

## 積層造形物の表面処理による高付加価値化

佐藤宏惟\*<sup>1</sup> 出口貴久\*<sup>1</sup> 南部洋平\*<sup>1</sup> 落合一裕\*<sup>1</sup> 町田芳明\*<sup>1</sup> 常木裕己\*<sup>2</sup>

### Study on high quality additive manufacturing model by surface treatment processing

SATO Hirotada\*<sup>1</sup>, DEGUCHI Takahisa\*<sup>1</sup>, NANBU Youhei\*<sup>1</sup>,  
OCHIAI Kazuhiro\*<sup>1</sup>, MACHIDA Yoshiaki\*<sup>1</sup>, TSUNEGI Hiromi\*<sup>2</sup>

抄録

インクジェット式積層造形装置で出力された造形物は、造形方向により表面性状が大きく異なる。また、積層造形物の表面にはサポート樹脂が残存するため、内部を可視化したり、着色処理やめっきを施すことは容易ではない。本研究では、残存するサポート樹脂の除去方法を検討し、内部可視化、着色およびめっきについての技術支援体制を確立した。

キーワード：3Dプリンタ，サポート樹脂，水酸化ナトリウム，塗装，研磨，無電解めっき

## 1 はじめに

当センターで保有するインクジェット式積層造形装置 (Objet製 EDEN250) は、モデル樹脂とサポート樹脂の2種類のアクリル系紫外線硬化樹脂を使用して高精細な立体モデルを造形する装置である<sup>1)</sup>。造形直後の立体モデルはサポート樹脂に支えられており、それをウォータージェット等で除去する。

積層造形装置は主に製品開発等の試作に活用され、認知度の向上に伴い利用者が年々増加している。利用企業からは、当センターで出力された積層造形物 (以下、「造形物」と呼ぶ。) に対して「内部を可視化したい」、「着色がしたい」、「金属光沢を持たせたい」等の要望が多い。しかし、積層造形物の表面にはサポート樹脂が残存するため、内部を可視化したり、表面に対して着色処理やめっきを施すことは容易ではない。

本研究では造形物の表面状態を観察・分析し、残存サポート樹脂の除去方法を検討した。また、その結果を元に内部可視化、着色の最適な方法、

めっき処理方法について検討した。

## 2 実験方法

### 2.1 造形物表面の観察・分析

積層造形装置で造形した 20mm 角の立方体の表面状態を観察および分析した。図1に示したように造形物の上下面と側面をそれぞれ XY 面、XZ 面、YZ 面と定義した。紫外線硬化樹脂を噴射するノズルは、造形トレイの X 方向に平行移動する。ウォータージェット (BALCO 製、POWER BLAST) により立方体表面のサポート樹脂を除去した後、XZ 面と平行に切断し、その断面を光学顕微鏡 (オリンパス光学工業株式会社製 GX71) を用いて観察した。観察方向を図2に示した。

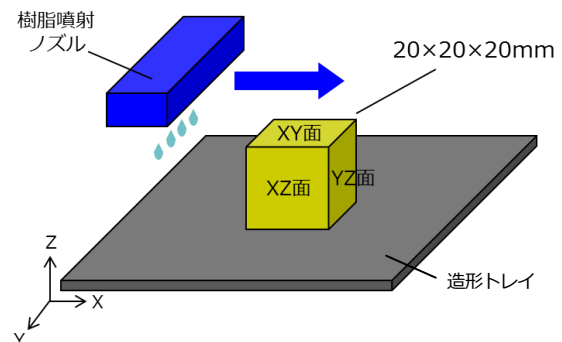


図1 20mm角立方体の造形方向

\*<sup>1</sup> 技術支援室 機械技術担当

\*<sup>2</sup> 事業化支援室 (現 技術支援室)

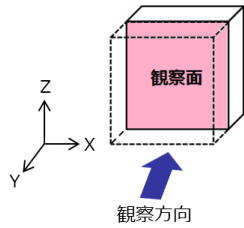


図2 断面の観察方向

また、ウォータージェットによるサポート樹脂の除去後、金属製ピンセットでYZ面の表面を引っ掻き、採取した粉を赤外分光光度計（日本分光株式会社製 FT/IR-670PLUS）により分析した。

## 2.2 残存サポート樹脂除去方法の検討

ウォータージェットによりサポート樹脂を除去した後の造形物表面は、非常に細かい粉が付着していて手触りもざらざらしている。この主な要因として、ウォータージェットでは造形物表面の微細な凹凸部に残存するサポート樹脂を完全に除去できないためであると推測された。そこで、薬品によるサポート樹脂の除去方法を検討した。実験に用いた各処理液を表1に示した。

