令和2年6月15日印刷　令和2年7月1日発行（毎月1回1日発行）　第68巻　第7号　通巻第860号　ISSN 0452-2834

工業材料

ENGINEERING MATERIALS

2020 7
Vol.68 No.7

特集

3Dプリンター用材料の新たな展開

連載 有機チタン・有機ジルコニウム化合物の特徴とその応用

3年連続発明大賞受賞!
分子勾配膜両面テープシリーズ

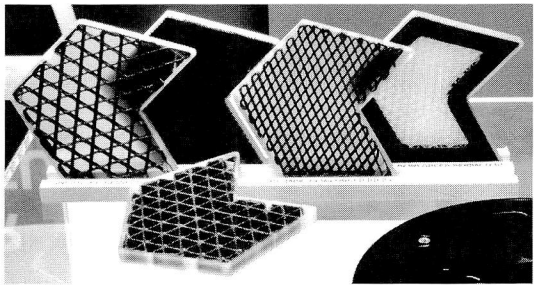
KGK®

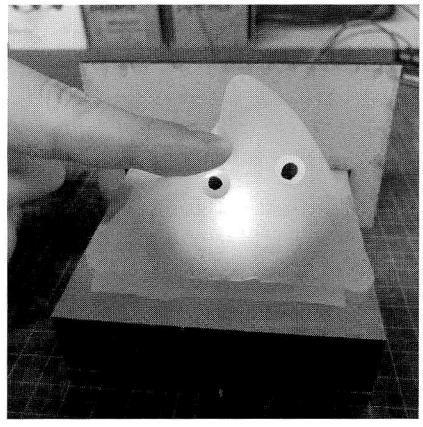
液晶ポリマーフィルム/銅箔のCCL
第5世代移動通信システム（5th Generation）の
無線周辺基板材料
未来のIoTネットワークシステムの
大容量化、無人化自動車、無人化飛行体や人工衛星等に

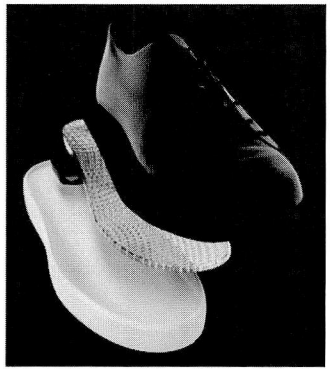
Start the new value creation
KGK®
共同技研化学株式会社
40th anniversary

特集

3Dプリンター用材料の新たな展開







3Dプリンターの普及に伴い、試作から最終製品にいたるまで、多種多様な用途で使用されるようになってきた。その際、樹脂や金属に加えて新たな材料を用いた成果が増えてきた。新たな材料と造形方式の提案はモノづくりのあり方に変革を促す可能性を秘める。

本特集では、3Dプリンター用材料の新たな展開について主要な材料別、用途別に概観するとともに、注目の適用例を紹介していく。

総論２

3Dプリンティングとその材料の現状と動向 ～樹脂系材料を中心に～

横浜国立大学　萩原（Hagiwara Tsuneo）　恒夫

成長戦略研究センター　連携研究員
〒240-8501 横浜市保土ケ谷区常盤台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発明された光造形法を緒に各種3次元積層造形法が開発され実用化されてきた。特に最近ではデジタルによるものづくりを目指した最終製品を直接製造することが話題になっている。新型コロナウイルスの感染拡大を契機に製造業の地図が大きく変わろうとしており、否応なしにデジタル化が進むとともにAI化も大きく役割を果たそうとしている。このデジタル化の変革期に3Dプリンティングが果たすべき役割は極めて大きいと思われる。本稿では用途から3Dプリンティングとその材料の開発動向を探ることとする。

3Dプリンティングとその分類

3Dプリンティングはその方式により**表１**のように8つのカテゴリーに細分化されている[1)、2)]。SMEでの定義の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に切削を組み合わせたハイブリッドタイプを加えている。3Dプリンティングの材料は石膏の粉末や砂材料のような無機物、鉄、アルミニウム、チタンなどの金属粉末から液状光硬化性樹脂、熱可塑性樹脂に至るまで多種・多様にわたっている。当初、工業製品の開発や製造のためのデザイン検証や試作を目的としていたが、最近ではそれら用途に留ま

表１　各種3Dプリンティング方式

積層技術（略号）	手段	材料	特徴	主な用途
液槽光重合法（VPP）	レーザビーム/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ト系 ウレタンアクリレート系	高精度・高精細、大型の立体モデルが造形可能	工業製品（試作） 歯科、医療モデル
粉末床溶融結合法（PBF）	レーザビーム/スキャナ 電子ビーム	PA11、PA12粉末、PP粉末、PS粉末 SUS、Ti（合金）、Al、Co-Crなどの金属粉末	最終製品の材料が使える	工業製品（試作、製品） インプラント
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プラまで	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 PA12粉末/水系バインダ 金属粉末/樹脂バインダ	高速、石膏粉末、PA12粉末、フルカラーも可能	デザイン確認 鋳造用砂型、 樹脂・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	形状確認 歯科、医療モデル
シート積層法（SHL）	レーザビーム、 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	レーザビームおよび切削	金属粉末	最終製品レベル	金属製品 射出成形用金型

