

# 選択的レーザー溶融間接法による セラミックス 3D 造形に関する基礎的検討

## *Fundamental Study of Additive Manufacturing of Ceramics Parts via Indirect Selective Laser Melting*

陶山 剛\* 尾崎 友厚\*  
Takeshi Suyama Tomoatsu Ozaki

(2016年8月8日 受理)

Fundamental experiments related to indirect selective laser melting (SLM) for fabrication of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ceramics parts having a complex shape were conducted for suitable flowability of composite powder, powder bed temperature of SLM condition, degreasing condition, and sintering condition. The  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – thermoplastic resin composite powder was designed to the same Carr's flowability index as that level of plastic powder for a plastic SLM instrument (P110; Formiga). Results showed that powder bed temperature is correlated with the dimensional accuracy. The final  $\text{Al}_2\text{O}_3$  parts were not cracked during degreasing and sintering, and achieved relative density of 69% after furnace sintering. The results obtained in this study show that, to achieve relatively high density, it is necessary to optimize the ratio of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and thermoplastic resin, the laser energy density, and the degreasing process.

**Key Words:** additive manufacturing, indirect selective laser melting, ceramics, alumina, particle design, sintering

### 1. はじめに

選択的レーザー溶融法 (SLM 法: Selective Laser Melting) は, CAD モデルから 3 次元形状を迅速に造形する付加製造技術の一つであり, 造形形状の自由度が高く材料の無駄が少ないなどの優位性を持つことから, 金型や機械部品の試作・開発や医療分野などの小ロット生産分野で注目されている. この方法では, 薄く敷き詰めた粉末床にレーザーを走査して粉末を溶融し, 順次積層することで 3 次元の造形物を得る. 粉体材料の特性に着目すると, プロセス中で薄く均一な粉末床の形成が重要であることから, 流動性がよく粒子径の制御された粉体 (平均粒径 20~80  $\mu\text{m}$ ) が必要となる. また, 課題としては適用可能な材料の種類が少ないことがあげられ, その数は樹脂, 金属ともに数種に限られている. 特に, セラミックスの造形に関しては

レーザーの熱衝撃や粉末の凝集により密度向上が難しいため工業的な部材の製造は行われていない<sup>1)</sup>. 熱衝撃を回避したセラミックスの SLM 法として, 直接セラミックスをレーザー焼結せずに 3 次元造形と密度向上を分離した間接法が考案されている<sup>2-4)</sup>. 間接法ではセラミックスと低融点の樹脂成分を複合化した粉末を用い, 樹脂部分のみをレーザー溶融することでグリーン体にあたる造形物を作製し, その後, 脱脂・焼結することでセラミックス単体の焼結体を得る. 間接法による高強度セラミックス部材の作製として, 様々な試みがなされており, 例えば, 造形方法の工夫としては, 粉末床をスラリー状にすることで凝集および充填密度の問題を解決した方法がある. この方法では, 相対密度 98% の焼結体を得られるが, スラリーの調整や造形に時間がかかるといった問題がある<sup>5)</sup>. また, 脱脂・焼結プロセスの工夫としては, 脱脂前の成形体に CIP 処理を施すことにより相対密度 92% 以上のアルミナ焼結体が作製されている<sup>6)</sup>. いずれの方法においても射

\* 化学環境科

出成形などの他の工法に比べて生産性や密度が低く工業的な利用に至っていない。高密度焼結体の迅速な3次元造形が実現すれば、金型では製作不可能な複雑形状を活かした高性能セラミックフィルター、耐熱部材および熱交換部材等への利用が期待できる。

本研究ではSLM間接法による高強度アルミナ焼結体の作製を目的として間接法プロセス構築のための基礎的な検討を行った。具体的には、複合粒子の作製においては、SLM装置(FORMIGA P110: EOS社)での造形用として販売されているプラスチックの標準粉末の流動性をCarrの流動性指数によって評価し、粒子設計の指針を得た。さらにその指針を元に間接法に適したアルミナと熱可塑性樹脂の複合粉末の作製を検討した。次に、新規樹脂の条件探索においては、造形の可否および精度にもっとも影響を与える粉末床温度を変化させて新規に作製した複合粉末の造形条件を探索した。

## 2. 実験方法

### 2.1 試料

FORMIGA P110の標準粉末であるナイロン12およびポリスチレン粉末の粒子径分布と流動性を測定した。また、間接法用のセラミック原料は平均粒径 $0.3\ \mu\text{m}$ のアルミナ粉末を用い、熱可塑性樹脂を56.7 vol%含有した複合粉末を作製した。

