

# FFF方式金属3Dプリントの脱脂・焼結プロセスにおける不良の改善

多川 信也<sup>\*1)</sup> , 谷口 幸典<sup>\*2)</sup>

## Improvement of defects in the debinding and sintering process of Metal Fused Filament Fabrication

TAGAWA Shinya<sup>\*1)</sup> , TANIGUCHI Yukinori<sup>\*2)</sup>

金属3Dプリントは、3次元CADデータから金属の立体物を造形する加工方法である。従来の金属加工技術に比べ、加工の自由度が高く、複雑な形状の部品を製造することができる魅力があり、顧客のニーズに合わせたカスタマイズ製品の提供や短期間のプロトタイプ開発にも適している。FFF方式（フィラメント溶解製法）金属3Dプリントは樹脂用3Dプリンタを応用した方式で、焼結にレーザーや電子ビームを必要としないことが特徴である。しかしながら、FFF方式金属3Dプリントでは造形後に脱脂・焼結工程が必要であり、この過程で成形不良が発生しやすい傾向がある。本研究により、脱脂不良が成形不良の主な原因であることを明らかにした。また、より簡単な脱脂方法の検討に取り組んだことについて報告する。

### 1. 緒言

フィラメント溶解製法（FFF）法は、樹脂用3Dプリンタで最も一般的に利用される方式である。昨今ではフィラメントに金属粉末を混練することで金属造形が可能となり、樹脂用3Dプリンタと同様に使用できることから導入が進み、治具や試作製品に適用されつつある<sup>1),2)</sup>。

FFF方式金属3Dプリントは一般的に、積層造形—溶媒脱脂—熱脱脂—焼結という製造プロセスが用いられているが、脱脂・焼結プロセスにおいては成形不良が発生やすく、安定した製造プロセスを構築するため研究が行われてきた<sup>3),4)</sup>。

筆者らは、より簡単な製造プロセスの構築を目指し、溶媒脱脂を省略した方法に取り組んでいる。本研究では、熱脱脂における雰囲気の違いが焼結結果に与える影響を検討し、焼結不良の原因、および、脱脂工程について考察したので以下に報告する。

### 2. 製造プロセスと熱脱脂方法について

FFF方式の金属3Dプリンタでは、金属粉末と熱可塑性樹脂（以下、バインダーと呼ぶ）が混練されたフィラメント材料が用いられる。3Dプリンタを用いて積層造形した造形物から、バインダーの除去（以下、脱脂と呼ぶ）を行い、残った金属粉末を焼結することによって金属製品を得ることができる。

#### 2.1 フィラメント材料の特徴

SUS316L フィラメント（A社製）を使用した。SUS316L

粉末とバインダーの重量比は、約88%対約12%である。電子顕微鏡（SEM）（(株)日立ハイテク製SU3500）を用いて観察したところ、数 $\mu\text{m}$ ～20 $\mu\text{m}$ の金属粒子とバインダーが確認された（図1）。

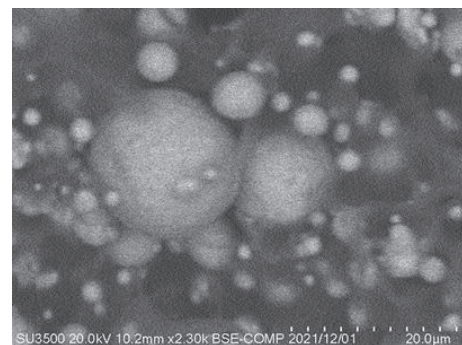


図1 フィラメント材料のSEM像

また、熱脱脂に関する調査のため、熱分析装置（(株)日立ハイテク製STA7300）を用いて融点や熱分解温度を分析したところ、融点は160℃付近、熱分解は290℃付近から始まることが分かった。MIM（金属粉末射出成形）法では2種類以上の樹脂を混合してバインダーシステムを構築し、多段階の脱脂を行うことで、脱脂途中で形状が崩れることを防ぐ<sup>5)</sup>ことが知られている。しかしながら、本材料のバインダーは主に1種類で構成されることが分かり、多段階の脱脂は実施出来ないことから、脱脂後は速やかに焼結する必要があることが分かった。

