

樹脂薄膜コーティング粉末を用いたインクジェット積層造形技術

Additive Manufacturing by Using Inkjet Technique and Coated Powder Having Thin Resin Layer

佐藤 慎一郎*
Shinichiroh SATOH

佐々木 隆文*
Takafumi SASAKI

山口 大地*
Daichi YAMAGUCHI

岩附 仁**
Hitoshi IWATSUKI

山口 剛男**
Takeo YAMAGUCHI

要 旨

本論文では、新たな粉末積層造形法として、樹脂をコーティングした粉末を用いる結合剤噴射方式を紹介する。本技術はインクジェットを使用するため、レーザーや電子ビームを使用する粉末床溶融結合に比べて低インシャルコストで装置を提供できる可能性がある。加えて、本技術は結合剤となる樹脂を粉末にコーティングするため、材料種が変わってもインク浸透挙動の制御が可能であり、幅広い材料への展開可能性を有する。本技術で造形した焼結前駆体（グリーン体）は、粉末にコーティングされる樹脂量が少量であってもハンドリング可能な強度を示した。また、造形時のインク量を調整することで、グリーン体および焼結体の空隙率を制御できることを明らかにした。

ABSTRACT

We introduce a new type of metal additive manufacturing that applies a binder jetting method. We will provide the apparatus, which is based on a mass-produced inkjet printer, at a relatively low cost. Additionally, this method can be used in many kinds of materials because of using powder coated with water-soluble resin and ink which has a cross-link agent reacting with the resin. A green body which is made of the powder coated with less resin was strong enough to be handled. We also could control porosity of the green body and the sintered part by changing the ink volume that is jetted during the manufacturing of the green body.

* 画像エンジン開発本部 IIエンジン開発センター
Inkjet Engine Development Center, Imaging Engine Development Division

** 画像エンジン開発本部 機能材料開発センター
Functional Material Development Center, Imaging Engine Development Division

粉体粉末冶金協会講演概要集 平成28年度春季大会2-46A, p. 140 (2016). 粉体粉末冶金協会転載許可。

Reprinted with permission of IS&T: The Society for Imaging Science and Technology sole copyright owners of the *Printing for Fabrication 2016 32nd International Conference on Digital Printing Technologies (NIP) Technical Program, Abstracts, and USB Proceedings*.

1. 緒言

近年、立体物を水平にスライスした断面データを基に、紙、樹脂、粉体などの薄い層を積み上げて立体物を製作する積層造形¹⁾に注目が集まっている。積層造形の方式には、粉末積層造形方式^{2,3)}、光造形方式^{4,5)}、熱溶解積層方式^{6,7)}等がある。

金属材料を用いる積層造形では、粉末積層造形方式の中でも粉末床熔融結合²⁾が主流である。この方式では、積層した金属粉末材料にレーザーや電子ビームを照射し直接焼結することで造形物を得る。しかしながら、これらの手法ではビームコストが高い上に、造形中の熱管理や不活性ガスによる雰囲気管理等が必要となる。装置本体およびランニングコストを下げることは難しく、主に特殊な材料、用途に使用されている。

一方、粉末積層造形方式の一種である結合剤噴射方式³⁾は、積層された粉末に結合剤を塗布し、粉末を結合剤で固めることで積層造形を行う方式である。金属粉末を結合剤樹脂で固めた焼結前駆体（グリーン体）を造形後に焼結することで、目的の造形物を得ることができる。この方式では、結合剤の塗布にインクジェットを用いるため、粉末床熔融結合と比べて装置本体を安価にできる可能性がある。

我々は、電子写真分野で培った粉体技術と、インクジェット技術とを組み合わせることで、金属粉末材料に予め結合剤樹脂をコーティングする新しい粉末積層造形技術を開発した。本技術は、粉末表面にコーティングされた結合剤樹脂とインクとが反応してグリーン体が形成されるため、基材金属粉末材料種によるインク浸透挙動の変化が軽微であり、材料ごとの条件調整が容易である。これは幅広い材料に展開する上で、有用である。