### 2.2 粉体特性評価

レーザー回折・散乱式の粒子径分布測定装置LA920(堀場製作所)を用いて粉体の粒子径分布を測定し、均一度を算出した。また、A.B.D粉体特性測定器(筒井理化学)を用いて安息角、スパチュラ角および圧縮度を測定しCarrの流動性指数を算出した。

### 2.3 造形

FORMIGA P110を用いて成形体を作製した。積層厚みを $0.1\ \text{mm}$ としてレーザーのエネルギー密度を $0.0187\ \text{J}/\text{mm}^2$ で一定として粉末床の温度を $30\ ^\circ\text{C}$ か

ら $56\ ^\circ\text{C}$ まで変化させた。造形物の形状は、四角片状( $30\times 30\times 3\ \text{mm}^3$ )とし、寸法と密度の測定を行った。

### 2.4 焼結

成形体を脱脂後、大気中で $1600\ ^\circ\text{C}$ 、30 hの焼結を行った。評価はアルキメデス法による密度測定を行った。

## 3. 実験結果

### 3.1 複合粉末の粉体特性評価

調整した複合粉末、ポリスチレン標準粉末およびナイロン12標準粉末の粒子径分布の測定結果をFig. 1に、粉体特性の評価結果をTable 1に示す。複合粉末の粒子径分布は標準粉末と比較してブロードであった。しかし、流動性指数は複合粉末が75点、ポリスチレン粉末が79.5点と同程度の点数であり、流動性指数の分類ではどちらも普通程度の流動性に分類された。また、複合粉末の実際のプロセス中での流動も良好であった。

### 3.2 造形

造形物の寸法設定値( $30\times 30\times 3\ \text{mm}^3$ )と、実際に作製した成形体の積層方向(高さ方向)および水平方向のそれぞれの寸法の差異を測定した。測定したその差異

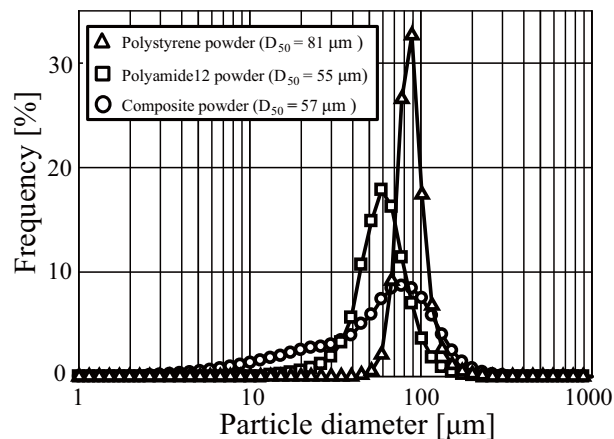


Fig. 1 Particle size distribution of standard powder and composite powder for SLM process.

Table 1 Carr's flowability index of standard powder and composite powder for SLM process.

		Polystyrene powder	Polyamide12 powder	Composite powder
Angle of repose [°]	Angle of repose [°]	42	32	46
	Carr's index [point]	16	22	15
Compressibility Index [-]	Compressibility Index [-]	10	14	11
	Carr's index [point]	22.5	21	22
Angle of spatula [°]	Angle of spatula [°]	48	41	48
	Carr's index [point]	16	18	16
Uniformity	Uniformity [-]	1.3	1.6	5
	Carr's index [point]	25	24	23
	Total flowability index [point]	79.5	85	75

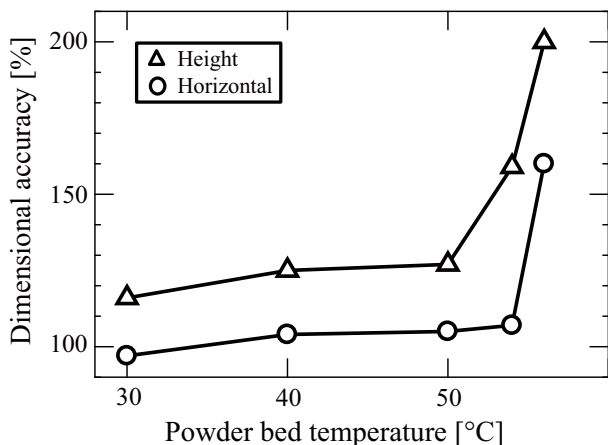


Fig. 2 Effect of powder bed temperature on dimensional accuracy of green body.