ウォータージェットによりサポート樹脂を除去した立方体を、表1に示した処理液にそれぞれ24時間浸漬した。浸漬後に取り出した造形物の表面状態を光学顕微鏡で観察し、赤外分光光度計で分析することにより、サポート樹脂の除去能力を確認した。観察面は、最も凹凸がありサポート樹脂が多いと考えられるYZ面とした。

次に、サポート樹脂の除去効果があった溶液について濃度と浸漬時間について検討した。

表1 サポート樹脂除去に使用した処理液の種類と濃度

処理液	濃度(wt%)
酢酸	10
塩酸	5
アセトン	99.5
水酸化ナトリウム水溶液	5

## 2.3 透明化の検討

### 2.3.1 浸漬による透明化

ウォータージェットにより立方体表面のサポート樹脂を除去後、5%水酸化ナトリウム水溶液に9時間浸漬した後、造形物の上面であるXY面

とYZ面の透明度を観察した。

### 2.3.2 研磨による透明化

浸漬とは別に、表面を研磨により平滑化することによる透明化を試みた。本研究では、平面のみの機械的研磨とし、砥粒径や研磨手順を検討した。

研磨は、耐水研磨紙 SiCのほか、アルミナ粉末を用いたバフ研磨で行った。耐水研磨紙（ビュラー製）は、#600、#800、#1200を使用した。また、今後の曲面や穴部への応用を考えて遊離砥粒をできる限り用いることとし、アルミナ粉末 12.5 $\mu$ m、5 $\mu$ m、1 $\mu$ m、0.3 $\mu$ mを使用した。研磨面は目視と表面粗さによって評価した。表面粗さは表面粗さ測定器（東京精密製サーフコム 1400D-3DF）を用いて測定した。

## 2.4 塗装手順の検討

一般的な樹脂の塗装に用いられるアクリル系、ラッカー系の塗料を使用した。塗装条件を表2に示した。

塗装用のプレートは縦20mm、横60mm、高さ3mmとし、図3に示した方向に造形した。造形したプレートのサポート樹脂の除去は、ウォータージェット、ナイロンブラシ、残存サポート樹脂の除去に効果のあった処理液への浸漬を検討した。

下塗り塗料にはサーフェイサー（タミヤ製）を用いた。また、ラッカー系塗料はスプレータイプを使用した。アクリル系塗料はシンナーで適宜希釈し、エアブラシを用いて塗装した。

各プレートを80mm角の台紙に固定し、セロハンテープでマスキングした後、25cmの距離から台紙全面に塗料を噴射して塗装を行った。1時間乾燥後、塗装面の一部にマスキングした後、これらの操作を繰り返し、図4に示したように、1枚のプレート上に、塗装していない面と1~3回塗装した面を作製した。

塗料の付着性は、1回および2回塗装面の上に貼ったセロハンテープを剥がし、塗装の剥がれによって評価を行った。セロハンテープはJIS K5600-5-6を参考に、60°に近い角度で約1秒で引き離した。また、塗装の透過性、各面の色の均一性は目

視により評価した。さらに、マイクロメーターにより塗装厚さを測定した。

表2 塗装条件

造形方向	XY面・XZ面・YZ面
サポート除去方法	ウォータージェット(従来) ナイロンブラシ 溶液への浸漬
下塗り塗装 (サーフェイサー)	有・無
塗料種類	ラッカー系塗料(スプレー) アクリル系塗料(エアブラシ)
塗料濃度	ラッカー系・調整済み アクリル系・60,80,90,95,100vol%
吹付距離	25cm
乾燥時間	1時間
塗装回数	1回・2回・3回

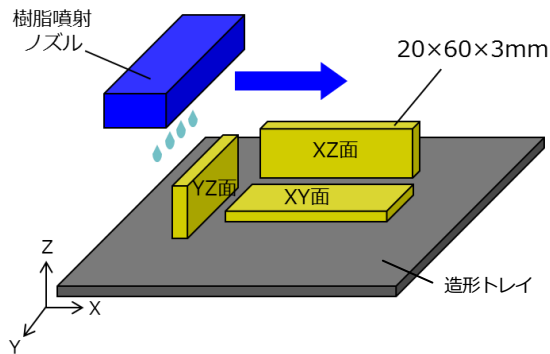


図3 塗装用プレートの造形方向

台紙				
XY面	塗装なし	1回塗装	2回塗装	3回塗装
	塗装なし	1回塗装	2回塗装	3回塗装
XZ面	塗装なし	1回塗装	2回塗装	3回塗装
	塗装なし	1回塗装	2回塗装	3回塗装
YZ面	塗装なし	1回塗装	2回塗装	3回塗装
	塗装なし	1回塗装	2回塗装	3回塗装