表 2　3Dプリンティングの用途とその材料の動向

用途	目的	主要材料	方法	材料の要望、開発動向
試作	形状確認	石膏	BJT	弱い、粗い表面が手軽さと造形速度を生かした用途。 石膏以外に材料拡大が進む
		光硬化性樹脂	VPP	高精度で経時変化が少ない。黄化しない。高透明性材料。
			MJT	より高物性、低吸水性（吸水性の小さい反応性希釈剤）の開発が強く要望
		熱可塑性樹脂（粉末）	PBF	高精度、表面性の向上
		熱可塑性樹脂（ワイヤ）	MEX	積層段差の解消、高精度と高速化が進行中
		シート	SHL	オーバーハングの取り扱い向上。外しやすいサポート設計、対吸湿性改善
	機能試験、嵌合	光硬化性樹脂	VPP	靱性と耐熱性の双方を兼ね備えたもの。最低でもABS樹脂の性能
		熱可塑性樹脂（粉末）	PBF	造形機の低廉化、材料の拡充 スーパーエンプラの品揃え
		熱可塑性樹脂（ワイヤ）	MEX	積層方向の機械物性向上（X-Y面と同等）
		金属粉末	PBF	装置、材料の低廉化
Tooling（型関連）	型、鋳造マスター	光硬化性樹脂	VPP	歯科の鋳造用では適合性の向上。クイックに対応する高精度樹脂
	金属型	金属粉末	PBF	材料・装置の低価格化、造形速度
	砂型	砂	BJT	材料・装置の低価格化
最終製品	樹脂製品	熱可塑性樹脂（粉末）	PBF	装置の低価格化、材料の拡充、スーパーエンプラ指向
		熱可塑性樹脂（ワイヤ）	MEX	造形速度の向上、カーボンファイバーとのコンポジット化が加速、廉価機でもスーパーエンプラ
	金属製品	金属粉末、金属ワイヤ	PBF、DED	ほとんどの金属材料が造形可能になり、コストと高信頼化
	歯科応用	光硬化性樹脂	VPP	精度が優れるVPPが有利。口腔内スキャナの普及で市場が拡大。
		金属粉	PBF	造形コストは比較的有利、装置が高額なため大きな技工所向け
	金属型	金属粉末	PBF	費用対効果、造形速度
	Bio3DPrint	バイオインク、iPS細胞	MEX	実用化はこれから。将来重要となる
	インプラント	金属粉末（Tiおよびその合金、Co-Cr）	PBF	造形精度、造形単価　装置と材料が高額
その他	治具	光硬化性樹脂	VPP	広く利用。今後さらに利用拡大が期待
		熱可塑性樹脂（粉末、ワイヤ）	PBF、MEX	
	教育	熱可塑性樹脂、石膏	MEX、BJT	手軽さ、単価、安全性

らず最終製品を目指しているため、これらの材料の性能・役割が一層大きな比重を占めることになっている。

3Dプリンティング材料市場

現状の3Dプリンティング材料はユーザー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、どんな材料でも使えるわけではない。3Dプリンターが「新しいものづくり」を牽引するに十分な力を持つにはまだ至っていないが、新しいものづくりの提案とともに、用途が拡大され材料の開発に拍車がかかっており、多くの研究機関、大企業、ベンチャーなどで主要テーマとなっている。

3Dプリンティングの材料のカテゴリーは光硬化性樹脂、熱可塑性樹脂粉末、熱可塑性樹脂フィラメントと、金属粉末、石膏や砂などの無機物粉末、その他に大きく分類されている。

材料市場はWohlers Report 2020[1)]によると全世界で2019年には2,230億円程の市場規模を有し、年率30%程度の割合で拡大している。筆者がこの報告書のデータをもとに各材料の全世界の出荷量を販売額から推算すると、2019年では、ポリアミド12（PA12）、PA11などの熱可塑性樹脂粉末が最も多く4,500t程度、次いで材料押出し用の樹脂フィラメントが3,350t程度、液槽光重合法や材料噴射法で利用されている光硬化性樹脂が1,850t程度と見積もられる。新型コロナウイルスによる経済の落ち込みで短期間的にはかなり減少する可能性はあるが「ものづくりのデジタル化」が一層進むものと思われ、1～2年後には急激に回復・拡大するものと推定している。

3Dプリンティング方式の各方式とその用途

3Dプリンティングの主な用途は、Wohlers Report 2020[1)]によると、大別して①最終工業製品・部品39.9%、②機能試作24.6%、③教育・研究13.3%、④形状確認10.5%、⑤治具7.1%、⑥注型マスターモデル6.1%、⑦金属型関連、⑧その他3.2%である。最終製品製造の割合が前年の28.4%から39.9%と1.4倍と大きく増加している。市場規模の拡大とともに最終製品・部品を目指した取り

組みが急速に拡大していることがわかる。

工業製品に代表される「ものづくり」の流れは、商品企画・デザイン→製品設計→試作・評価→生産の順になっている。ここで樹脂製品の大量生産の場合は型設計に移行するが、最近では多品種少量生産や個人の好みに応じたカスタム生産が大きな流れであり、これに素早く対応できるのが3Dプリンティングと言うことになりつつある。特に、デザインから直接最終製品に簡単に至れることより3Dプリンターによる直接製造が注目されている。そのために、3Dプリンティングに好都合な設計手段(DfAM)も精力的に検討されている。これら3Dプリンティングの用途から見て、その材料の今後に注目していくこととする。