と粉末床の温度との関係を Fig. 2 に示す。粉末床の温度が高くなるほど設定値とのずれが大きくなることからわかる。これは、レーザ走査により走査部の粉末を熱溶融した際に、成形体周りの非走査部の粉末が熱伝導により溶融したためと考えられる。特に、50 °C 以上の条件では、非走査部の粉末が広く熱溶融し、装置内からの成形体の取り出しが困難であった。本研究で用いた複合粉末は 40 °C 以下で造形を行うことが有効であると考えられる。また、今回の検討では行わなかったが、レーザのオフセット等の詳細な設定を実施することでさらに精度良い造形が可能である。

### 3.3 焼結

造形室温度 30 および 40 °C で作製した成形体を脱脂した後、1600 °C で焼結した結果、相対密度はそれぞれ 69 および 66% であった。このことから SLM プロセスの粉末床温度の焼結体の密度へ及ぼす影響は小さいことが示唆される。また、複雑形状作製のための基礎検討として、2.3 mm の針状の構造をもった成形体を脱脂・焼結したところ、Fig. 3 に示すようにひびや割れがなく焼結可能なことが確認された。また、焼結時に高さ方向に 29%、水平方向に 16% の収縮がみられたが、SLM の形状データに収縮率をフィードバックすることで設定寸法どおりの製品が作製可能であると考えられる。

## 4. 考察

本研究で用いた原料アルミナ粉末を単体で焼結した際の成形体密度と焼結体のかさ密度の関係を Fig. 4 に示す。成形体の密度が 1.25 Mg/m<sup>3</sup> 以上の場合に、焼結体の密度向上 (相対密度 97% 以上) が見込めることが認められる。すなわち、間接法プロセスにおい

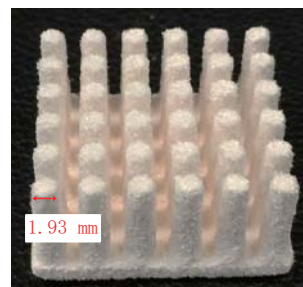


Fig. 3 Outline of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sintered body with complex shape.

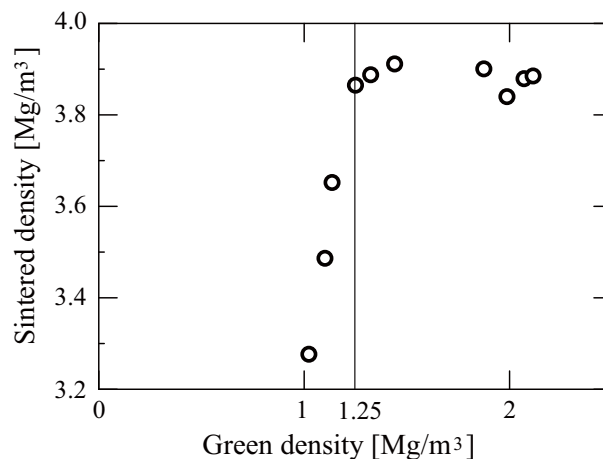


Fig. 4 Sintered density as a function of green density.

ては複合粉末の作製、SLM、および脱脂までの段階でアルミナの相対密度を 1.25 Mg/m<sup>3</sup> 以上にするのが重要となる。現状、複合粉末のアルミナの密度は 0.82 Mg/m<sup>3</sup>、SLM 後の成形体密度は 0.90 Mg/m<sup>3</sup> であり、高密度化達成のためには、各プロセスを最適化する必要がある。

## 5. まとめと今後の展望

間接法による高密度セラミックス造形を目的として基礎的検討を行ったところ、以下に示す知見が得られた。

- 1) 既存の標準樹脂粉末の粉体特性を測定し、SLM プロセス中での流動に問題がない複合粉末を作製し、SLM プロセスに適用可能なことを確認した。
- 2) 複合粉末の SLM 条件を探索し、精度よく造形可能な粉末床温度が 40 °C 以下であることがわかった。
- 3) SLM により得られた成形体を脱脂・焼結することにより相対密度 69% の焼結体の作製に成功した。

今後、焼結体の密度向上 (相対密度 97% 以上) を目指し、プロセスの最適化を行う。その方法として、複合粉末中のアルミナ含有量の増加、SLM 造形条件 (レーザのエネルギー密度) の最適化、脱脂前の加熱・加圧処理などを検討する必要がある<sup>2-4,6)</sup>。

## 参考文献

- 1) F. Klocke: Proceedings of the 9th Solid Freeform Fabrication Symposium, (Austin), (1998) 605.
- 2) K. Subramanian, N. Vail, J. Barlow and H. Marcus: Rapid Prototyping J, **1** (1995) 24.
- 3) Y. Mitsuya: IIC REVIEW, No.42 (2009) 55.
- 4) W. Loeschau, S. Scharek and S. Nowotny: Ind Ceram, **20**, 2 (2000) 95.
- 5) YEN Hsiao-chuan: J Eur Ceram Soc, **31**, 8 (2011) 1383.
- 6) K. Liu, Y. Shi, C. Li and J. Liu: Ceram Int, **40**, 5 (2014) 7099.