図4 塗装回数

## 2.5 めっき処理の検討

造形物へのめっき手順を表3に示した。この手順は、ABS樹脂への無電解ニッケルめっきの標準的な工程、条件を参考に設定したもので、(造形物でない)アクリル板へのめっきができることを

確認した手順である。

めっき用のプレートは図3に示した塗装用プレートと同様のものに、ウォータージェットと処理液への浸漬によりサポート除去したもの(以下、「造形プレート」と呼ぶ。)を用いた。また、サポート樹脂の接触がないプレートとして、モデル樹脂だけを塗装用プレートと同形状の型に流し込み、紫外線を照射して成型したもの(以下、「成型プレート」と呼ぶ。)も比較のために用いた。

そして、造形プレートと成型プレートへのめっき析出性を目視で確認し、造形物へめっきするための要件を検討した。

表3 めっき処理手順

手順	処理液・条件
①洗浄	コンテライザ <sup>®</sup> -FR コック (奥野製薬) 50mL/L 40℃ 10分
②水洗	純水 (常温) 2回
③触媒付与	組成 { 塩酸 150mL/L A-30 キャタリスト 80mL/L (奥野製薬) 25℃ 10分
④水洗	純水 (常温) 3回
⑤活性化	OPC-500 アクセラレータ MX-1 100mL/L (奥野製薬) 35℃ 10分
⑥水洗	純水 (常温) 2回
⑦無電解 Ni めっき	組成 { 硫酸ニッケル六水和物 25g/L クエン酸ナトリウム 50g/L 次亜リン酸ナトリウム 25g/L 45℃ 10分

## 3 結果及び考察

### 3.1 造形物の表面状態

造形物の表面状態を図5に示した。XY面において、上面は約20μm、下面は約10μmの樹脂層が観察された。また、YZ面においては、左側で約300~400μm、右側で約150~200μmの樹脂層が観察された。

また、ウォータージェットによる水洗い後の表面から採取した粉は、赤外分光法による分析によりモデル樹脂とサポート樹脂の複合物であることが分かった。

したがって、現状のウォータージェットによる水洗いではサポート樹脂を完全に除去できていないことが分かった。

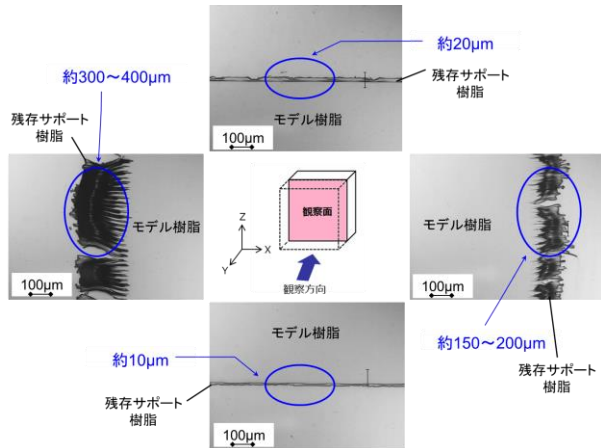


図5 積層造形物の表面状態

### 3.2 残存サポート樹脂の除去

4種類の処理液に浸漬した造形物の断面を観察した結果、水酸化ナトリウム水溶液だけにサポート樹脂の除去効果が確認できた。

次に、1%と5%の水酸化ナトリウム水溶液に造形物を24時間浸漬した。なお、濃度は安全性の観点から5%以下とした。その結果、5%ではサポート樹脂の除去効果が確認できたが、1%では確認できなかった。そのため、残存サポート樹脂の除去には高濃度の水酸化ナトリウム水溶液が有効であると考えられた。

続いて、5%水酸化ナトリウム水溶液に造形物を3時間、6時間、9時間、12時間浸漬した後、断面を光学顕微鏡で観察した。各浸漬時間による断面の表面状態を図6に示した。9時間以上浸漬した表面では残存サポート樹脂はほとんど除去できた。

