

積層造形物に対するめっき処理の検討

上杉卓矢*¹ 久野磨衣子*¹ 横山雄哉*²

Examination of Plating Treatment for Laminated Model

UESUGI Takuya*¹, HISANO Maiko*¹, YOKOYAMA Yuya*²

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、表面がサポート材に覆われた状態で造形される。造形物表面にサポート材が残存した状態でめっきを行うと、めっき液の分解や密着性の低下が生じる。密着性の高いめっき皮膜を得るためにはサポート材の除去方法と、最適なめっき工程を探る必要がある。本研究では造形物の樹脂材料、サポート材除去方法、めっき処理方法の3つを検討することで、インクジェット式積層造形装置の造形物に対するめっき処理技術を確立した。

キーワード：3Dプリンタ，サポート樹脂，水酸化ナトリウム，無電解めっき

1 はじめに

平成26年度に行われた新技術創出研究「積層造形物の表面処理による高付加価値化」では造形物に対してめっき処理を行う過程でめっき液が分解して濁るという問題点が報告されている。原因はサポート材の残存、あるいは造形物表面に残るめっき阻害物質の存在であると推測される。造形物へのめっき不良に関する企業からの問い合わせは多く、この課題の解決が求められている。

平成28年には後処理装置であるウェットブラスト(ラクリム、マコー社)が導入された。また平成28年度に導入されたインクジェット式カラー積層造形装置(CONNEX3 Objet260、Stratasys社)は色や硬さを変えるだけでなくアルカリ水溶性サポート材が使用できる。これらを用いて造形物の後処理方法等の検討を再度行い、固定砥粒を伴わないめっき処理技術を確立することが今回の目的である。

*¹ 材料技術担当

*² 機械技術担当

2 実験方法

2.1 樹脂の材料の検討

樹脂材料の選定に際しては、良めっき性の他、低価格であることも重要である。今回は最も低価格な黄色半透明樹脂(FullCure720)と、次に低価格なホワイト樹脂(Vero Pure White)の2つを実験対象とした。

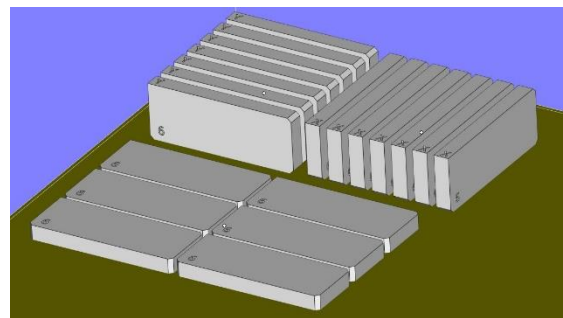


図1 試験片の造形イメージ

今回の実験で使用した試験片の造形イメージを図1に示した。板状の試験片をX、Y、Zの3方向で造形し、どの方向でもめっきが施せる材料を選定した。なお、この段階でのめっき方法はアクリ

ル樹脂に対する一般的な方法を採用した。この方法はサポート材が付着しないグロスモードでの造形物に対してめっきが施せる事が事前に分かっている。

加価値化」で得られた結果を参考にしている。また、溶液に浸漬する際は攪拌も行いながら1時間のサポート溶解処理を行った。

2.2 サポート材除去工程の検討

2.2.2 最適なサポート除去工程の検討

2.2.1 アルカリ水溶性サポート材の検討

造形終了後はサポート除去装置やアルカリ溶液の浸漬等によってサポート材を除去する必要がある。図2にサポート除去工程のフローチャートを示した。1~6の中でめっきに最適な工程を検討する。

サポート材の溶解には濃度 5%の水酸化ナトリウムを用いた。これは平成 26 年度に行われた新技術創出研究「積層造形物の表面処理による高付

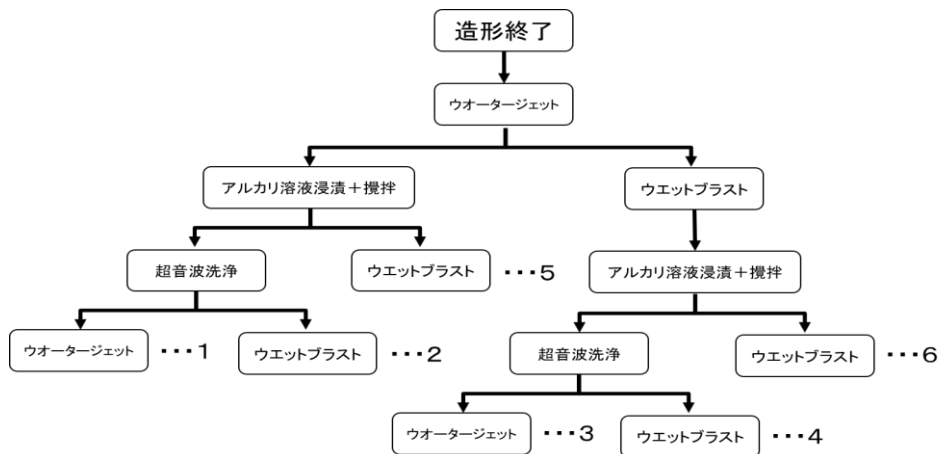


図2 サポート除去工程のフローチャート

2.3 脱脂処理の検討

表1 めっき処理手順

めっき工程における密着性不良の原因の8割はめっきの前処理工程にあると言われている。今回は2.2の手順でサポート材を除去した造形物に対して各脱脂溶液に1分浸漬後、過マンガン酸ナトリウムでエッチングし、無電解銅めっきをおこなった。脱脂溶液はアセトン、NaOH水溶液 (20g/1L)、アセトン(20g/1L)+NaOH(500g/1L)の混合溶液、ホウ酸混合溶液 (リン酸、界面活性剤) の5種類を検討した。脱脂以降の手順に関しては表1に示す。

