

樹脂材料を中心とした、 3Dプリンターの現状と将来

横浜国立大学 Hagiwara Tsuneo
萩原 恒夫

成長戦略教育研究センター 連携研究員
〒240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-4
E-mail:ts.hagiwara@gmail.com http://www.thagiwara.jp

はじめに

30有余年前に試作模型を作製する目的で日本の小玉秀男氏により発明された光造形法を緒に各種三次元積層造形法(Additive Manufacturing = AM)が発明され実用化されてきた。これらの基本特許が消滅したことを契機に2012年に大きなブームが巻き起こり「ものづくり」の新しい流れができた。そして、AM法は簡便に3Dプリンティングと呼び、その装置を3Dプリンターと呼ぶようになった。折しもわれわれの生活環境にはデジタルによる大変革が起こりつつあり、Digital Transformation(DX)が叫ばれている。3DプリンティングはDXの担い手として、新しい「デジタルによるものづくり」の方法としての期待が大きく、最近では「オンデマンド生産」や「デジタル在庫」が話題になり、3Dプリンティングが最終製品製造の手段として大きく成長しようとしている。

2020年に始まった新型コロナウイルスのパンデミックは2年以上経ても今なおその感染は続いている。人々の移動が制限されて、もののサプライチェーンは大きな変貌を余儀なくされ、製造業の世界分業が見直されるとともにその地図が大きく変わりつつある。さらに、2022年2月24日に突如開始されたロシア軍のウクライナ侵攻に伴い、ロシアに対する経済制裁などにより、ものの移動にも大きなダメージを受けつつあり世界経済の地図もまた大きく変化している。

このような激動の時に、3Dプリンティングによる最終製品をデジタルデータから直接製造するための「新しいものづくり」を定着させるためには、3Dプリンターで利用する材料の一層のレベルアップが必要であり、材料会社を中心に世界の中の大企業の参入が続いている。本解説では2022年5月時点での3Dプリンターの材料を概観するとともにその将来について考察する。

3Dプリンティングとその分類

3Dプリンティング(AM)はASTMの定義の7種類とともに、レーザによる金属粉末焼結に切削を組み合わせた金属光造形複合加工法や金属粉末をレーザによる積層法(DED)に切削を組み合わせたもの、あるいは樹脂押出しに切削を組み合わせたものなどのハイブリッドタイプを加え、表1のように分類される^{1)~3)}。

3Dプリンティング市場

Wohlers Report 2022¹⁾によると2021年の全世界の装置、材料およびサービスからなる3Dプリンティングに関する市場は約1.8兆円で、そのうち材料市場は約3,000億円の規模を有している。2019年までは年率30%程度の割合で拡大してきたが、一昨年の2020年は新型コロナウイルス禍により伸び率は10%程度の伸びに留まった。しかし、2021年はコロナ禍が継続しているにも関わ

表 1 各種3Dプリンティング方式とその特徴・用途

積層技術(略称)	手段	材料	特徴	主な用途
液槽光重合法(VPP)	レーザービーム/スキャナ DLP、LCD/LEDランプ	エポキシ/アクリレートハイブリッド系 液状光硬化性樹脂 ウレタンアクリレート系液状光硬化性樹脂	高精度・高精細、大型の立体モデルが造形可能	工業製品の試作、機能試験 歯科、医療モデル フィギュア
粉末床熔融結合法(PBF)	レーザービーム/スキャナ 電子ビーム、インクジェット/赤外ヒータ	PA11、PA12粉末、PP粉末、PS粉末 SUS、Ti(合金)、Al、Co-Crなどの金属粉末 PE11、PA12粉末、PP粉末	最終製品の材料が使える	工業製品の試作、最終製品 インプラント、航空機部品
材料押出法(MEX)	熱/XYプロッタ	PLA、ABS、PEIなどの熱可塑性樹脂ワイヤ	汎用プラスチックからスーパーエンブラまで	デザイン確認、高性能試作、工業製品
結合剤噴射法(BJT)	インクジェット	石膏粉、砂/水系バインダ セラミック粉末 金属粉末/樹脂バインダ	高速、石膏プリンターではフルカラーも セラミックや金属では脱脂、焼成が必要	デザイン確認、頭蓋骨 鑄造用砂型、セラミック製品、金属製品
材料噴射法(MJT)	インクジェット	ウレタンアクリレート系光硬化性樹脂、天然ワックス	多彩な表現、フルカラーも	デザイン確認、試作確認 歯科、医療モデル
シート積層法(SHL)	レーザービーム、カッター ナイフ	紙、PVCシート、アルミニウムシート	紙ではフルカラーも	立体地図 簡易金型
指向エネルギー堆積法(DED)	レーザービーム 電子ビーム	金属粉末、金属ワイヤ	既存部品への追加造形、金属粉末の混合も	金属部品 肉盛り溶接
ハイブリッド	レーザービームおよび切削 MEXおよび切削	金属粉末 樹脂ワイヤ、ペレット	最終製品レベル	金属製品、射出成形用金型、樹脂製品