3Dプリンティングの用途を分類し、その方式と特徴を整理するとともに、いま求められる指標や材料について**表2**にまとめる[3)~7)]。

1. 試作用途、特にデザイン検証

デザインした形状だけでも早く見たい、しかも安価でという用途には結合材噴射法(BJT)の代表である石膏プリンターが広く用いられている。石膏プリンターは手軽さとともに高速でかつフルカラーの表現が可能なため、造形物の機械物性などが十分ではなくても、手軽にデザインを確認する用途で幅広く利用されている。一方、安価でかつ高速という利点で、保険適応がなされ、CT、MRIのデータから共通フォーマット(DICOM)を経由して頭蓋骨の造形に広く利用され外科手術などに大きく貢献している[8)]。

表面がザラザラしている、弱いなどの石膏での不満を埋めるために、造形物の後処理が行われているが、石膏から他の材料の検討、例えば樹脂粒子をバインダー材料で固めるという方法が提案され、今後の動向と考えている。

一方、デザイン検証ではその用途に応じて、精度、精細、透明性などが要求される場合は、光硬化性樹脂を用いる液槽光重合法(VPP)や材料噴射法(MJT)が用いられている。特に、光硬化性樹脂を用いる材料噴射法では、吐出時の粘度の制約から、硬化物(造形物)の物性は必ずしも十分なものではないが、インクジェット方式で行われるため、極めて多彩な表現が可能で、高精細なものが得られる。透明樹脂とカラー樹脂とで造形したものはデザイン形状の確認とともに、医療用モデルとしても広く使われている(**図1**)。この医療モデルは術前での検討や患者やその家族に対するインフォームドコンセントに利用されている[1)、9)]。吐出粘度の低減に、現状では親水性の高い反応性希釈剤モノマーが主に用いられているため、日本の夏のように高温・多湿では造形物の吸水が問題になることがあり、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。

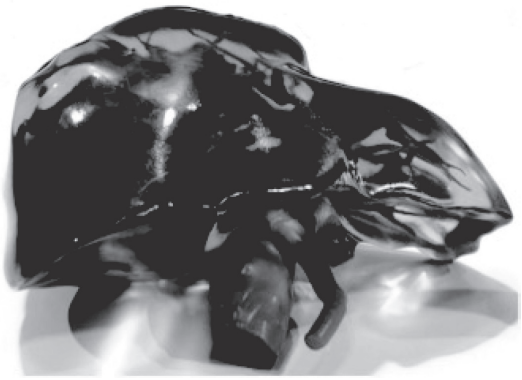


図1　材料噴射法(Stratasys社 J-750造形物)の医療モデルの例

材料押出(MEX)機の基本特許消滅に基づき2012年から始まった3Dプリンティングブームは、廉価版の熱可塑性樹脂の押出し積層法(MEX)機を広く普及させている。現在では世界で300万台程度が販売され手軽に利用されている。多くの廉価機はポリ乳酸(PLA)を主材料として用いているため、特別な工夫をしなくても容易に立体造形ができ、簡単な(パーソナル的な)製品開発のための形状確認や表現などに広く用いられている[1)、2)]。さらに、デザイン検証のためTPUなどの柔らかいものから透明性を重視したものなど、いろいろな物性を持つ熱可塑性樹脂材料への利用拡大が急速に進んでいる。

2. 試作用途(プロトタイピング)

3Dプリンティングの最初の目的は、製品開発のためにCADで入力された製品のデータを用いて試作品を高速で作製することにあった(ラピッドプロトタイピングと呼ばれている)。そのため

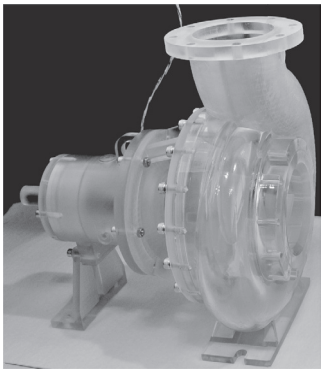


図２　液槽光重合法（VPP法）による機能テストモデルの例（シーメット社）

に特に精度が重視される日本では特徴的に大型の自由液面方式の液槽光重合（光造形）装置が大企業を中心に普及している（**図２**）。

試作用途では、造形物の精度要求にとどまらず、その後の嵌合テストや機能テストに供するために靱性や耐熱性も求められている。しかし、光造形物で十分な靱性と耐熱性、最低でも家電製品などの筐体で広く用いられているABS（アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体）の性能が現状では十分には得られていないため、顧客からはABSと同等性能以上の性能改善が強く求められ、このテーマに挑戦が続いている。

近い将来は光造形法でABS性能が身近なものとなると推定されるが、現状では機能テストを重要視する試作用途では、PA12粉末を用いる粉末床溶融法（PBF）の造形物が好まれている。また、非晶性の熱可塑性樹脂はほとんど利用可能である材料押出（MEX）法でも、最終製品と同じものが利用できることから利用が進んでいる。特にポリエーエルイミドやカーボンファイバーチップ入りPA12などは高性能部品の試作に活用が進んでいる。造形速度の点で他の方法に比べて遅いことや積層厚み方向の物性が積層平面方向に比較して劣るという欠点を積極的に解決しようとする高速造形機の開発が進められており、Essentium社[10]やbigrep社[11]から造形速度が5倍～10倍の装置が発表されるようになった。Essentiumの装置では、汎用のABS樹脂からPEEKなどのスーパーエンプラまで高速でかつ高物性で造形可能と報告されている。

図３　HP Jet Fusion3D 4200機での量産試作、機能テストモデル

さらに、高速でかつ主にPA12からなる熱可塑性樹脂粉末をバインダー噴射と赤外ランプとで積層造形する装置がヒューレット・パッカード（HP）社から2016年に発売され、試作や量産試作（**図３**）の分野で急激に市場を拡大している。今後この方式が一層普及するためには、装置の低価格化とともに材料の拡大に期待が大きい。

