

令和 6 年 6 月 14 日現在

機関番号：32657

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K03792

研究課題名（和文）焼結型金属三次元積層造形技術によるTiAl系合金造形と造形・焼結現象の解明

研究課題名（英文）FFF Method Additive Manufacturing of TiAl-based alloy, and Analysis of their molding process sintering and phenomena

研究代表者

清水 透 (Toru, Shimizu)

東京電機大学・理工学部・研究員

研究者番号：60357217

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究において重要な開発要素は、1）十分な高粉体含有のフィラメント開発、2）開発フィラメントによる造形が可能なFFF方式造形装置開発、3）チタン系合金の焼結が可能な低価格加熱脱脂・焼結システムの開発である。先行研究で開発したフィラメントと造形装置、本研究で開発した超低酸素分圧炉を使用することによって、コンパクトかつ低コストでのチタン、チタン合金の積層造形を実現した。実施では自作フィラメントから造形装置による試験片の積層造形、脱脂・焼結、強度と品質評価を行い、造形実施可能であることを証明した。しかし、金属間化合物系チタン合金（TiAl, NiTi等）での実施は粉末入手が困難であり実施できなかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

学術的意義：低酸素分圧装置、およびマグネシウムフィルターを単独に、あるいは併用することにより、大気圧下、超低酸素分圧環境での還元焼結、特にチタンでの焼結が可能であることを示した。このことは、困難とされたチタン系金属間化合物合金への展望を示す。

社会的意義：従来、高コストである金属積層造形装置をコンパクトかつ低コストで実現可能であることを証明した。さらに、チタン系合金でも実施可能であることを明示した。このことにより、多品種少量生産分野、特にバイオマテリアルによるインプラントの造形、あるいは、極限環境における金属製品製造の可能性を示したことの社会的意義は大きい。

研究成果の概要（英文）：The important development elements in this study were 1) the development of filaments with sufficiently high powder content, 2) the development of an FFF-based AM system capable of molding with the developed filaments, and 3) the development of a low-cost heating, debinding and sintering system capable of sintering titanium-based alloys. Compact and low-cost lamination molding of titanium and titanium alloys was achieved by using the filaments and molding equipment developed in the previous study and the ultra-low oxygen partial pressure furnace developed in this study. The feasibility of the molding was confirmed through the lamination molding of test specimens from self-made filaments using the molding equipment, debinding and sintering, and strength and quality is evaluated. However, the implementation of intermetallic compound titanium alloys (TiAl, NiTi, etc.) was not possible due to difficulties in obtaining their powders.

研究分野：素形材加工、粉末冶金

キーワード：粉末冶金 チタン、チタン合金 FFF方式積層造形 AM 焼結 超低酸素分圧

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

FFF/FDM (ノズルから造形素材を吐出して積み上げる方式の三次元積層造形技術)により金属コンパウンドを積層し造形・焼結する積層造形技術(AM 技術)を確立し、チタン合金および TiAl 金属間化合物の AM 技術を実施する。造形には既存の FFF システムを改良して行う。しかし、TiAl 系合金は酸化性が高く高品位での焼結が困難である。そのため、超低酸素分圧での焼結が可能な超低酸素分圧炉を開発し、良好な焼結が困難なこれらの合金を高品質で積層造形・焼結する技術を確立する。最終的に TiAl 系合金 AM 造形可能な条件を明らかにし、さらに、超低酸素分圧雰囲気での焼結の有用性、工業利用の可能性についても明らかにする。

2. 研究の目的

TiAl 合金はその耐食性、耐熱性、比強度の高さから、航空、宇宙分野および生体医療分野への応用が進んでいる。一方、機械加工が困難であり、鋳造や粉末鍛造、MIM などによる成形が行われる。このような素材を FFF/FDM によるコストパフォーマンスの良い AM 技術により製造可能にする。さらに、研究開発に伴う 2 つの困難(成型技術、焼結技術)を学術的に解決する。