らず再び拡大し、23%の大きな伸びに回復した。この Wohlers Report 2022¹⁾で報告された各材料の販売額をもとに筆者が全世界の出荷量を推算すると、2021年は、液槽光重合法(VPP)や材料噴射法(MJT)で利用されている液状光硬化性樹脂が753億円で2,500トン、粉末床熔融法(PBF)用のポリアミド12(PA12)、PA11などの熱可塑性樹脂粉末が1,037億円で10,400トン、次いで材料押出し(MEX)用のABS樹脂などのフィラメント材料が595億円で6,000トンとなる。一昨年まで販売額の割合で長い間トップを維持していた光硬化性樹脂はその座を熱可塑性樹脂粉末に奪われた。しかし、全体が拡大しているので販売額としては増加している。

3D プリンティングとその用途

3Dプリンティングの主な用途は、Wohlers Report 2022¹⁾によると、①最終工業製品・部品33.7%、②機能試作24.4%、③教育・研究11.6%、④形状確認9.8%、⑤注型などのマスターモデル6.8%、⑥治具6.7%、⑦金属型関連3.5%、⑧その他3.5%と報告されている。最終製品を目的とする割合が前年2020年の31.6%から2021年には33.7%に増加しており、市場規模の拡大とともに最終製品・部品を目指した取組みが着実に拡大している。また、分野別に見ると、航空・宇宙16.8%、歯科・医療15.6%、自動車関連14.8%、家電・

消費材11.8%、教育・研究11.1%、国家・軍事6.0%、建築4.5%、その他12.6%となっており、ハイテク産業や歯科・医療などのヘルスケア分野での3Dプリンターの役割がますます重要となっていることが示唆される。

3Dプリンティングは当初から製品設計やデザイン、試作などの用途に使われてきたが、最近では工業製品への指向が多品種少量生産や個人の好みに応じたカスタム生産に流れが変わりつつあり、3Dプリンティングがこの流れに対応可能でその役割を増している。特に、3Dプリンターを用いることにより、デザイン(デジタルデータ)から直接最終製品に簡単に至れることからものづくりにおけるDXの観点から注目されており、そのための設計手段(Design for Additive Manufacturing = DfAM)も発展しつつある。

現状、3Dプリンターによる最終製品の直接製造には粉末床熔融法(PBF)を用いる金属製品や樹脂製品が大半を占め、その他スーパーエンジニアリング樹脂であるポリエーテルイミド(PEI)やポリエーテルエーテルケトン(PEEK)、ポリエーテルケトン(PEKK)などを利用する材料押出し(MEX法)や長繊維カーボンファイバーとともに樹脂を押し出すCFRP複合材料押出しが利用されている。

3Dプリンター材料全体の開発の大きな流れは、これら最終製品の用途を意識したものとなっている。

3D プリンターの材料とその動向

3Dプリンターで使用する材料は液状光硬化性樹脂、熱可塑性樹脂やその粉末、石膏粉末や自然砂のような無機物、鉄、アルミニウム、チタンなどの金属粉末に至る多種・多様な材料が用いられ、ユーザのニーズに応じて使い分けられているが、表1に分類される方式およびその装置に依存したものであり、現状ではわれわれの日常生活で利用されている材料のすべて使えるわけではない。

しかし、3Dプリンターを利用する産業が大きく成長しており、それに伴って材料開発が活発化するとともに、新しい積層造形法も開発されます。以下それぞれの方式についてその材料と動向を探ることとする。

3Dプリンターで三次元積層造形するための手段は、大別して以下の3つのカテゴリーに分類される。①光(主に紫外線)による硬化反応は、液槽光重合法や材料噴射法に利用。②熱は粉末床熔融法や材料押し出し法に利用。③バインダー材料による固定は、バインダー噴射法やPBF関連のハイスピードシンタリング(HSS)法に利用されている。

1. 液槽光重合用光硬化性樹脂

大型のレーザー方式の自由液面方式の液槽光重合(所謂光造形)装置では、半導体励起の固体レーザーから発振する355nmの紫外光が用いられ、造形用の材料である光硬化性の液状樹脂は主として、造形精度の観点から(脂環式)ジエポキシ化合物を主成分とし多官能アクリレートを含むいわゆるエポキシ系樹脂と呼ばれものである。これはラジカル反応とカチオン反応のハイブリッド構成となっており、最近ではさらにオキシタンアルコール化合物を含有させて、エポキシ化合物の反応速度の向上と、組成物の粘度低減により積層塗膜形成性の向上による造形時間の短縮を狙ったものとなっている。このオキシタンアルコールを含む光硬化性樹脂組成物は筆者らにより最初提案されたものであるが現在では各社で広く用いている。また、多くのエポキシ系樹脂組成物では取り扱い環境改善と、消失模型に用いた場合の消失残渣低減からエポキシ基の反応を開始する光カチオン重合開始剤は非アンチモン化が図られている³⁾。

液槽光重合法は発明当初から実部品への応用が期待されABS樹脂物性を目標としているが、靱性と耐熱性のトレードオフの関係の壁を打ち破れず、靱性を有するものは熱変形温度がなかなか60℃を超えられず、ABS相当品としての利用までには至っていない。そのため光造形法の利点である透明性を生かした用途や高精度で高精細な造形物が必要とされるところを中心に利用されてきた。