３．ツーリング（型応用）

3Dプリンティングの用途では、ものづくりの手段として型（ツーリング）応用が挙げられる。日本では液槽光重合法（光造形法）が実用化された初期から造形物の機械物性や耐熱性が低いため、造形物をマスターモデルとしてシリコーンで注型型を作製し、そこにエポキシ系やウレタン系の熱硬化性樹脂を注型することにより高性能なレプリカ品（コピー）（梅原モデルと呼ばれている）とすることが広く行われてきた。この方法で得られるレプリカ品は実製品に近い性能を有するため、製品製造のための最終データをとるためや市場調査などに利用されている。現在でも工業製品の試作を業務とするサービスビューロの多くでこの方法を採用していて、大切な収入源となっている[1)、2)、4)]。

大型の自由液面タイプの液槽光重合法（光造形法）ではエポキシ化合物とアクリレート化合物のハイブリッド型光硬化性樹脂が用いられ、開始剤としてスルホニウム塩が用いられており、鋳造では消失残渣が問題になる場合がある。そのためできるだけ焼失分を少なくするように造形物を設計して用いるQuickCast（現在はQuickCast2）法が

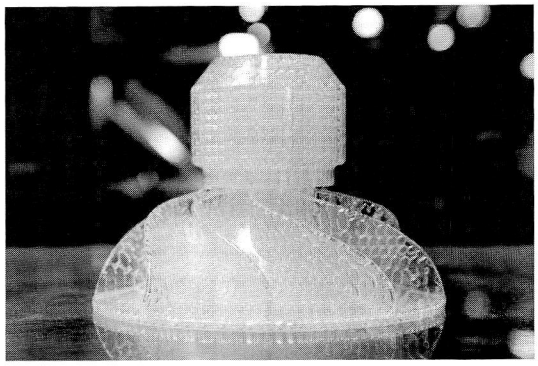


図4　3D Systems社のQuick Cast造形物例
（出所：http://www.3dsystems.com）

3D Systems社により実用化され（**図4**）、欧米を中心に広く利用されている[12]。しかし、日本では顧客の要求が高くあまり普及していない。

一般に405nm光を用いる規制液面方式（下面照射方式）のレーザ機やDLP機などの光造形機は、透明な窓を通した規制液面で造形を行うため重合阻害性の酸素の影響が小さく、ラジカル重合系でも反応の遅いメタクリレート化合物が有効に利用出来る。この硬化物はメタクリレート重合体の特徴である熱により分解して出発化合物（モノマー）に戻る解重合が可能であるため、ガスの発生が抑えられ型割れなどが起こりにくく、かつ消失性に優れるため、宝飾用のワックス代替の石膏鋳造に広く使われている（**図5**）。宝飾用途では旧来の手彫りなどでワックスモデルを作製することはほとんどなくなっている。ただし、大規模な宝飾品メーカでは同じものを大量に販売することが多いため光造形物をシリコーンゴムで型取りして、ワックスに置き換えたレプリカを用いて消失鋳造する方法も広く採用されている。

現状、宝飾サイズを超えた「手のひらサイズ」の比較的大きい精密鋳造には、光造形物を直接消失モデルとして利用するには、消失時の型割れや消失残による鋳肌荒れなどが起こりやすく注意と工夫が必要とされため、この少し大きめの精密鋳造用途に好適な光硬化性樹脂の開発が進んでいる。

3Dプリンティングによる型そのものを直接造形（製造）するラピッド・ツーリングが、例えばマルエージング鋼などの金属粉末をレーザで積層しながら数層に1回端面を切削することにより射出成形型を作成することで可能となっている。この方法では型内に冷却管を自由に配置することも可能となり、これにより均一な冷却により成形サイクルタイムの短い射出成形が可能となる[1)、2)、5)]。この方法では造形に時間がかかることから、レーザによる金属粉末積層時に端面を切削せずとも、造形後に切削しやすいように設計することや配置することも実施され、金属3Dプリンターにより、型製作のリードタイムを短くすることが可能となっている。

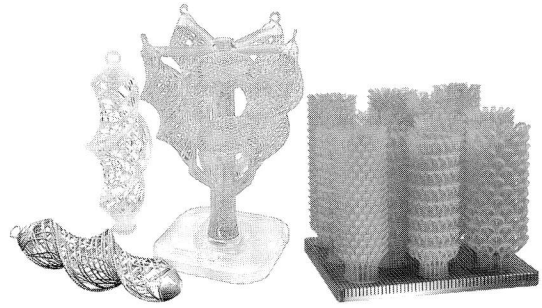


図5　イタリアDWS社の規制液面/レーザ方式のVPP機での宝飾応用例

自然砂や人工砂を結合材で固める砂型の大型造形機がExOne社やvoxeljet社から市販されていて、砂型鋳造の高速化が図られている。いわゆる3Kの業界でもデジタル化によるものづくりが進んでいるが、現状では装置の価格が高止まりしているため、すべての鋳造品事業所で導入するところまでは至っていない。最近、国内のシーメット社が産総研と共同のTRAFAMプロジェクトの成果として、大型の砂型プリンターを開発し市販を開始している[13]。当初は中小企業でも導入できるような2,000万円程度の販売価格を目指していたが、現状では先行装置メーカとそれほど大きな違いはない。この砂型プリンター材料には群栄化学社の高性能な人工砂が利用されているが、低価格化を含めて今後の発展に期待するところである。