本論文では、SUS316Lを基本材料とし、コーティング樹脂量やインク吐出量を種々検討した結果から、開発した造形技術のメカニズムや造形品質、ならびに他材料への展開について説明する。

2. 本技術の特徴

我々が開発した新しい粉末積層造形技術は、粉末材料に結合剤となる樹脂をコーティングし、このコーティング樹脂と反応する水系インクをインクジェットで塗布することで粉末を固化させる独自の技術である。本技術における固化メカニズムについて説明する（Fig. 1）。

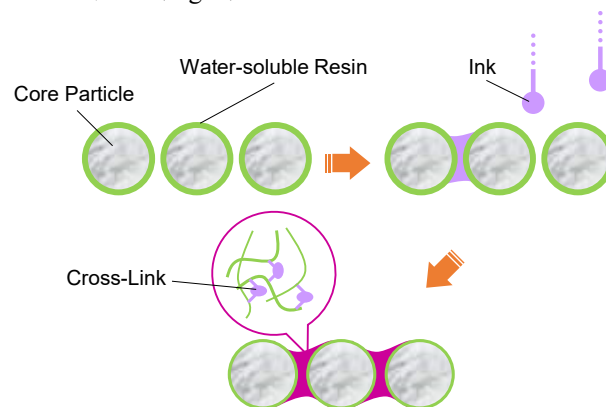


Fig. 1 Schematic illustrations of binding mechanism of the proposed method; reacting cross-link agents with water-soluble resin and forming chemical bonds in three dimension.

水系インクが粉末材料に塗布されると、塗布された部分のコーティング樹脂は溶解する。溶解された樹脂は、水系インクに含まれる架橋剤と架橋反応を起こす。その後、乾燥過程を経て架橋構造を持った樹脂が再固化する。再固化した樹脂は3次的に化学結合しているため、架橋前と比べて強度が高くなる。

3. 実験方法

本章では、材料作製から評価サンプルの作製に至るプロセスを説明する。

3-1 粉末材料

本検討では、圧粉焼結や射出成形などで広く使用されているSUS316L（山陽特殊製鋼株式会社製ガスアトマイズ粉）を材料に選定した。体積平均粒径は約14 μm で、分級等を行っていない。

このSUS粉末に結合剤樹脂をコーティングした。結合剤樹脂には、主成分がポリビニルアルコール（PVA）である水溶性の樹脂を使用した。樹脂のコーティング量は、コーティングされる樹脂のSUS粉末に対する重量比が0.2～1.5 wt%になるように調整した。コーティングされた粉末は、解砕機にて凝集物を解砕した。

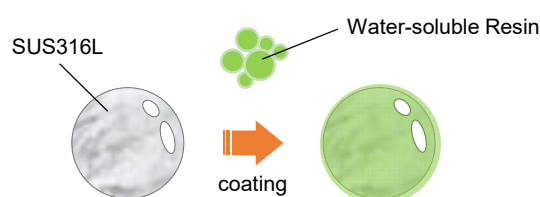


Fig. 2 Schematic illustrations of powder coating process.

3-2 インク

造形に用いるインクは、主成分を水とした。粘度調整剤、界面活性剤、保湿剤、架橋剤を少量加えることで、吐出信頼性を確保した水系インクを作製した。

3-3 粉末積層造形装置

本検討では、既存のインクジェットプリンタ RICOH GXe5500を使って、粉末積層造形装置を作製した（Fig. 3）。RICOH GXe5500はプリントヘッドが4つ搭載されている。ノズル間隔は300 npiで、1つのヘッドにつき384個のノズルを有している。本検討では、カラーインクは不要のため、すべてのヘッドに同一の造形用インクを充填した。

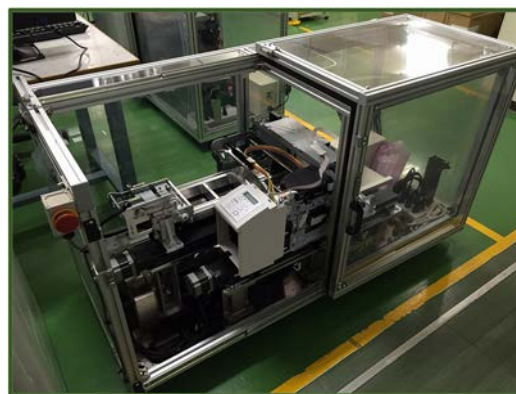


Fig. 3 Developed printing machine used in this research.