最近、自由液面方式の液槽光重合法が造形精度と経済性の点から優れており再度見直され、筆者を含め研究・開発者が多大な努力を払っているがここ10年近く目立った樹脂性能の向上は見られていない。

これに対して、405nmのLDレーザー機や、LEDを用いるDLP機やLCD機からなる下面照射タイプの規制液面方式の小型液層光重合装置は、この波長域でエポキシ系ハイブリッド樹脂用のカチオン重合開始剤とラジカル重合開始剤の好適な組み合わせが見つからないため、(メタ)アクリレートやウレタン(メタ)アクリレートからなる、いわゆるアクリレート系光硬化性樹脂のみが用いられている。このアクリレート系樹脂は硬化時の体積収縮率が大きく、小サイズの造形物ではその収縮率がさほど問題にならないのと、低エネルギーで硬化するので小型の装置には都合がよい。しかし、最終製品を意識するにつれて大きな造形面積を有する装置が次々に発表されており、硬化収縮や反り変形が顕在化してくると思われる。

この分野では最終製品を目指し、耐熱性と靱性を兼ね備えた材料の開発が加速されている。その一例として、オーストリアのCubicure社は、高分子量で高粘度のウレタンアクリレート系樹脂を高温に加熱して供給しながら高温条件下でレーザー描画を行うことで、高い耐熱性と靱性を兼ね備えた造形物を得ることに成功している⁴⁾。一方筆者らは、最終製品レベルの物性を目指し、硬いウレタンアクリレート系マトリックスに衝撃エネルギー吸収材料であるロタキサン化合物を添加して、耐熱性と耐衝撃性の両立を図ろうとする材料を提案している³⁾。

DLPを利用する連続引き上げ造形法が2015年に米国のCarbon3D社(現Carbon社)から提案されて以来、同様のDLPやLCDを利用する高速造

形装置が多数上市され非常に活況を呈している。最近ではこの高速造形装置を利用して最終製品を製造しようという試みが盛んに行われている。ABS樹脂と同等またはそれ以上の耐熱性と靱性を兼ね備えるとされる材料が、米国の3DS Systems社からFigure4装置の材料として上市されている。そのSDS書類から推定すると、主にイソシアヌレート系多官能ウレタンアクリレートを利用したもので、高剛性・高耐熱材料を得て最終工業製品の製造を目指している。造形物は促進劣化試験で5年相当経過後でも90%以上の物性を有している⁵⁾としており、顧客の評価結果に期待したい。

さらに、最近では大手化学会社の独国のBASF社⁶⁾やHENKEL社⁷⁾の活動が盛んで多品種の光硬化性樹脂を開発して上市するとともにDLP機メーカーやサービスビューロを取り込んだ囲い込み戦略を展開している。特にBASF社はすべての分野の3Dプリンティング材料に大量の投資を行っており、かつこの分野の経験者が多量に流入していることから今後の開発が注目される。HENKEL社もLoctiteブランドで米国のNexa3D社やStratasys社のOrigin One機などの高速DLP機/LCD機の装置メーカーに積極的に材料を供給している⁸⁾。

粉末床溶融法(PBF)用のPA12粉末では圧倒的なシェアを有するEVONIK社はPA12以外のPEEKなどのスーパーエンジニアリングプラスチック粉末や樹脂押しワイヤに加え、液状光硬化性樹脂組成物の分野にも進出してきた⁹⁾。光硬化性樹脂については後発ではあるが、3Dプリンティング市場を熟知しているため今後の活躍が期待される。国内では三菱ケミカル社は旧三菱レイオン社や旧日本合成社を社内に取り込んでおり、DLP機用の光硬化性樹脂の世界展開をヨーロッパの装置メーカーとの協業で進めている¹⁰⁾。

その他、材料メーカーであるスイスのRahn社、フランスのArkema社のSartomer部門、ドイツのDymax社、ベルギー Allnex社など原材料メーカーが装置メーカーや樹脂メーカーに特徴ある材料を武器に展開している。もちろん国内の光硬化性モノマーやオリゴマーのメーカーの活動にも注目しておく必要がある。また、光硬化性樹脂を利用して最終製品を製造のために、造形物性の性能向上をより目指して、カーボンファイバーや特殊無機フィ

ラーとのコンポジット材料の開発も進むものと推定している。

世界的規模で大手化学メーカーや専門材料メーカーが積極的に光硬化性樹脂市場に参入しているため、3Dプリンターの顧客の要望の強い光硬化性樹脂を使った最終製品造形への道が1~2年のうちに開かれるものと予感している。

2. インクジェット方式により光硬化性樹脂を吐出し紫外線ランプにより硬化させて積層する方式(MJT)

インクジェットのヘッドより吐出した光硬化性樹脂をUVランプで硬化させながら積層するインクジェットタイプの材料噴射方式の造形機(MJT機)は、日本のプラザー工業により発明され、特許出願されたが実用化はされず、イスラエルのObjet社(後にStratasys社に合流)にライセンスされ商品化され大きな市場を獲得している¹¹⁾。