型関連として、最近では石膏プリンターによる石膏やセメント材による直接造形した型を用いて鋳造する試みが積極的に取り入れられている。また、石膏プリンターに特殊人工砂（アルミナ、ジルコニア、シリカ）を用いて1,600℃を超えるような高温溶融金属の鋳造が可能な鋳造用型材が

AGC社により開発されており注目したい[14]。

4. 最終製品

液槽光重合法の発明の当初から得られる造形物を最終製品に利用したいという考え方は強く持たれていた。その後、筆者を含めた数多くの開発者の努力にもかかわらず造形物の機械物性や耐熱性はプラスチック製品に使われる既存材料の物性には及んでいない。そのため、特殊な場合を除き造形物そのものを直接利用することはほとんどできていない。3Dプリンターブームに後押しされた新しい「デジタルによるものづくり」で3Dプリンティングが大きく期待されるようになり、液槽光重合法用の光硬化性樹脂の開発が活発化している。各国のベンチャー企業やBASF社[15]、Huntsman社[16]やSOLVAY社を始めとする世界の大きな化学会社の参入が続いており、近い将来必ずや最終製品製造に手軽に利用できる材料が開発されるものと思われる。

ウィーン工科大学ベンチャーによるウレタンアクリレート系樹脂の高温重合でABS性能樹脂を得ようとする方法[17]や、Carbon社などのブロック化イソシアネートを使った造形物を熱処理して所望の物性を得ようとする2段階反応が挙げられる。Carbon社はAdidus社とともに、前記2段階反応による靴底の製造を取り上げ最終製品製造の取り組みを始めている[18]。

Carbon社のDLP方式でかつ連続引き上げ方式の液槽光重合機の発表を契機にDLPやLCD利用の高速造形装置が次々に発表され、液槽光重合法が再び注目を集めている。Formlabs社、BASF社、Huntsman社も新規で高性能なウレタン系光硬化性樹脂を発表しており最終製品製造へ期待されている。

一方、PA12に代表される結晶性熱可塑性樹脂粉末を用いる粉末床溶融法(PBF)は、樹脂が溶けた後、再び結晶化するまでの準安定状態(プロセスウインドウと呼ばれている)を利用して造形が行われる。広いプロセスウインドウを持つものほど造形がしやすいことになるため、この条件に合う結晶性の熱可塑性樹脂がPA11, 12に長い間限定されてきた。PA11や12は比較的安価でかつ十分な機械物性を有していることから、機能試作を始め多くの最終製品の製造に利用されてきた。物性が不足する場合、カーボン繊維やアルミニウム粒子などを混合することにより所望の物性として、最終製品・部品に利用できるようになっている。製造単価について、金属型を用いる射出成形品と比較できるところまで来ている。造形速度の向上等により、もちろん形状にもよるが最近では3万個程度までPBF法で製造したものの方が安価であることも報告されている[19]。もちろん必要個数が少ない場合はこのPBF法で製造する方がかなり有利となる。上述したようにWohlers Report 2020によるとこの熱可塑性樹脂粉末の量が3Dプリンティング材料として最も多く用いられていることから、現状でも相当数の最終製品・部品が製造されているものと推定される。

最近では、他のスーパーエンプラであるポリフェニレンスルフィド(PPS)、ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)やポリエーテルケトンケトン(PEKK)のPBF造形も普及しつつあり、最終製品製造の手段としての地位を一層強めることになると考えている[4]。さらに、PEKKについては骨代替としての利用[20]が活発化しており医療品への展開が大きく進展するもの考える。

また、PBF法での熱可塑性のポリウレタン(TPU)の利用も活発化している。その用途は工業製品に留まらず、生活の身近なものに展開されている。その一例としては、カスタム・インソール(靴の中敷き)などが挙げられる。このTPUの材料開発では、BASF社やHuntsman社などが積極的に取り組み始めており、今後さらに材料の広がりと応用展開に注目したい。

材料押し出し(MEX)法での最終製品・部品の製造が進んでいる。ストラタシス社の造形装置Fortus機によるポリエーテルイミド(PEI)ウルテム9805材料の航空機部品の製造や宇宙用途部品の製造がよく知られている。中でも、エアバスA350XWBでは1,000部品以上に利用されていることが報告されている[21]。PEIは軽く、強く、そして難燃性に優れることから航空機部品のような大量生産方式が採りにくい高付加価値最終製品の製造には好適であり、COVID-19による航空機の需要低迷があろうとも、コスト削減、高性能化と

ともに今後さらに普及していくものと思われる。

最近ではStratasys社の重要特許切れに伴い、MEX装置の低廉化とともに高機能化・高性能化が進みほとんどの熱可塑性樹脂が廉価機でも利用できるようになっている。その中でカーボンファイバー入りPA12やPEEKなどの高性能樹脂が積極的に利用されるようになり、小ロット最終製品への応用で急速に地位を高めつつある。