#### 2.2 熱脱脂方法の検討

熱脱脂における雰囲気条件について予備実験を行った。金属粉末の酸化を防ぐため、不活性ガスフロー（条件A）と真空脱脂（条件B）を比較した。不活性ガスはアルゴン

\*1) 機械・電気・材料グループ, \*2) 独立行政法人国立高等専門学校機構奈良工業高等専門学校 機械工学科

を用いた。また、焼結は仮焼結としてアルゴンフローで800℃で1時間実施した。

焼結後の試料を観察した結果、特に条件Aで形状の崩れが大きく、焼結不良が生じていた。SEMによる断面観察を行ったところ、図2のとおり、条件Aでは金属粒子が薄すらすらと黒く写っている箇所が多く見られた。一方で、条件Bでは観察されなかった。これは金属表面に軽元素が附着していることが原因であり、未脱脂のバインダー、または、バインダーが炭化して残存したものと考えられる。

従って、焼結不良の原因は脱脂不足と推察され、その解決策として真空脱脂が有効であることが分かった。真空により内部まで吸引し、炉外へ排出したことが理由と考察される。

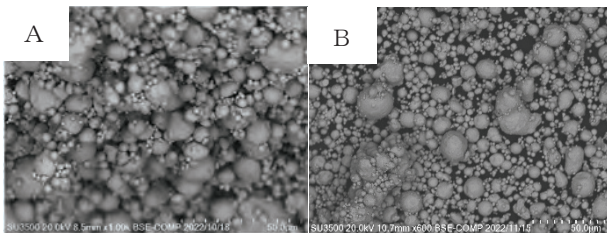


図2 断面SEM像

### 3. 実験方法

予備実験で真空脱脂が有効と分かったため、更に、前処理の追加、および、真空焼結についても比較することとした。実験条件の概要を表1に整理する。なお、前処理とは試料の乾燥と積層同士の密着の向上を目的に、170℃の大気中で24時間保持したものである。

表1 実験条件概要一覧

	①	②	③
実験目的	初期条件	前処理追加	真空焼結
前処理	無	有	有
導入ガス	真空脱脂 アルゴンフロー焼結		脱脂・焼結 共に真空
焼結温度	1000℃ hold 1h		

#### 3.1 造形方法

3Dデータを元にして、3Dプリンタにより10mm角の試料を、積層ピッチを200μmに設定し、高さ1mm～10mmで調製した(図3)。

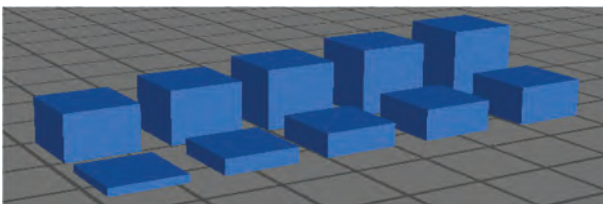


図3 造形試料3Dデータ

### 3.2 熱脱脂および焼結の温度サイクル条件

調製した試料に対して、図4に示す温度サイクル条件で熱脱脂および焼結を実施した。

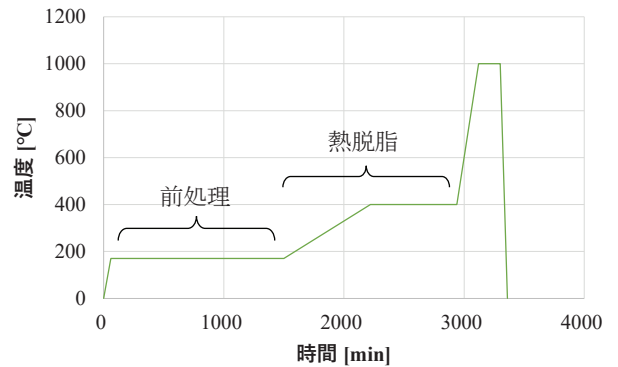


図4 実験温度サイクル条件

## 4. 結果および考察

#### 4.1 実験結果

実験結果の概要を表2にまとめる。前処理を取り入れた条件②と③では焼結に成功し断面に金属光沢が得られた。なお、表中の値は高さ3mm～7mmの試料の平均値であり、負の値は膨張を示す。