また、9時間浸漬した表面を赤外分光法により分析した結果、表面にはモデル樹脂の層だけが残っていることが分かった。

以上の結果より、5%水酸化ナトリウム水溶液に9時間以上浸漬すると、残存サポート樹脂をほとんど除去できることが分かった。

### 3.3 透明化の検討結果

#### 3.3.1 浸漬による透明化

5%水酸化ナトリウム水溶液に9時間浸漬した造形物の写真を造形方向ごとに図7～図9に示した。造形物上下面のXY面については図7に示したように高さ20mmの造形物の下の文字がはっ

きり読めた。しかし、造形物側面のXZ面およびYZ面は、図8、図9に示したように透明にならなかった。

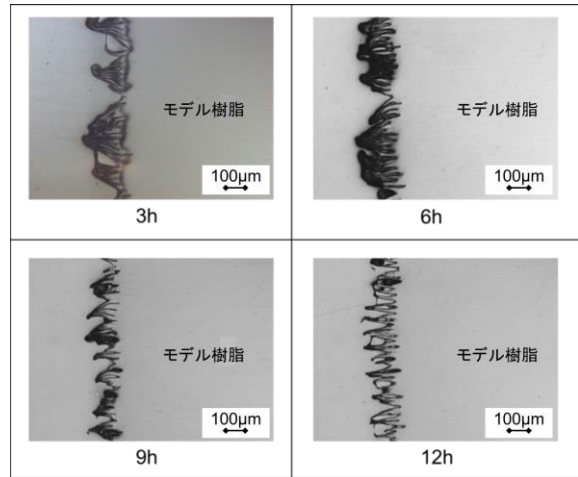


図6 浸漬時間と表面状態の関係



図7 浸漬結果 (XY面)



図8 浸漬結果 (XZ面)



図9 浸漬結果 (YZ面)

図5に示したようにXY面のモデル樹脂表面はほぼ平滑であるため、浸漬により残存サポート樹脂を除去することで透明化したと考えられた。しかし、XZ面、YZ面のモデル樹脂表面には微細な凹凸があるため、残存サポート樹脂を除去しただけでは透明化は難しいと考えられた。

### 3.3.2 研磨による透明化

モデル樹脂表面を機械的研磨によって平滑にすることを試みた。表面粗さ 0.1 $\mu$ mRa の平滑な面が得られた研磨手順を図10に示した。この手順により、造形物側面にあたるYZ面を研磨した結果の一例を図11に示した。モデル樹脂表面の微細な凹凸を機械的研磨によって平滑にすることで高さ50mmの造形物の下の文字が読めるまで透明化した。

また、造形物の下の文字はXY面では鮮明に見ることができたが、XZ面とYZ面では観察する角度によっては文字が不鮮明になることが分かった。

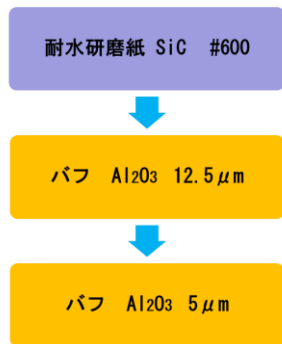


図10 機械的研磨手順

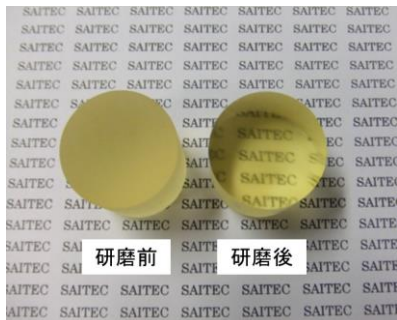


図11 研磨結果 (YZ面)

### 3.4 塗装手順の検討結果

シンナーで希釈した80%アクリル系塗料の塗装結果を図12に示した。

付着性の評価では、ウォータージェットのみで

サポート除去を行った面で塗料がほとんど剥がれた。また、ナイロンブラシを用いた面ではわずかに塗料の剥がれが見られた。5%水酸化ナトリウム水溶液に9時間浸漬した面では塗料の剥がれはなかった。これらの結果より、残存サポート樹脂を除去することで付着性が向上することが分かった。

目視による透過性の評価では、3回以上塗装すると下面の色を透過させずに塗装できた。また、各造形方向による塗装の均一性の評価では、水酸化ナトリウム水溶液に浸漬した面の均一性が高くなった。