また、Markforged社が2013年に発表したABS樹脂と長繊維(カーボンファイバー)を利用したMEX法3Dプリンターが火付けになり、複合材料を直接造形する複合材料3Dプリンティング(CFRP-3Dプリンティング)が急激に発展している。すでに世界中で1万台以上のMarkforged機が出荷され、高性能試作や最終部品の製造に活躍している[22]。日本でCFRP-3Dプリンティングへの取り組みは、東京理科大の松崎准教授や日本大学の上田准教授らのグループや、呉高専の山脇教授らのグループを中心に行われており、装置の製品化が進んでいる。松崎らから提案された複合材料3Dプリンターはスーパーレジン社[23]で製品化され、山脇らはフドー(株)から発表している[24]。日本の両グループの装置は熱可塑性樹脂と長繊維カーボンファイバーを一体化して吐出するものである。この複合材料3Dプリンターと同じ仕組みの装置がフランクフルトのFormnext 2019にて、ロシアのベンチャー企業Anisoprint社[25]から発売され(**図6**)、大きな話題を集めている。このAnisoprint社の装置はMarkforged社に対してどの程度食い込んでいくか注目されている。さらに、Formnext 2019ではBJT法の金属3Dプリンティングで大きな話題と資金を集めたDesktop Metal社が長繊維の炭素繊維を用いる3Dプリンターを発表しており、まもなく実用機が上市されるとのことで目が離せない[26]。SmarTech社の予測では炭素繊維強化プラスチック(CFRP)を中心とした複合材料3Dプリンティングは2030年には世界市場で1,800億円規模になると推定している[27]。

最近の3Dプリンティングは金属造形が最も話題が豊富である。その理由としては金属粉末を利用して最終製品が得られることであり、今までの溶接や射出成形などと異なり形状に大きな制限がないことでものづくりを変えようとしている。最近では純銅やMg合金なども利用できるようになり、金属あるいは金属合金に制約がなくなりつつあり、医療分野のみならず工業製品にも造形物の応用範囲が一層拡大している。

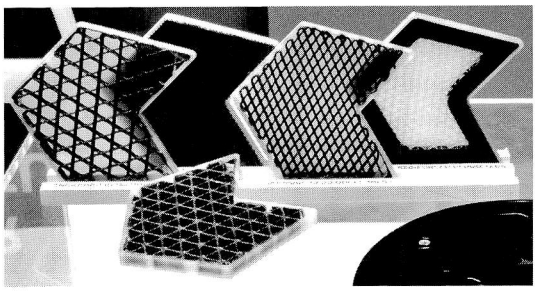


図6　ロシアAnisoprint社のカーボンファイバー強化造形物の例(Formnext2019にて)

SmarTech社の予測では、2023年には7,000億円市場になると推定している[28]。医療分野ではチタンおよびその合金やCo-Cr合金がレーザ焼結法および電子線焼結法で用いられ、インプラントなどに広く普及している。特に電子線焼結法は高真空下で造形が行われるため金属への酸素の影響が少ないことから需要が大きく、また、高信頼性が要求される航空機エンジン部品などの製造に利用が開始され大きな成功を収めている。GE社は電子線焼結機のArcam社とレーザ焼結機のConcept Laser社の2社を傘下に収め、航空機エンジンパーツ製造のみならず、高付加価値金属製品の製造にもその地位を確保しつつある。

3Dプリンティングによる最終製品としてセラミック部品の製造も注目されている。SmarTech社の推定では2028年にはセラミック3Dプリンティングの市場が3,600億円規模になるとしている[29]。

産業用セラミック製品は日本の製造業が深く関わるとともに大きな市場占有率を有している。これからもその地位を確保し続ける続けるためには、セラミック3Dプリンティングに注視する必要がある。セラミック粉末をレーザなどで直接溶融して積層することはほとんど困難なため、身近な方法として、セラミックを多量に含むペーストやスラーリ状の光硬化性樹脂で形状を作製し、脱脂後焼結することにより最終セラミック製品とする方法、または、バインダーを含むセラミック粉末を

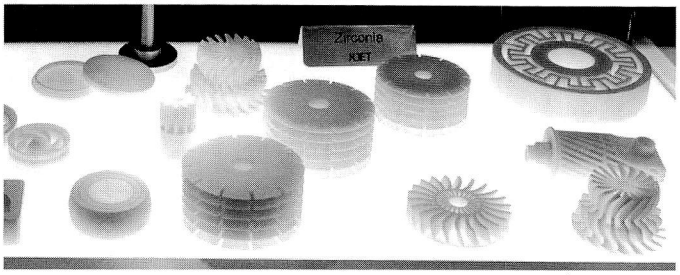


図７　イスラエルXJet社のMJT法でのセラミック造形物例(Formnext2019にて)

PBF法で造形し、その後焼結する方法が普及しつつある。

セラミック含有の光硬化性樹脂の実用化は筆者らが最初で1994年から行ってきた。当時からセラミック製品の製造を意識していたが高充填の光硬化性樹脂組成物を用いて造形することは難しく、20,000mP・s程の粘度の組成物を利用した光造形による直接型の製作に留まっていた[4]。フランスではOptoform機の流れをくむ3DCeram社[30]が、パン生地のような、セラミック成分を50容量%以上含むペースト樹脂を用いてレーザ硬化によりグリーン体を製作し、その後脱脂焼成を行うことにより30cm程度の比較的大きなセラミック造形物まで得ている。セラミックとしてアルミナやジルコニア、ヒドロキシアパタイトなどの造形を可能としている。2018年に日本の新東工業社が資本参加し、造形法やその用途開発に積極的に関与しており、大きな進展が期待されている。また、ウィーン工科大学のベンチャーであるLithoz社は、我々がかつて採用したセラミック量が50重量%程度の比較的流動性の高いスラーリを用いたDLP機による造形法を実用化している。バインダーとなる樹脂成分が多いため造形後の脱脂・焼成プロセスは簡単ではないが高精細の造形物が得られている。セラミックとしては、アルミナが中心であったが最近ではジルコニアや窒化ケイ素、ヒドロキシアパタイトなども利用できるようになっている。国内では写真化学社が医療用途などを狙ったセラミック造形のレーザ液槽光重合機を上市しており今後の発展に期待したい。