2. 研究の方法

3-1 焼結型の金属 FFF/FDM 技術の開発に関する研究

金属の AM 技術は、直接熔融型と焼結型の二つの造形技術に分けることができる。現在の技術の主流は電子ビームやレーザーによる直接熔融型が主流である。しかし、最近になり、設備が安価であり精密な造形も可能な焼結型が再注目されている。本研究では焼結型、特に FFF/FDM 方式の造形技術のための良好な造形材料(金属粉混入フィラメント)開発と良好な造形を補償する射出部の機構を開発する。フィラメントバインダーでは主流のポリアセタール系は分解時にホルムアルデヒドの発生があるため、それ以外の成分のバインダーを設計する。そのフィラメントを利用し、ノズル部の改良を行った低価格である RepRap 系造形装置で焼結前駆体製品の造形を実現する。設計にあたってはフィラメントに負荷を与えるボーデン形式の送り機構をさげ、直接送り出し方式を想定する。

3-2 超低酸素分圧炉の開発と焼結処理に関する研究

TiAl 合金は酸化性が強く健全に焼結することは困難である。焼結による造形法の一つである MIM 成型では、焼結による AM 技術と同様の脱脂焼結の過程を伴うが、その過程での酸化は避けがたい。そのため、Ti6Al4V 合金製品成型では、その疲労強度の低下が問題となり、また TiAl 金属間化合物の MIM 成型でも実用上十分な延性を引き出すには至っていない。現在、その品質を向上させる超低酸素分圧下での焼結が期待されている。燃料電池開発において実用化された酸素イオン導電体は、その機能を逆転して利用することにより高性能な酸素分離素子として利用できるが、そのことを応用して極めて高性能な酸素分離装置の開発が可能であり、低酸素分圧不活性ガスの調整が可能となっている。本研究では研究予算の多くは超低酸素分圧導入に向けられる。研究においては、金属加熱フィルターや超低酸素分圧発生装置を利用し、高品質の TiAl 合金の焼結が可能であるか確認する。また、炉材等の影響を考慮しながら酸化抑制・還元反応がどこまで可能かを確認する。

3-3 FFF/FDM 製造製品の機械的機能評価研究

焼結体の力学的特性評価(疲労強度、伸び等)および、金属学的評価(組織等)の様か研究を行う。特に、チタン合金では航空宇宙・生体応用の分野が想定される。しかしながら、機械的機能は焼結条件により大きく左右される。本研究では低酸素分圧焼結を導入し、その性能向上を図るが、その効果を評価する必要がある。評価は疲労強度を中心とした評価を中心に、組織評価までを計画する。

4. 研究成果

4-1 Ti 合金系フィラメントの実現と造形

1) Ti 系フィラメント、およびフィラメント用バインダーを開発した。開発バインダーは骨材成分、易脱脂成分、高弾性柔軟性分の三成分からなり、さらにチタン粉末混合時の酸化を避けるため 150-160 °C での軟化点を持ち、強度、柔軟性、成形性を具備する専用バインダーを開発した。

同時に既存装置の改良による金属 AM 用廉価 FFF 装置を開発した。造形では樹脂と比較して低強度のフィラメントを使用するため、フィラメント送り機構が金属含有フィラメントに適合し