この装置の光硬化性材料は反応速度の点と吐出ヘッドを加熱するために熱安定性に優れたウレタンアクリレート系材料が主に用いられている。これらの材料の特徴は吐出時の粘度に吐出ヘッドの制約から15mPa・s以下、好ましくは10mPa・s以下が求められる。そのために吐出ヘッドを60~70℃、場合によっては80℃近くまで加熱して吐出粘度の低減を図っている。これらの樹脂の粘度は室温(25℃)では100~150mPa・s程度となり、通常のVPP機の樹脂粘度がおおむね300~1,000mPa・sであるのと比べて、極めて低粘度の光硬化性樹脂組成物が用いられていることになる。

硬化物(造形物)の優れた物性を期待するためにはできるだけ高分子量(高粘度材料)の利用が望まれるため、組成物には高分子量のウレタンアクリレートと低粘度化に効果の大きい反応性希釈剤が多量に利用されている。代表的な反応性希釈剤としてアクリロイルモルフォリン(ACMO)やイソボルニルアクリレート(IBOA)であり、前者は希釈効果が大きく得られるとともに硬化物の物性は優れているが、吸水性が高く、寸法精度の経時変化には注意が必要となる。また、後者は吸水性に対しては優れているが、臭いが極めて強いことから、作業環境の点から嫌われている。Stratasys社のMJT機(PolyJet)は、表現が多彩(多色、硬軟、グラデーション)であることが大きな特徴であり

大きなシェアを持っている。材料では反応性希釈剤にACMOを用いているため、造形物の吸水率が高く(1.4~1.5%)、高湿度の日本や東南アジアでの利用では寸法精度の維持に注意が必要である。このACMOの代替品となるような粘度低減効果が大きく疎水性に優れ、無臭で安全性の高い希釈モノマーの開発が強く望まれている。

また、Stratasys社のPolyJetではサポート材を取り除くのに注意や根気を要する場合があったが最近ではサポート材の改良により徐々に改善されつつある。Stratasys社のPolyJet機はデザインや試作分野で広く普及しており、顧客はより高性能な材料を期待しているが、現状高い透明性や造形物がより実物に近い表現を示すものに注力しているものが提供されている。

3DSystems社はMJT機としてワックスを吐出する造形装置を宝飾産業向けに上市している¹²⁾が、一般工業用途として、サポート部をワックスで形成しモデル部分は光硬化性樹脂を用いる造形装置を販売している。この装置はStratasys社のようにカラー化や多用途化は行わず、試作や形状確認モデルの作製に焦点を当てており、インソルニルアクリートを反応性希釈剤としていることから造形物の24時間吸水率は0.5%と低く抑えられている。日本のキーエンス社からStratasys社の装置と同様のMJT機が上市されているが、その特徴は水溶性サポート材にあり¹³⁾、3DSystems社と同様にあまり多くの用途を狙わず高精度試作にターゲットを絞り、吸水率が0.35%の材料を提供しているため試作用途では評価が高いが、ここ数年新しい材料の発表がない。

2.5次元のラベル印刷を得意とするミマキエンジニアリングからフルカラーの形状確認モデルの分野に用途を絞った造形装置が上市されている¹⁴⁾。造形物の色彩は豊かであり、特定市場の顧客には好評で、今後の材料の拡充で更なる発展を期待したい。

粉末床溶融積層造形 (PBF) 用材料

1. 熱可塑性樹脂粉末

主にPA11、PA12などの結晶性熱可塑性樹脂粉末のレーザーの熱モードによる粉末床溶融積層造形

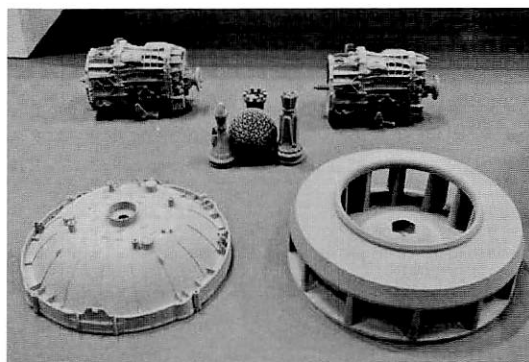


図1 東レ/アスペクト社のPPS造形物例(筆者撮影)

法は、1980年台後半米国のテキサス大学のグループの発明の頃から長い間材料での進歩はほとんどなかった。その理由は、結晶性の熱可塑性樹脂粉末がレーザーの熱で溶け、再び固まる(結晶化する)までの温度間(プロセスウインドウと呼ぶ)の準安定状態で反りの発生を抑えて積層するためであり、このプロセスウインドウが充分広い結晶性熱可塑性樹脂はこれらPA11、PA12以外に適当なものが見当たらなかったためであった¹⁵⁾。そのため、物性向上や機能性向上を目的に短いカーボンファイバー、ガラスビーズ、アルミ粉末などを混合して利用されてきた。しかし、3Dプリンターを広く利用しようとする動きで新しい材料の開発が進んでいる。日本のトライアル社によりポリプロピレン(PP)が開発され、現在はアスペクト社から販売され、自動車産業を中心に利用されている^{3)、16)}。このPPについて、最近、BASF社が戦略的な価格設定で積極的に展開を図り、フランスのProdways社を中心にユーザー拡大を目指している¹⁾。