さらに、光硬化性樹脂を用いるセラミックの造形ではオランダのアドマテック社がPETフィルム上でセラミックスラリーを利用する積層造形装置を実用化している。同様な装置は、かつて1990年代後半に旧帝人製機(株)で大西らにより考案され、その後、筆者らが試験機を開発したが商用機までには至らなかった。その頃はDLPが未発達で硬化に利用するデータ出力作製手段として熱転写フィルムを利用していたため簡単な装置にすることができなかったため実用化できなかったと回顧している[4]。

一方、セラミック入り樹脂ワイヤーを用いるMEX法はフランスのNanoE社が開発しており、装置の簡便さゆえ、今後の発展が期待される。その他、セラミック粉末をBJT方式で固化させ立体形状とした後、脱脂・焼成を行う方法や、セラミック微粒子を吐出して積層するXJet社の方法も既に実用化されており(**図７**)、今後最終製品に直結するセラミックの3Dプリンティングがますます盛んになるものと思われる。

セラミック造形に積極的に取り組んでいる企業・大学などの研究者からは、「6mmの壁」と言う言葉がよく聞かれる。この6mmの壁というのは、6mm以上の厚い造形物の焼成が現状ではかなり難しいと言うことと推定している。今後、加熱焼成方式の改良などにより、この6mmの壁を超えていくことで、比較的大きな製品・部品の製造が可能になると思われる。ごく最近、Science誌に極めて短時間でのセラミックの焼成方法が報告[31]されており、必要なところに発明があり、技術革新に期待したい。

５．歯科・医療用途

宝飾の鋳造用途では、すでに光硬化性樹脂を利用した液槽光重合法であるレーザ機やDLP機が広く使われている。この宝飾の鋳造技術の延長上である歯科分野の鋳造用途では宝飾用途と同様な

理由で3Dプリンターの利用が進んでいる。しかし、日本では歯科の一般的な診療は保険が利用されるため、採り得る費用に大きな制限がある。治療のための工賃圧縮のため鋳造時間を極めて短い時間に達成させる必要があり、いわゆる「クイック」と言う方法で鋳造が行われている。埋没材に被覆された鋳造モデルは直接高温の炉に投入され短時間に消失が行われ鋳造される。材料は消失しやすくかつ適合が良い、すなわち寸法精度良く鋳造できる必要があり、造形材料に求められる要求は欧米に比較して厳しいものとなっている。入れ歯のための鋳造に代わるものとして、直接Co-Crなどの金属粉末で入れ歯の土台(クラウン)を作成する方法も進んでいるが、金属プリンターが高価なため大規模な歯科技工所でのみ採用されている[4]。

歯科用途では、造形物を鋳造に用いるほか、口腔内スキャナー(口の中にカメラを入れ歯列データをとる装置)の普及により手軽に歯列デジタルデータが得られるようになり、シリコーンでの歯形とり経由の石膏の歯列モデルの作製でなく、この口腔内スキャナーで得たデジタルデータに基づき3Dプリンターで歯形を作製し歯科技工士が補綴物を作製する方法が普及しつつある。歯形の作製は高精度が求められるため、光硬化性樹脂を使用する材料噴射法や液槽光重合法の3Dプリンターにより行われている。現状の石膏モデル代替のため材料としてはできるだけ安価でかつ高精度が求められる。

歯科用途としては、さらに、いびき(無呼吸症候群)治療のための「ナイトガード」やスポーツ選手のための「マウスピース」の作製、歯列矯正のためのアライナーを3Dプリンティングで作製することが光硬化性のウレタンメタクリレート系樹脂などを用いて検討されている。生体適合性や求められる材料の物性など、超えなくてはならない技術的課題がたくさん残っているが、ニーズが強く近い将来実用化するものと思われる。その他、液槽光重合法で直接入れ歯の本体(デンチャー)を作製する開発が行われている。

さらに、液槽光重合法による人工歯の作製[32]がイタリアDWS社にて筆者らにより行われている。この人工歯(**図8**)は審美性の高いものですでに欧州で市販されて好評を得ている。歯科分野はデータが個々人異なるもので3Dプリンティングに好都合であり、大きな市場が期待されている。

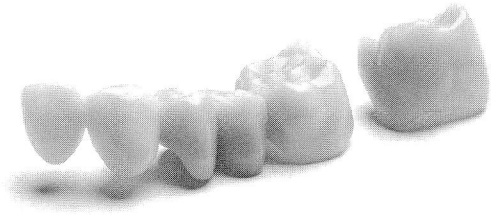


図8　イタリアDWS社のD-FAB機(VPP法)での審美性の高い人工歯の例

結合材噴射法の装置でα-TCPを利用した人工骨は「CT-Bone」としてすでに2018年4月から保険適応になって、外科治療などに用いられている[33]。他方ヒドロキシアパタイトを利用する造形物の外科治療への応用も進んでいる。最終製品製造として臓器の作製を行うバイオ3Dプリンティングの取り組みも盛んであり、将来生きた細胞で臓器を造形できる時代もそう遠くはなさそうである。これらのバイオ3Dプリンティングに関する最近の進歩についての詳細は筆者のホームページ(http://www.thagiwara.jp)を参考にしてほしい。