た FFF 装置とした．このことにより，金属材料の FFF 造形が可能となった．



Fig,1 FFF 方式により造形した Ti 試験片

4-2 超低酸素分圧焼結炉の実現

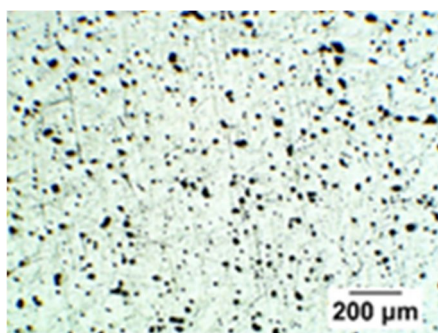
Ti 系粉末焼結のための焼結炉の改良をおこなった．焼結を試みるチタン素材は 純チタン，Ti6Al4V 合金，TiAl 金属間化合物を想定する．1150，1350 におけるチタニアの還元酸素分圧は 10-24atm，10-20atm であり，アルミナの還元酸素分圧は 10-30atm，10-25atm である．焼結に使用する G1 クラス高純度アルゴンガスの露点温度は-75 程度とされるが水分が供給配管や経路で混入し，実測値では酸素分圧 10-10atm となりチタン系材料の焼結には不十分である．焼結実験では，酸素分圧低減操作として，レベル 1 操作：G1 クラス Ar 使用，レベル 2 操作：600 加熱純マグネシウムフィルタによる低酸素分圧化，レベル 3 操作：酸素イオン交換フィルタによる低酸素分圧化，レベル 4 操作：酸素イオンフィルタ循環操作による低酸素分圧化を実施し，その効果を確認した．その結果，レベル 2 操作により，実測値で 10-16atm，レベル 3 操作により 10-21atm，レベル 4 操作により 10-24 の酸素分圧を実現した．レベル 3 の低酸素分圧化装置は科研費基礎基盤 C による研究費により購入した．レベル 4 の循環操作による低酸素分圧化への改良は先端加工機械技術振興協会 2021 年度研究助成により行った．

Table1. 低酸素分圧化操作と到達酸素分圧

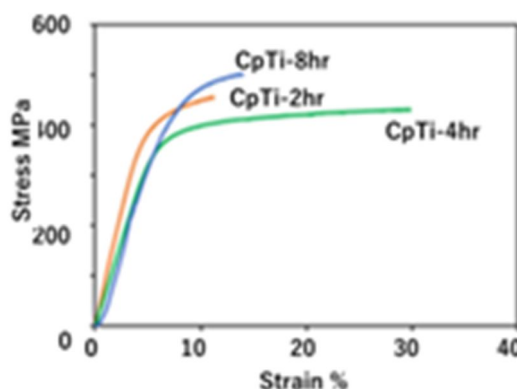
レベル	操作内容	到達酸素分圧(atm)
1	G1 クラス Ar のみ	$> 10^{-10}$
2	Mg (600) フィルタ	$< 10^{-16}$
3	低酸素分圧装置(70-)	$< 10^{-21}$
4	低酸素分圧装置(循環)	$< 10^{-24}$

4-3 造形製品の焼結と評価

純チタンおよび Ti6Al4V 合金での造形，レベル 2，レベル 3 での焼結，評価，を行った．純チタン (CP-Ti) では，1150 の低温でも延性を持つ良好な焼結が可能であった．Ti6Al4V 合金においても 1150 の低温焼結，高密度化が可能であったが，強度は不十分であった．



a)1150，2hr 焼結体



b)CP-Ti 応力ひずみ曲線

Fig.2 CP-Ti 造形体の組織と引張強度

4-4 まとめ

チタン系合金において、低コストで実施可能な FFF 方式による 3D プリンティングが可能である事が確認できた。このことにより、航空宇宙、医療分野でこの方式の利用が期待される。また、ここで開発された低酸素分圧焼結の技術は、アルミニウム、マグネシウムといった酸化性が強く、蒸気圧が低い金属の焼結への応用が期待され、従来困難であった軽金属の MIM、焼結型 3D 造形への応用が期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 清水透
2. 発表標題 FFF/FDM方式-焼結型金属3次元積層造形のためのフィラメント開発とその造形技術
3. 学会等名 紛体粉末冶金協会
4. 発表年 2021年～2022年

1. 発表者名 清水透
2. 発表標題 焼結型 FFF方式金属 AM技術の進展と造形用フィラメント開発の現状
3. 学会等名 粉体粉末冶金協会（招待講演）
4. 発表年 2023年～2024年

1. 発表者名 清水透, 本郷愛彌, 渡利久規
2. 発表標題 FFF法による金属積層造形技術の開発とラティス構造体造形の試み
3. 学会等名 日本塑性加工学会 春季講演会
4. 発表年 2024年～2025年

1. 発表者名 Toru SHIMIZU, Manato HONGO, Hisaki WATARI
2. 発表標題 Development of FFF AM Process for Metallic Parts and Fabrication of lattice structures.
3. 学会等名 International Conference of Powder Metallurgy (Yokohama) (国際学会)
4. 発表年 2024年～2025年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担 者	渡利 久規 (WATARI Hisaki) (90210971)	東京電機大学・理工学部・教授 (32657)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------