一方、アスペクト社はPBF方式でのスーパーエンジニアリング樹脂の適応を積極的に展開し、東レ社と共にポリフェニレンスルフィド(PPS)のPBF造形(図1)を完成し市場展開を図っている。このPPSのPBF適応を契機にPA6やPA66、さらにはポリブチレンテレフタレート(PBT)へ適応を拡大している^{3)、16)}。

また、EOS社では、高温造形が可能な装置(EOSINT P800)により、高価なPEEK粉末のPBF造形を可能としていたが、造形に利用されなかった部分の粉末材料の再利用が難しいためと、装置

の負荷低減のため、少し造形温度が低く粉末材料の再利用が可能なPEKKにシフトしている。一方、Arkema社の主力のPA11の持つ靱性が見直され、その利用例も数多く発表されている。顧客はPA材についても選択肢が広がり使い分けられる時代になった。

PBFの基本特許も消滅したことにより、2014年から比較的安価なPA粉末の積層装置がスイスのSintratec社やポーランドのSinterit社、台湾のXYZ社などから上市されている。規制液面方式の液槽光重合機(レーザ廉価機)で大成功を収めた米国のFomlabs社は廉価機Fuse1を2017年に発表し、2021年に約300万円の価格設定で上市したことで市場を活性化させている。これら廉価機のPA12材料は小出力赤外レーザの吸収効率を増大させるために吸収剤を添加した灰色の粉末が用いられているが、今後はナチュラル(白色)粉末材料とともに、材料の拡充が期待されている。

一方、2014年にHP社がJet Fusionと名付けた熱可塑性樹脂粉末にカーボンブラックなどの赤外線吸収液剤をインクジェットノズルより吐出し、その部分を赤外線ヒータで加熱溶解させて三次元積層物(図2)を作成する装置を上市して大きく成長している。この造形方法は高速であることからHigh Speed Sintering (HSS)機とも呼ばれている。このHSS造形は粉末床熔融法に分類され、高速であることからその役割が急速に拡大し、産業界に大きなインパクトを与えている。HP社に引き続き、独国のvoxeljet社、Zaar社を買収した米国のStratasys社が参入して、最終製品を狙った3Dプリンティング市場を活性化させている。材料はPA12のみならず、PPや熱可塑性ポリウレタ

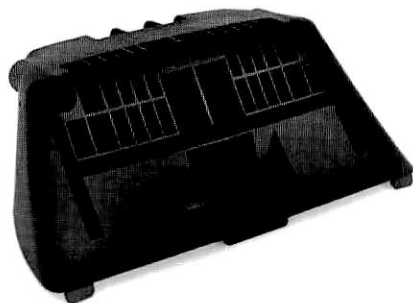


図2 HP社のJet Fusion機(HSS機)によるPA12造形物例(筆者撮影)

ン(TPU)にも拡大し、適応を広げていることからますます重要度が増してくると考えられる¹⁾。

2. 金属粉末

3Dプリンターを利用して最終製品を製造するために金属粉末の積層造形(PBF)が大きく進展してきた。2015年以降、金属3Dプリンターの普及が拡大しており¹⁾、その材料である金属(合金)粉末はほとんどのものが利用可能であり、アルミニウム合金や、熱伝導率の高い銅(合金)の利用も可能となって大きな市場が形成されている。このための金属粉末の製造メーカーも市場の拡大とともに内外の多数社が立ち上がっており用途に応じた選択肢が広がっている。国内では2013年に開始した経済産業省の「超精密三次元造形システム技術開発プロジェクト(TRAFAM)」で山陽特殊鋼や大同特殊鋼などが金属3Dプリンター用粉末を開発して品揃えが増えている。

スウェーデンのARCAM社(現GE Additive)は金属粉末の積層造形法としては他より遅く2002年に電子ビームを用いた装置を上市した。当初の造形物は精度などの点から実用性を疑う評価もあったが、この方法は造形室を真空にすることで金属粉末の酸化を防ぐとともに予備加熱を行うことと、電子ビームを電磁制御して走査することにより高速な造形が可能となっている。そのためレーザによるPBF機よりも「生産性で優れる」と多くの支持を得ている。特にインプラント用のチタン金属やその合金(Ti6Al4Vなど)粉末の造形で医療分野では大きな地位を獲得している。また、これらは航空機部品の製造にも大きな役割を果たしており、3Dプリンターが大きな役割を果たしたエンジンで空を飛ぶ時代になっている。TRAFAMプロジェクトの成果として電子ビーム機が日本電子社と多田電機社から上市され国内での普及も加速されるものと考えている。

材料押し出し法 (Material Extrusion)

米国のStratasys社を設立したクランプ氏により、非晶性の熱可塑性樹脂を細いワイヤ状で供給しヘッド内部のヒーターで加熱溶解させ、極小のノズルから吐出させながらデータに沿って1層ずつ積層させて三次元造形物を得る造形方法は

