形状記憶・

超弾性合金、準安定 β 型チタン合金