6. その他、治具など

多品種少量生産を求められるなか、自動車産業や精密機械製造業などにおいては生産を効率よく行うために、組み立てのための治具の利用が有効である。MEX法やVPP法の3Dプリンターで複雑な形状の治具を作製し、部品などを収納し作業を行うことにより、製造工程の改善を図ることが可能であり利用が広がっている[34]。

外科手術訓練用モデルや歯モデルなど、教育・訓練分野での応用が広がっている。義足や義手などの制作も個々人のデータが異なり3Dプリンティングに好適な用途である。いままで、快適で高性能な義足は熟練技術者しか作製できなかったが、個々人の体に最適なデータを元にPA12などを利用する粉末床溶融結合法により安価に作製が可能となりつつある[35]。このように、我々の生活の中に3Dプリンティングは大きく浸透し始めていて、気がついたときにはものづくりの中核を占めるようになる日はそう遠くないと思われる。

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プリンターは、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」に変革がもたらしている。各方式とも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プリンティングの拡大とともにそれぞれの方式の材料の開発が進み、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、ビジネスチャンスを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にも深く関わりが持たれるようになり、ますます我々の生活と密着していくものと推定される。

参考文献

1) Terry Wohlers; "Wohlers Report 2019 及び 2020", (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) シーエムシー；萩原恒夫執筆分担 "産業用 3D プリンターの最新技術と市場～材料から見た 3D プリンティング～"（シーエムシー出版，2020）
4) 萩原恒夫；"素形材"，Vol. 48, No.7（2007）pp29-34.
萩原恒夫；"素形材"，Vol. 53, No.10（2012）pp51-57.
萩原恒夫；"工業材料"，Vol. 64, No.5（2016）pp18-24.
萩原恒夫；"OPTRONICS", No.5（2016）pp123-134.
萩原恒夫；"ナノファイバー学会誌"，Vol. 5 No.1,2 合本（2014）.
萩原恒夫；"ナノファイバー学会誌"，Vol. 10 No.1（2019）pp21-28.
萩原恒夫；http://www.thagiwara.jp
5) 山口修一監修；萩原恒夫執筆分担 "産業用 3D プリンターの最新技術・材料・応用事例～材料から見た 3D プリンター～"（シーエムシー出版，2015）
6) 古川睦久、和田浩志監修；萩原恒夫執筆分担 "機能性ポリウレタンの進化と展望～ポリウレタンと 3D プリンティング～"（シーエムシー出版，2018）
7) 境 慎司監修；萩原恒夫執筆分担 "バイオ 3D プリント関連技術の開発と応用～材料から見た 3D プリンティング～"（シーエムシー出版，2019）
8) JMC 社；https://www.3d-printout.com/ex/medical_1/
9) ストラタシス・ジャパン http://www.stratays.co.jp
10) Essentium 社；https://essentium3d.com
11) bigrep 社；https://bigrep.com
12) 3D システムズ社；https://ja.3dsystems.com/on-demand-manufacturing/investment-casting-patterns
13) シーメット社；http://www.cmet.co.jp/service_category/sand-casting-meister
14) AGC 社 Brightorb; https://www.agcc.jp/product/tabid/231/Default.aspx
15) BASF 社 Forward AM; https://www.basf.com/global/en/who-we-are/organization/locations/europe/german-companies/basf-3d-printing-solutions-gmbh.html
16) Huntsman IROPRINT; https://www.iroprint.com
17) Cubicure 社；https://www.cubicure.com
18) Carbon/Adidus 関連；https://www.carbon3d.com/white-papers/carbon-lattice-innovation-the-adidas-story/
19) 3DPrint.com EOS Zone の例；https://3dprint.com/eos-webinar-how-am-complements-conventional-plastic-production/
20) OPM 社 PEKK; https://oxfordpm.com/
21) Stratasys/Airbus 関連；https://idarts.co.jp/3dp/stratasys-airbus-a350-xwb/
22) https://markforged.com/
23) https://www.chusho.meti.go.jp/sapoin/index.php/cooperation/project/detail/1682
24) https://www.jstage.jst.go.jp/article/jscm/43/3/43_97/_pdf, エンプラニュース 2020 年 3 月
25) https://anisoprint.com
26) https://www.desktopmetal.com/press/press-release-desktop-metal-set-to-transform-continuous-fiber-3d-printing
27) https://www.globenewswire.com/news-release/2018/12/17/1668240/0/en/New-SmarTech-Report-3D-Printed-Composites-Market-Taking-Off-with-Part-Production-Driving-Global-Revenues-to-Nearly-10-Billion-by-2028.html
28) https://www.globenewswire.com/news-release/2018/10/11/1620135/0/en/New-SmarTech-Report-on-Metal-3D-Printing-Service-Bureaus-Sees-6-7-Billion-Opportunity-by-2023.html
29) https://www.globenewswire.com/news-release/2018/10/03/1600717/0/en/SmarTech-Issues-New-Report-on-Ceramics-AM-Market-Revenues-to-Top-3-6-Billion-by-2028.html
30) https://3dceram.com/en/, https://vcerax.sinto.co.jp/3dprinter/
31) https://science.sciencemag.org/content/368/6490/521
32) https://www.dwssystems.com/3d-printers/dental-lab-clinic/DFAB
33) 株式会社ネクスト 21; カスタムメイド人口骨の薬事承認 2018 年 4 月；http://next21.info/press/index.html
34) http://cerpo-www.t.u-tokyo.ac.jp/news/upload/8.ricoh-sakakitaizou-sama.pdf,
https://www.stratasys.co.jp/resources/search/case-studies/ricoh
35) http://www.design-lab.iis.u-tokyo.ac.jp/projects.php