1988年頃発明された。装置のシンプル性と利用可能な熱可塑性樹脂が多いことより大きく発展してきた。その産業向けのワイヤ材料はABS樹脂が代表的なものであり、ポリカーボネート(PC)樹脂、PC/ABSアロイ、PPSF/PPSU樹脂、ポリエーテルイミド樹脂(ULTEM)など熱可塑性のエンジニアリングプラスチックからスーパーエンジニアリングプラスチックに至る広範囲な材料が利用可能になっている。最近では微結晶性のPA12も利用可能であり、このPA12にはカーボンファイバーなどを含有させたものが高性能な材料として注目され利用が進んでいる¹⁷⁾。

オーバーハング部を有するものに必要なサポート材として、現状では、苛性ソーダ水溶液で可溶なカルボキシル基(-COOH)含有熱可塑性樹脂が主に利用されている。そのため除去性が優れるとともに安全性に優れたサポート材、たとえば、単純な水やアルコールなどに可溶な材料が期待されており、Infinit Materials Solution社はAquasysブランドで新しい水溶性サポート材の供給を始めている¹⁸⁾。

1. デスクトップ3Dプリンター用材料

英国のBath大学を中心にオープンソースのRepRapプロジェクトが2005年にスタートし、大きく発展した。Stratasys社の樹脂押出し(MEX)造形機の基本特許が米国で2009年に切れたことを契機に次々にベンチャー企業が立ち上がり、これが契機で2012年の3Dプリンターブームとなった。このMEX式の廉価版3Dプリンターの製造会社は今日世界中で200社以上あるものと推定される。2021年には80万台が出荷¹⁾されたとされ、累計で

は500万台を超えているとされている。これら安価な3Dプリンターが利用するユーザー層を広げさらなる発展を遂げている。

それらの材料は当初造形室の温度制御が不要で造形時の反りの小さいポリ乳酸(PLA)が主体であったが、ごく最近、Stratasys社の造形室内温度制御の基本特許が消滅したため、造形室内の温度制御を備えた装置が各社から多数上市されて使用可能な樹脂材料が広がっている。ABS樹脂ワイヤーからスーパーエンジニアリングプラスチックに至る各種樹脂ワイヤーが上市され、廉価機でもすでにPEEKの造形やPEI、PESの造形も可能となっている。これら廉価機用の水溶性サポート材の開発も進み何種類かが上市されており、使い勝手の向上に寄与している。また、造形の高速度と造形物の物性の向上を図った大型装置が次々と発売され、選択に迷うほどになっている。

2. ダイレクトペレット樹脂押出し積層造形機の台頭

樹脂押出し方式の積層造形システムに熱可塑性樹脂ペレットを直接熔融押出し造形する方法に多くのメーカーが参入して活発化している。ペレットを直接押出すことによりワイヤ化しなくても済むため原材料費がワイヤに比較して約1/10ほどになり大幅に安価になる。また、ユーザー独自のコンパウンド(配合物)が利用可能なため多くのカスタマイズが可能となり、高性能化が期待できる。大規模な製造システムやロボット化が可能であるという利点も有している。

さらには、PETなどの再生プラスチックの利



図3 エス・ラボ社の大型造形物例(塗装して仕上げ済み)

(出典：日刊工業新聞社 ニュースイッチ、<https://newsswitch.jp/p/21371>)

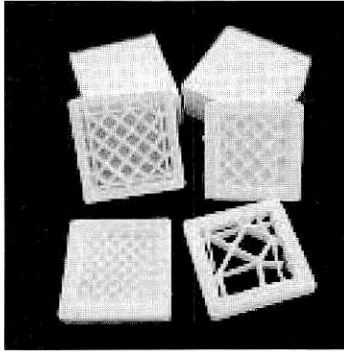


図4 Nanoe社のMEX方式セラミック造形物の例(焼成後)(筆者撮影)

用の可能性があり、環境指向に優れ、固形廃棄物を最小限に抑える役割を果たすことも期待されている。国内ではS-lab社¹⁸⁾やExtraBold社¹⁹⁾が手がけており巨大な造形物の作製で注目されている。図3にエス・ラボ社の大型造形物例を示す。海外では多数社が参入しているが、特に造形製品の向上を図るために切削を組み入れた複合化(ハイブリッド化)装置が米国のTITAN Robotics社(3D Systems社に買収)から2021年4月に発表されている。おそらく他社も追随し大型のものを精度良く短時間で経済的に作ろうという試みはさらに進化していくものと推定される。

3. 複合材料3Dプリンティング

ABS樹脂などのワイヤを溶融押出しする際にカーボンファイバーなどの連続繊維を重ねて積層し高強度の造形物(CFRP)を得る装置は米国のMarkforged社から上市され、最終製品と同等あるいはそれ以上の機械的物性を有する造形物が得られることから、ここ数年で大きく成長した²⁰⁾。この最終製品の造形の例としてはドローン部品の造形がよく知られている。ルクセンブルグのAnisoprint社はMarkforged社と積層方法が少し異なるCFRP造形装置を販売し、これも大きく注目されている¹⁾。

4. セラミック含有ワイヤや金属含有ワイヤを利用するMEX造形

MEX造形は大きな広がりを見せており、フランスのNanoe社はセラミック含有ワイヤを用いてセラミックの造形(図4)を行うことを提案して注目されている²¹⁾。国内では第一セラモ社がMEX