脱脂を示す重量減少では、約10%程度で一定であり、フィラメントに含まれるバインダーの重量比が約12%であることから、約8割が安定して脱脂されることが分かった。

断面について、条件①では大きな空隙が見られるが、前処理を追加した条件②と③では空隙の低減が観察された。また、条件②と③の比較から、真空焼結ではアルゴンフローでの焼結よりも安定した収縮が確認された。

表2 実験結果概要一覧

	①	②	③
断面			
重量減少(脱脂)	10.1%	10.2%	9.7%
縦横方向収縮	-11.2%	1.11%	1.05%
高さ方向収縮	-17.3%	-6.02%	2.03%

#### 4.2 断面観察

断面に金属光沢が得られた条件②と③において、SEM観察を行った結果、図5に示すように、隣り合う粒子が結合し成長している様子が観察され、焼結の進行が確認された。一方で、ノズルから押し出された線同士のすき間がボイド欠陥として確認され、FFF方式の欠点が生じた(図6)。線同士のボイドや層剥離はクラックや破壊に繋が

る重大な欠陥であり<sup>6)</sup>、強度を確保するために解決すべき大きな課題である。3Dプリント条件においては、線同士の間隔やノズル温度条件などによるアプローチが必要と考察される。

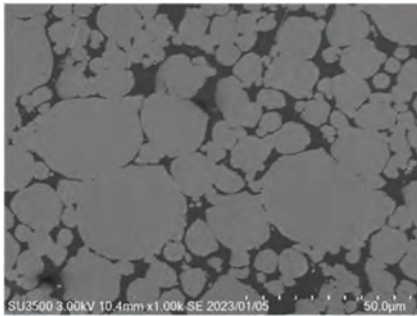


図5 ②断面のSEM像

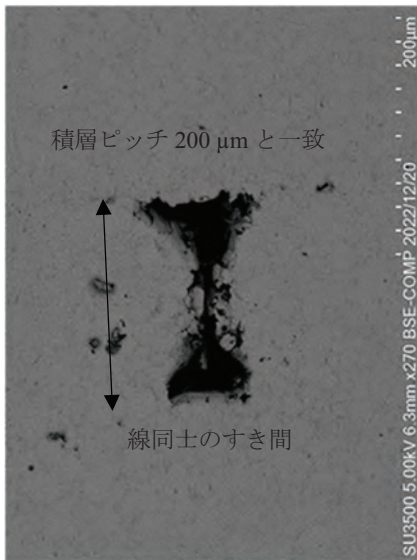


図6 ポイド欠陥

#### 4.3 前処理有無の比較

図7のとおり、前処理有無で表面凹凸に違いが見られた。上2段が前処理有(条件②)、下2段が前処理無(条件①)である。前処理をしない場合は試料表面に大きな凹凸が発生することが確認できる。この現象は、急激な脱脂によるガス膨れと考えられることから、前処理が脱脂に良い影響を与えたことが考察される。また、前述の表2において、条件①の断面見られる大きな空隙についても、同様の理由で前処理により低減されたと考察できる。



図7 前処理有無の焼結後外観比較

#### 5. 前処理とその応用について

4.3の考察から、前処理に脱脂能力があると推察されたことから追加の調査を実施した。熱分析装置を用いて、前処理と同様の、大気雰囲気 170℃保持の条件でフィラメント材料の重量変化(TG[%])を計測した。その結果、図8に示すとおり、時間経過により約9.6%の重量減少が確認された。なお、同様の分析を窒素雰囲気で行ったが、重量変化は確認されなかった。これらの結果から、フィラメント材料のバインダーは空気中の酸素と反応し分解・脱脂されることが分かった。

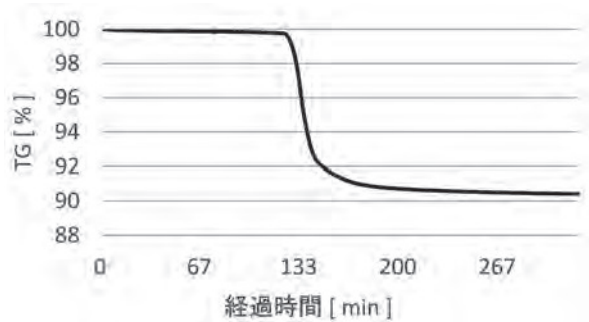


図8 熱分析による前処理再現結果

上記を踏まえ、前処理を応用した脱脂方法を検討した。バインダーと酸素の反応を促進するために、空気が循環する乾燥炉を使用することとした。170℃ 24h保持の条件で脱脂を行ったところ、9.8%の重量減少が確認され、熱分析の結果を再現することができた。また、真空脱脂による場合が約10%であることから、同等の脱脂能力といえる。このことから、乾燥炉を使用することで、より簡単なプロセスで脱脂できることが示された。