本検討で開発した粉末積層造形装置は、典型的な結合剤噴射方式の粉末積層造形装置と同様、供給槽と造形槽、槽の上を行き来するリコーター、インクを塗布するインクジェットヘッドを有する設計とした（Fig. 4）。供給槽と造形槽の底面にはそれぞれ昇降可能なステージを備え、昇降量を制御することで供給量および積層ピッチを決定した。リコーターは金属製の丸棒であり、移動方向に円筒が転がる方向と逆の方向に円筒を回転させながら移動させた。

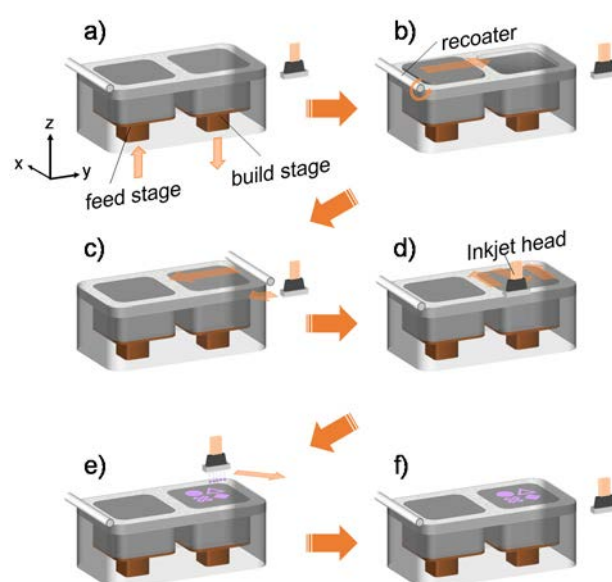


Fig. 4 Schematic illustrations of binder jetting process; a) moving feed and build stages, b)–c) transporting the coating powder from feed area to build area, and d)–f) depositing ink to form a cross section of the object.

インクジェットヘッドは、リコーターが初期位置へと戻った後、造形槽上に移動させた。インク吐出領域は、STLファイル等の3Dデータから積層ピッチ間隔に分割したスライスデータを元に決定された。これらの一連の動作を複数回繰り返すことで、目的のグリーン体を造形した。得られた造形物を造形槽から取り出し、非造形部の粉末を除去した後、乾燥・脱脂・焼結することで焼結体を得た。

3-4 造形・評価

グリーン体を形成する際の樹脂量が少ないほど、焼結前の脱脂工程を短時間にすることができると考えられる。したがって、より少ないコーティング樹脂量でグリーン体強度を確保したい。そこで、粉末材料にコーティングされる樹脂量とグリーン体強度との関係性を明らかにするため、異なるコーティング樹脂量の粉末材料で造形を行った。コーティング樹脂量は0.2～1.5 wt%の間で調整した。得られたグリーン体に対して、3点曲げ強度を測定した。

次に、1 voxelに吐出するインク量とグリーン体の空隙率との関係性を明らかにするため、異なるインク量で造形を行った。voxelとは、3次元空間における格子単位であり、その体積は2次元の解像度と高さ方向の積層ピッチによって決定される。1 voxelの体積を V 、インク滴下により収縮した1 voxelの体積を V' 、1 voxelに滴下されるインク量を V_i 、粉末のパッキング空隙率を ε_p 、造形されるグリーン体の空隙率を ε_g とすると、1 voxelに存在する粉末量はインク滴下前後で変わらないので、

$$V(1 - \varepsilon_p) = V'(1 - \varepsilon_g) \quad (1)$$

これより V' は

$$V' = \frac{1 - \varepsilon_p}{1 - \varepsilon_g} V \quad (2)$$

と表すことができる。したがって、 V_i は、

$$V_i = V' \varepsilon_g \quad (3)$$

$$V_i = \frac{1 - \varepsilon_p}{1 - \varepsilon_g} V \varepsilon_g \quad (4)$$

と考えることができる (Fig. 5)。グリーン体の空隙率 ε_g は、予備検討で45%前後となることがわかっ

ている。上記の式に基づけば、 V_i は約190 pLとなる。したがって V_i は190 pLを中心に、100～280 pLの間で調整した。得られたグリーン体および焼結体に対して、空隙率を測定した。この時、粉末のコーティング樹脂量は0.8 wt%とした。