以上の結果をまとめ、造形物に適した塗装手順と塗装膜厚さを図13に示した。

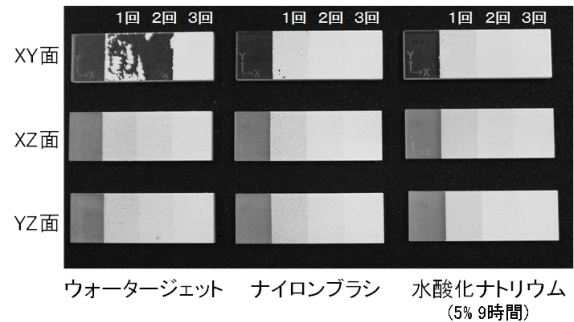


図12 塗装結果例 (80%アクリル系塗料)

- ①水酸化ナトリウムを用いる場合
  - ・ラッカー系塗料スプレー (下塗り有) <平均塗装厚約50 $\mu$ m>  
通常サポート除去→水酸化ナトリウム浸漬9時間  
→サーフェイサー 6秒×3回 →ラッカー系スプレー 6秒×2回
  - ・アクリル系塗料エアブラシ (直塗り) <平均塗装厚約25 $\mu$ m>  
通常サポート除去 → 水酸化ナトリウム浸漬9時間  
→アクリル系塗料(20%シンナー希釈)6秒×3回
- ②水酸化ナトリウムを用いない場合
  - ・ラッカー系塗料スプレー (下塗り有) <平均塗装厚約70 $\mu$ m>  
通常サポート除去→ナイロンブラシによるサポート除去  
→サーフェイサー 6秒×3回 →ラッカー系スプレー 6秒×3回

図13 塗装手順

### 3.5 めっき処理の検討結果

造形プレートについては、ニッケルの析出はほとんど見られず、めっき液も分解して濁ってしまった。その原因として表面へのサポート樹脂の残存が懸念された。そこで、より完全な除去を目的に、5%水酸化ナトリウム水溶液への浸漬時間を9時間から120時間まで長時間の処理を行ったが、析出無し、液分解は同様であった。

一方、成型プレートはニッケルの析出が見られ、

めっき液も分解しなかった。その結果から、モデル樹脂そのものが析出阻害、液分解の原因となっているのではないことが分かった。

以上から、造形プレートを水酸化ナトリウム水溶液に浸漬してサポート樹脂を除去、モデル樹脂だけと考えられる状態にしても、表面にはめっきを阻害する要因が残ると推測された。

そこで、造形プレートの表層（造形物表面の微細な凹凸部）を研磨により機械的に完全に除去することで、サポート樹脂で覆われていた影響を無くし、めっきを試みた。造形プレートのXY面へのめっきの結果を図14に示した。めっきは可能であったが、造形方向（XZ面、YZ面）によっては剥がれが発生した。今後は密着力の評価と向上が必要である。

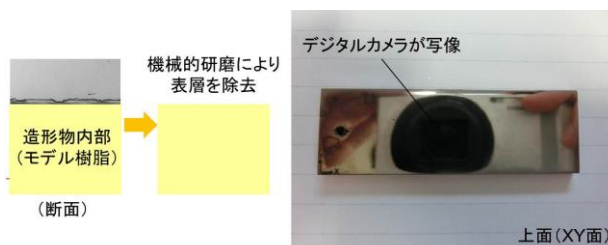


図 1 4 造形物へのめっき例

#### 4 まとめ

- (1) 造形物表面にはモデル樹脂とサポート樹脂の混在する層があり、この層は YZ 面で約 150～400 $\mu\text{m}$  の厚みがあることが分かった。
- (2) 残存サポート樹脂の除去には、5%水酸化ナトリウム水溶液に 9 時間浸漬することが有効であった。
- (3) 5%水酸化ナトリウム水溶液に 9 時間浸漬することで XY 平面は透明化されたが、他の面は機械的研磨が必要であった。表面粗さ 0.1 $\mu\text{mRa}$  以下となる研磨手順を検討することで、板厚 50 mm の造形物の透明化に成功した。
- (4) アクリル系、ラッカー系等の塗料の濃度、塗装回数、下塗りの有無等を比較検討した結果、造形物の塗装に適用できる塗装手順を得られた。また、塗装手順ごとの平均塗装厚を

測定したことで、塗装後の寸法変化を予想し易くなった。

- (5) めっきに関しては水酸化ナトリウム水溶液への浸漬は効果を示さなかった。造形物表層（凹凸層）を機械的に完全に除去することでめっきが可能となった。

#### 参考文献

- 1) 東京都立産業技術研究センター：3Dプリンタによるプロトタイピング，オーム社，(2014)70-75