機用の各種セラミックコンパウンドを開発しており応用展開が始まっている²²⁾。

前記Markforged社は金属粉末を含有するMEXワイヤ利用の金属造形用プリンターシステムを上市しており、極めて簡易に金属造形物が得られることからその応用展開が進んでいる²⁰⁾。

バインダー噴射法 (Binder Jetting)

1. 石膏造形

米国のマサチューセッツ工科大学(MIT)のE・サックス氏らにより1989年に水系の結合材をインクジェットノズルから吐出させて粉末を固化させ積層することで立体造形物を作成する方法が開発された。このライセンスを受けて設立されたZ Corporation(後に3D Systemsに買収)は、インクジェットによりデンプン粉末を積層造形する装置を1996年に発表した。その造形速度は、これまで発展してきた液槽光重合法や粉末床溶融積層法に大きな衝撃と驚きを与えた。造形物は精度についてはあまり議論をすることはできなかったが、当時造形時間を1/10~1/20に短縮することが可能となり、造形時間に対する考えを一変させた。この装置は、その後デンプン粉末の欠点を克服するために石膏の粉末を使用するとともにカラー化がなされ、造形速度と意匠性が優れていることより、デザイン検証や製品形状の確認用途で広く利用されてきた。MITの基本特許が切れたことにより、他の積層方法と同様に安価な石膏プリンターが多く出てくるものと期待されたが、BJT方式の造形は、より付加価値の高い金属造形やセラミック造形の装置へとシフトしている¹⁾。

2. 砂型造形

自然砂や人工砂にフェノール系やフラン系のバインダー樹脂をインクジェットヘッドから吐出して砂型を作成する積層造形装置が鋳造という最終製品製造のために使用されている。この方式には、前述のMITのインクジェット方式のライセンスを受けた米国のExOne社(米国のDesktop Metal社に買収)の砂型プリンターと、旧Z社のサブライセンスを受けたvoxeljet社のものがある。中でもExOne社の砂型造形システムは、多くのところで導入が進んでいる。このシステムは砂型鋳造

に木型や樹脂型を不要とし、試作品の鋳造はもとより、量産化も視野にあり鋳造金属製品の設計の幅を広げ、次世代のものづくりに期待されている。従来法に比較して複雑な造形が可能なので、中子の点数を大幅に減らすことができる。砂型造形機として極めて大型の装置の設計が容易であり、生産を意識した装置として着実に導入が進んでいる。

TRAFAMプロジェクトの成果のひとつとして光造形装置メーカーのシーメット社から砂型プリンターが上市された。当初のExOneに代表される砂型用3Dプリンターの10倍の造形速度と、中小企業でも購入できるような2000万円程度の低価格機を目指したものであったが、造形速度と造形物の性能を追求した結果、目標をかなり上回る価格設定となっている。

3. 金属造形

Desktop Metal社によりバインダーを含む金属粉末をBJT法により積層造形しその後脱脂、焼成を経て金属部品を得る造形方法が、MIM(Metal Injection Molding)成形に近いシステムとして注目され成長している。日本ではMIM成形物の利用は少ないが、MIM成形と異なり成形型が不要なため、焼成後の精度が確保できれば少量多品種を短期間で製造可能となり広く受け容れられていくものと考えている。



その他の積層法

1. シート積層法(SHL)

紙に代表されるシート状材料を、レーザまたはカッターで切り出し糊を付けながら積層する装置がかつて、日本のヘリス社とキラ社から販売されていたがオーバーハング部の取り扱いが得意でなかったために産業用の試作品作成には嫌われ両社とも撤退した。しかし、2012年から紙を積層し、フルカラー造形物が得られるアイルランドのMcor社がIRISプリンターを上市しビジネスを展開してきたが、他の方法との差別化が難しく苦戦を強いられている。

2. 指向エネルギー堆積法(DED)

Fe, Ni 金属粉末などを吹き付けながら炭酸ガスレーザやファイバーレーザなどで直接溶融させて形状を作成する指向エネルギー堆積法(DED)

は肉盛り溶接と似たものでオーバーハングのあるものは苦手であるが極めて高速であることが注目されている。金属粉末材料の他、金属ワイヤをアーク溶接のようにして積層するシステムも上市され応用展開が進んでいる。

最近ではこの方式に5軸切削を加えた装置は所謂「ハイブリッド型」として、日本製を中心に新しいジャンルを形成して利用が進んでいる。



材料から見た最近のトピックス

1. イスラエルのMassivit社

XYプロッタータイプの装置でゲル状の光硬化性樹脂をかなり太いノズルから吐出しながら積層すると共に硬化させることにより、極めて短時間で人間のサイズ前後の大きな立体造形物を作成するものである²¹⁾。その造形物は、コンサートや催し物での飾りなどを狙ったもので当初大きなものを早く、安く造ると言うところに主眼を置いていたが、最近では造形速度もより向上し、バンパーなどの大型の自動車部品の試作にも展開され注目されている。