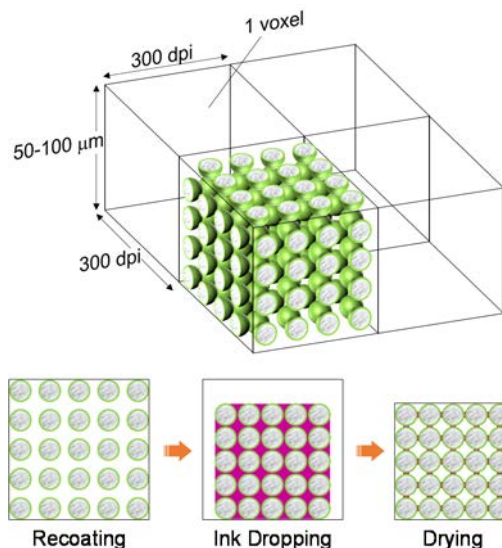


Fig. 5 Schematic illustrations of the voxel and shrink process by ink dropping and drying.

これらの実験では、供給槽ステージを234 μm上昇、造形槽ステージを84 μm下降させ供給槽から造形槽へと粉末を搬送した。このとき、リコーターの移動速度は50 mm/s、回転速度は30 rpsとした。評価サンプルのグリーン体形状は35 mm × 10 mm × 3 mmの板形状とした。また、焼結体のうち引張強度試験を行うサンプルに対して、焼結により収縮した板形状からダンベル形状への機械加工を行った (Fig. 6)。

さらに、本技術の多種材料への適用を検討するために、チタンとガラスの粉末を使って造形を行った。

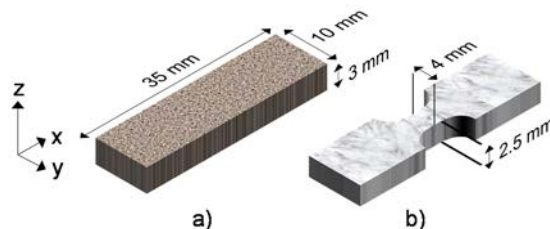


Fig. 6 Schematic illustrations of the shapes of a) green body and b) sintered part which is machined.

4. 結果

4-1 コーティング樹脂量とグリーン体強度

コーティング樹脂量0.8 wt%の粉末の表面を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した (Fig. 7) . コーティング前後で粒子表面のコントラストの変化が観察された. このコントラストの変化は, 樹脂がコーティングされていることを示している. コーティング後の粒子の断面をさらに拡大して観察すると, 粉末表面に80~110 nmの膜厚で樹脂が存在していることがわかった. 真密度約8 g/cm³, 体積平均粒径14 μ m のSUS316L粉末に樹脂を重量比0.8 wt%でコーティングさせると, コーティングされる樹脂の膜厚は理論上約110 nmである. このことから, 粒子表面に概ね均一にコーティングできていることがわかった.

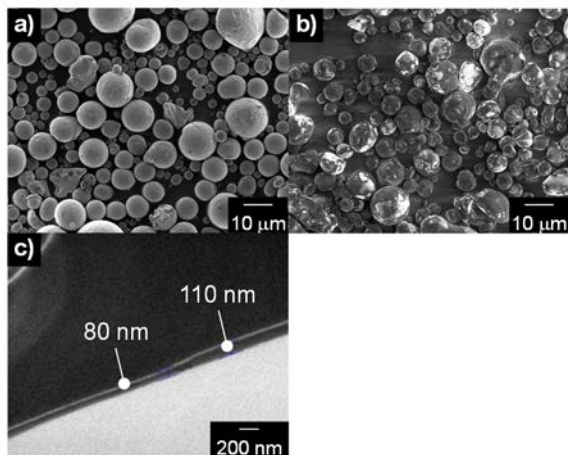


Fig. 7 SEM images of a) uncoated, b) coated SUS316L powder with water-soluble resin, and c) cross section of SUS316L powder coated with water-soluble resin.