真空脱脂、および、乾燥炉による脱脂では、フィラメントに含まれるバインダーの重量比約12%のうちの約8割が脱脂された。完全に脱脂を行うと形状保持ができず焼結時に崩れてしまうことが懸念されるが、8割を脱脂しても形状を保持し、次の焼結工程を完了できることから、これらは有効な手法であると考えられる。今後は、より効率的な脱脂条件を見つけることで、脱脂時間の短縮について検討したい。

#### 6. 結言

FFF方式金属3Dプリントの脱脂・焼結プロセスにおける不良の改善のため、熱脱脂における雰囲気の違いが焼結結果に与える影響を検討した。その主な結果は以下のとおりである。

- (1) 脱脂・焼結の工程において割れや崩れ等の不良が特にアルゴンフローにおいて多く発生したが、SEM観察により金属以外の軽元素が残存していることが確認され、

脱脂不足,あるいは,炭化して残存したバインダーが原因であることが考察された。

- (2) 真空脱脂と前処理の導入により焼結不良に関する問題を解決することができた。断面観察により,焼結が進んでいることが確認された。一方で,ノズルから押し出された線同士のすき間がポイド欠陥として確認され,FFF方式金属3Dプリントの欠点が浮き彫りになった。
- (3) 真空脱脂では造形物内部までバインダーを吸い出すことが良い結果に影響したと考察された。
- (4) 前処理は乾燥と層同士の密着の向上を目的として導入した工程であるが,表面凹凸や内部の空隙を低減するだけでなく,脱脂能力があることが確認された。
- (5) 前処理を応用した,乾燥炉を使用した脱脂において,真空脱脂と同等の脱脂が確認され,安定して約8割のバインダーを脱脂できることが分かった。
- (6) 今回は特定のフィラメントに対して製造プロセスの調査を行ったが,今後は様々なメーカーの材料に対しても有効であるか検証していきたい。

本研究は独立行政法人国立高等専門学校機構奈良工業高等専門学校との共同研究で実施したものである。

なお,本研究で使用した3Dプリンタ,電子顕微鏡,および,熱分析装置は,公益財団法人JKAの「機械工業振興補助事業」により導入,設置したものである。



## 参考文献

- 1) 京極 秀樹, “金属積層造形技術の最新動向と今後の展開”, 溶射学会誌, 58, 3 (2021) 115-120.
- 2) 萩原 恒夫, “樹脂系三次元積層造形(3Dプリンティング)技術概説”, 日本船舶海洋工学会誌, 104 (2022) 8-15.
- 3) Yvonne Thompsona, Joamin Gonzalez-Gutierrezb, Christian Kuklac, Peter Felfera: Fused filament fabrication, debinding and sintering as a low cost additivemanufacturing method of 316L stainless steel”, Additive Manufacturing 30 (2019) 100861.
- 4) D. F. Heaney, T. W. Mueller, P. A. Davies, “Mechanical properties of metal injection moulded316L stainless steel using both prealloy andmaster alloy techniques”, Powder Metallurgy, Vol. 47, No. 4, (2004) 367-373.
- 5) Y. Itoh, T. Harikou, K. Satoh and H. Miura, “Development of the Binder System for Solvent and Thermal Debinding in MIM Process”, Journal of the Japan Society of Powder Metallurgy, Vol. 49, No. 6, (2002) 518-521.
- 6) T. Kurose, Y. Abe, M. V. A. Santos, Y. Kanaya, A. Ishigami, S. Tanaka and H. Ito, “Influence of the Layer Directions on the Properties of316L Stainless Steel Parts Fabricated through FusedDeposition of Metals”, Materials, (2020), 13, 2493.