2. イスラエルのXJET社

Objet社を立ち上げた人達がXJET社を設立し、ナノ金属粒子を積層するインクジェットタイプの装置を上市している。しかし、当初の金属造形でなくセラミック粒子を吐出してセラミック造形を行うことで一定の市場を確保している²²⁾。

3. ドイツのNanoscribe社

二光子吸収を利用する極小造形物を得る光造形機で大きく成長したNanoscribe社は医療向けバイオ3Dプリンターの米国のCELLINK社に買収され、医療・ヘルスケア用途に範囲を広げていくものと推定される²³⁾。

4. 新しい時代

今日通信はG5が急速に普及しており、その後はG6の時代が到来し、「ものづくり」はこのG5、G6関連のビジネスが大きく成長すると考えられ、試作、最終製品向けの3Dプリンティング材料の開発が求められる。各材料メーカはこのことに留意し低誘電材料やElectrostatic discharge(ESD)材料への展開を始めており、すでに表面抵抗 $10^6 \sim 10^9 \Omega$ を有するいくつかのESD材料が数社から

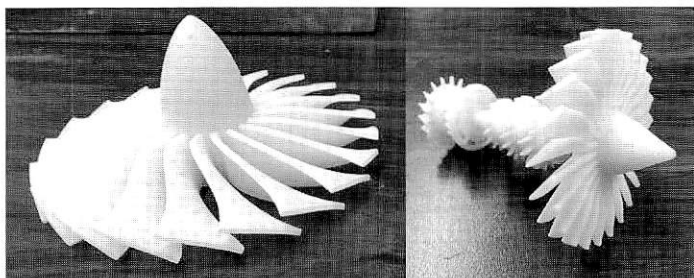


図5 ダイキン工業のPFAのPBF造形物例(筆者撮影)

上市された¹⁾、⁶⁾、⁷⁾、さらにダイキン工業は図5に示すようなフッ素系の低誘電材料であるPFA樹脂のPBF造形を実用化しており²⁴⁾、新しい時代の到来が予感される。

まとめと今後の展望

3Dプリンティングは液槽光重合法(VPP法)から歴史が始まり、各種3Dプリンティング法が開発されすでに30余年が経過して、それぞれの方式の基本特許が消滅したことで大きくブレイクし、デジタル化とともに3Dプリンティングが「ものづくり」の最前線に躍り出てきた。安価な3Dプリンターが手軽に使えることにより、開発者や設計者の意識を大きく変え「ものづくり」に変革もたらし、工業製品のデザインや開発からジェットエンジンの重要部品、そして我々の生活の身近な最終製品製造にまで及んでいる。

3Dプリンティングの活用が広がる中で、各造形方式はいままで考えられなかったような分野への応用を広げている。これらの応用拡大とともにそれぞれの方式で材料の開発が進み、間もなくいろいろな局面で使える材料が十分な性能を有するものとして手に入るものと考えている。

また、従来の3Dプリンティング方式に留まらず、最近では新しい方式の開発、あるいはハイブリッド化に拍車がかかっており、ビジネスチャンス求めてベンチャー企業のみならず大企業の参入が加速し、予想を超えて3Dプリンティング技術の拡張が進むものと思われる。

3Dプリンティングは工業製品の「ものづくり」だけではなく、歯科分野や医療分野などのヘルスケア分野にも深く関わり、ますます我々の生活と

密着していくものと考えている。

参考文献

- 1) T. Wohlers: "Wohlers Report 2022". (Wohlers Associates, Fort Collins, Colorado, USA).
- 2) 丸谷洋二、早野誠治、3Dプリンター、AM技術の持続的発展のために(オプトロニクス社、2014)
- 3) 萩原恒夫ホームページ: <http://www.thagiwara.jp> に掲載の総説、講演資料
- 4) <https://cubicure.com>
- 5) <https://www.3dsystems.com/achieving-long-term-3d-printed-resin-performance-and-stability>
- 6) <https://forward-am.com>
- 7) <https://www.loctiteam.com>
- 8) <https://www.stratasy.com/en/3d-printers/printer-catalog/p3/origin-one-printer>
- 9) <https://3d-printing.evonik.com/en/additive-manufacturing-technologies>
- 10) https://www.m-chemical.co.jp/news/2019/1207624_7467.html
- 11) <https://www.stratasy.com/en/guide-to-3d-printing/technologies-and-materials/polyjet-technology/>
- 12) <https://www.3dsystems.com/jewelry>
- 13) <https://www.keyence.co.jp/ss/products/3d-printers/agilita/>
- 14) https://japan.mimaki.com/special/3d_print/
- 15) Manfred Schmid and Antonio Amado, J. Mater. Res., Vol. 29, No. 17, Sep 14, 2014
- 16) <https://aspect.jp/en/product/>
- 17) <https://www.marubeni-sys.com/3dprinter/info/new-product/newmaterial1704/>
- 18) https://slab.jp/products/pellet_3dp/
- 19) <https://www.extbold.com>
- 20) <https://markforged.com/jp/>
- 21) <https://massivit3d.com>
- 22) <https://www.xjet3d.com>
- 23) <https://www.nanoscribe.com/jp/>
- 24) <https://www.daikinchemicals.com/jp/magazine/report-additive-manufacturing-pfa.html>