造形後の余剰粉除去および焼結炉までの移動に十分耐えうるグリーン体の曲げ強度を5 MPaと設定し, コーティング樹脂量が異なる粉末で造形したグリーン体の3点曲げ強度を比較した (Fig. 8) . その結果, コーティング樹脂量が増加するにつれ, グリーン体の3点曲げ強度が強くなることがわかった. また,

コーティング樹脂量が0.3 wt%と少ない場合においても, 5 MPaを達成できることがわかった.

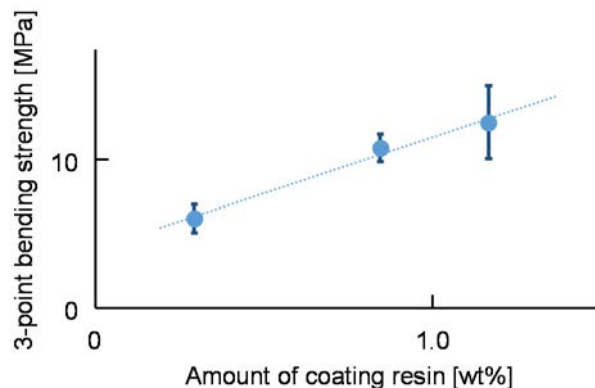


Fig. 8 Three point bending strength of the green bodies with different amount of coating resin.

4-2 インク量と空隙率

1 voxelに吐出するインク量を変えて造形物を作製し, 空隙率 ϵ を測定した結果, 1 voxelに吐出するインク量が増えるにつれ, グリーン体の空隙率 ϵ_g および焼結体の空隙率 ϵ_s が減少した (Fig. 9) . 焼結体の断面を観察すると, インク量が少ないサンプルでは, 積層ピッチに対応した層状構造となっていることがわかった (Fig. 10 a) . 一方で, インク量が多いサンプルでは, 積層ピッチに対応した層状構造は見られず, 一様な組織構造であった (Fig. 10 b) .

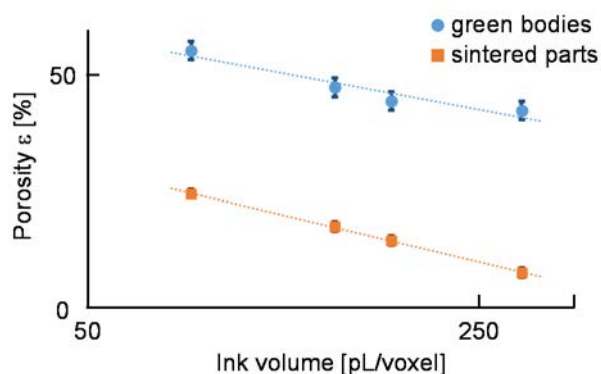


Fig. 9 Porosity of the green bodies and sintered parts produced with different ink volume.

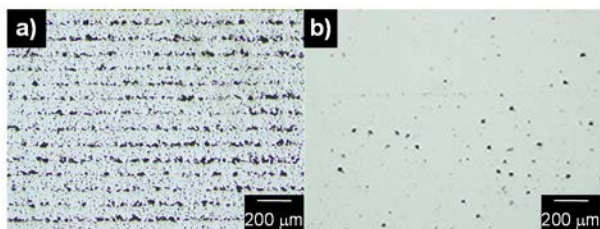


Fig. 10 Optical microscope images of the cross section of the sintered parts which are produced by jetting different ink volume per voxel; a) small amount case and b) large amount case).

4-3 造形品質

4-3-1 焼結体強度

焼結体の引張強度について、焼結体の空隙率および造形方向に着目して比較した (Fig. 11) . 粉末冶金の規格によれば、SUS316Lの引張強度は450 MPa以上が求められている⁸⁾. 積層方向に直交する方向に焼結体サンプルを引っ張った場合には、引張強度は空隙率の減少に伴い増加し、450 MPaを達成することがわかった. 一方、積層方向に焼結体サンプルを引っ張った場合には、空隙率によらず、引張強度は弱いことがわかった.

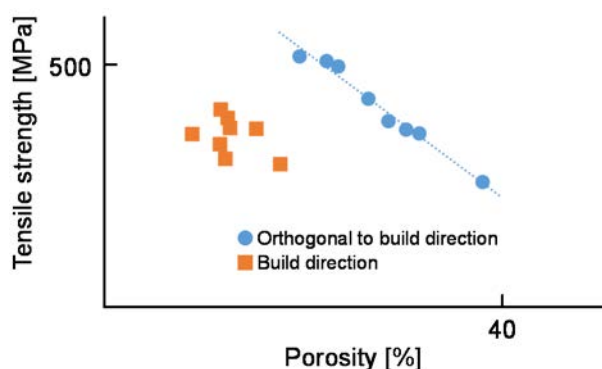


Fig. 11 Tensile strength of the sintered parts with different porosity.

4-3-2 多種材料への適用

本技術は、形状を造形した後に焼結を行うため、焼結可能な材料であれば適用可能な技術である. そ

こで我々は、粉末材料をSUS316Lからチタンやガラスに変え、造形を試みた. その結果、チタンやガラスでもSUS316Lと同様に、複雑形状を造形できるとがわかった (Fig. 12) .



Fig. 12 Photographs of sintered parts examples; a) SUS316L, b) Titanium and c) Glass.

5. 考察

5-1 造形物の内部構造の形成メカニズム

Fig. 9, 10に示した通り、グリーン体と焼結体の空隙率と組織構造はインク量に依存して変化する. これらの結果より我々は、本技術の造形メカニズムを次のように考えている.

リコーターによって積層された粉末は、タップや振動等の外力が加えられずに造形槽に搬送されている. したがって、積層された粉末はかさ空隙率とほぼ同等の空隙率で堆積している. インクが塗布された際に粉末の移動がない場合には、作製されるグリーン体の空隙率は積層された粉末の空隙率と同等になるはずである. しかしながら、グリーン体の空隙率は積層された粉末の空隙率と比べると15%程度減少している (Table 1) . このことから、インク塗布によって積層された粉末が圧縮されていることがわかる.

Table 1 Porosity of bulk powder, powder layer and green body.

Porosity of bulk powder [%]	Porosity of powder layer [%]	Porosity of green body [%]
61.0	60.5	44.5

粉末の圧縮挙動を、我々は次のように推測している (Fig. 13) . 塗布されたインクが浸透するにつれ、粉末にコーティングされた樹脂は溶解し、粉末間の接点を崩す。この時粉末は、粉末間に浸透したインクの液架橋力^{9,10)}によって凝集する。インク吐出量が少ない場合は、インク浸透部の凝集により、インク浸透部と非浸透部との界面に空隙を形成する。一方、インク吐出量が多い場合には、積層ピッチ分までインクが行き渡るため、空隙を形成しづらい。

しかしながら、空隙を比較的形成しづらい条件においても、積層方向への焼結体の引張強度が、積層方向に直交する方向への引張強度に比べて弱い (Fig. 11) . これは、造形物の層間部分に残存する空隙に起因するものと考えられる。今後は、層間部分の空隙を減らすような粉末条件や造形条件を検討し、改善を図る。

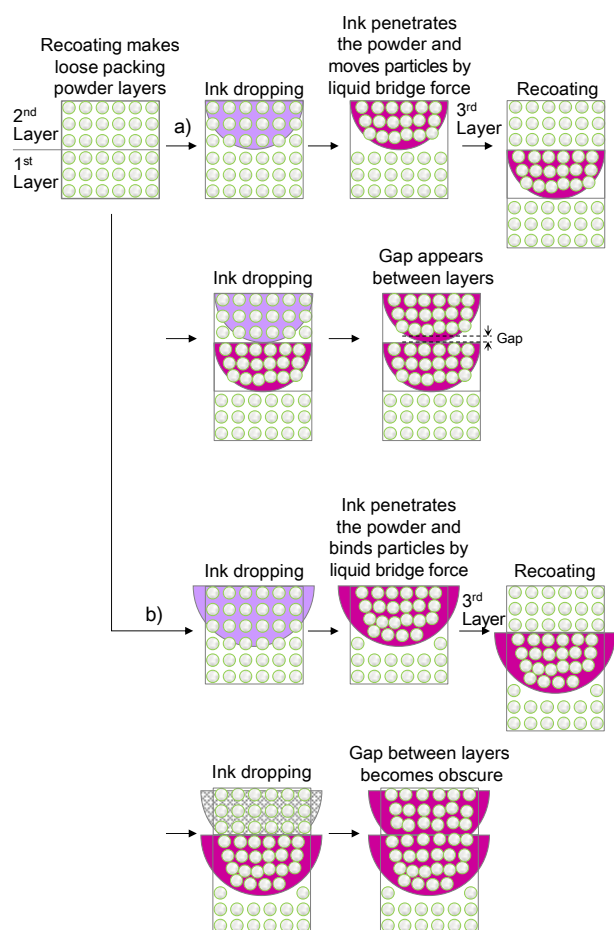


Fig. 13 Schematic illustrations of our hypothesis of ink and powder behavior; a) small amount case and b) large amount case.

6. 総括

我々は、電子写真で培ったキャリア製造技術と、インクジェット技術を融合し、安価な装置コストで、かつ、幅広い材料展開可能性を有する新たな粉末積層造形技術を開発した。本技術において、コーティング樹脂量の調整により、ハンドリング可能なグリーン体を作製可能なこと、および、インク量の最適化により、造形物の強度を向上できることを示した。SUS316Lに加え、チタン、ガラスにて、複雑形状の造形が可能なことを示した。

謝辞

本開発を進めるにあたり、旭硝子株式会社、浜松工業技術支援センターの関係者の方々には多くの助言を頂きました。この場を借りて、深く御礼を申し上げます。

参考文献

- 1) G. N. Levy et al.: Rapid Manufacturing and Rapid Tooling with Layer Manufacturing (LM) Technologies, State of the Art and Future Perspectives, *CIRP Ann-Manufact Tech*, Vol. 52, No. 2, pp. 589-609 (2003).
- 2) W. E. King et al.: Laser powder bed fusion additive manufacturing of metals; physics, computational, and materials challenges, *Appl. Phys. Rev.*, 2, 041304, pp. 1-27 (2015).
- 3) S. M. Gaytan et al.: Fabrication of barium titanate by binder jetting additive manufacturing technology, *Ceramic International*, 41, 5, pp. 6610-6619 (2015).
- 4) C. W. Hull (Uvp, Inc.): Apparatus for Production of Three-Dimensional Objects by Stereolithography, US4575330A (1986).
- 5) F. P. W. Melchels et al.: A review on stereolithography and its applications in biomedical engineering, *biomaterials*, 31, pp. 6121-6130 (2010).

- 6) S. S. Crump (Stratasys, Inc.): Apparatus and Method for Creating Three-Dimensional Object, US5121329A (1992).
- 7) M. Nikzad et al.: Thermo-mechanical properties of a highly filled polymeric composites for Fused Deposition Modeling, *Materials & Design*, Vol. 32, 6, pp. 3448-3456 (2011).
- 8) 日本粉末冶金工業会: 金属粉末射出成形材料-仕様, 第2版, p. 5 (2005).
- 9) N. Mitarai, F. Nori: Wet Granular Materials, *Advances in Physics*, Vol. 55, Issue 1-2 (2006).
- 10) N. H. Long: Strength Characteristics of Granular Materials with Adhesion Force Arising from Liquid Bridges, *Annual report of Japan Society of Civil Engineering*, Vol. 65, 3-093185-86 (2010).