手順	処理液・条件
①脱脂	検討内容
②エッチング	過マンガンカリウム 50g/L 水酸化ナトリウム 20g/L 60°C 5分
③中和	塩酸 50ml/L
④ソフトエッチング	硫酸 10ml/L 過酸化水素水 150g/L
⑤触媒化	塩化スズ 30g/L 塩酸 4ml/L 2分 塩化パラジウム 0.3g/L 塩酸 4ml/L 2分
⑥無電解銅	硫酸銅 8g/L ロッシェル塩 30g/L 水酸化ナトリウム 14g/L ホルマリン 10mL/L 20分

次に、より安全なめっきを検討するために脱脂液の濃度について検討した。

2.4 光沢性の改善

造形物はX, Y, Zの造形方向の違いにより表面の状態が異なる。積層痕が存在しないZ方向の表面にめっきをした際には光沢がみられたが、X, Y方向の表面においては積層痕により表面が梨地状になった。積層痕を滑らかにすることで光沢性を改善する目的で、加熱または薬液による造形物表面の溶解を試みた。検討した項目を下記に示す。

2.4.1 高温環境下での溶解

70℃または 80℃に設定した恒温恒湿槽に造形物を入れ、2時間放置した。

2.4.2 ジクロロメタンでの溶解

アクリル板の溶解・接着に用いられるジクロロメタンに造形物を浸漬させ、40分放置した。その後造形物を水洗した。

2.4.3 アルカリ溶解液での溶解

樹脂溶解剤として用いられるアルカリ溶解液（株式会社 カネコ化学 e ソルブ 21KZE-100）に造形物を浸漬させ、恒温恒湿槽に入れて 50℃で 2 時間放置した。その後造形物を水洗し、表面に残存した溶解物をウェットブラストで除去した。

3 結果及び考察

3.1 樹脂の材料の検討の結果

黄色半透明樹脂にめっきを施した結果、いずれのサポート除去工程においてもめっきが析出せず、めっき液が分解してしまった。

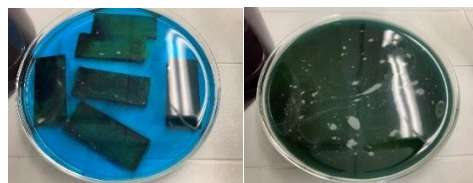


図3 (左) 分解前めっき液
(右) 分解後めっき液

図3の左側がめっき液に浸漬した直後の様子、右側が浸漬後 20 分経過した様子である。次にホワイト樹脂でめっきを行った結果、サポート除去工程によっては析出にムラはあったが、めっき液の分解は見られなかった。よってこれ以降の実験ではホワイト樹脂を採用した。

3.2 サポート除去工程の検討の結果

表 2 に処理工程ごとのめっき処理結果を示した。試験片 1、3 だけでは母材露出が見受けられた。また試験片 4、6 ではめっきの再現性もあり、比較

表 2 サポート除去工程ごとのめっき処理結果

	X 方向	Y 方向	Z 方向
試験片 1			
試験片 2			
試験片 3			
試験片 4			
試験片 5			
試験片 6			

的安定した無電解めっきが行えることが確認できた。よって工程数の少ない試験片6のサポート除去工程が、めっきに適していると判断した。

3.3 脱脂処理の検討の結果

2.3 の手順でめっき処理を行った造形物に対してX方向の導電率の測定・外観評価をおこなった。結果を表3に示す。導電率が低いと、次工程の電気ニッケルめっきのつきまわりが安定しない。導電率は各試験体のばらつきを考慮し3検体の表・裏6箇所の平均を測定した。外観評価に関しては無めっきを×、変色・黒色化を△、良好を○とした。この結果から、導電率が最もよく外観も良好であったIPAを脱脂溶液として採用した。

表3 無電解銅めっき後の導電率結果

脱脂処理	導電率	外観
アセトン	8.51	○
NaOH	0.40	△
アセトン+NaOH	1.83	○
IPA	11.4	○
ホウ酸混合溶液	0.01	×
なし	導電性なし	×

IPA を水で希釈した濃度変更後と濃度変更前のテープ試験の結果を表4に示す。テープ試験は2mm×2mmの基盤目状に切れ込みを入れた25マスの内、剥がれたマスの数で評価を行った。剥がれた数は試験体のばらつきを考慮し、3点の平均値を用いた。X、Y方向ではどちらも剥がれたマスの数が0であったが、Z方向では脱脂液の濃度が薄いIPA50%が最も良い密着性が得られた。

表4 テープ試験結果

テープ試験	IPA 50%	IPA 100%
X,Y方向	0	0
Z方向	2.7	11

3.4 光沢性の改善

各条件で処理を行ったサンプルの断面写真をデジタルマイクロスコープで撮影した。結果を表5に示す。

3.4.1 高温環境下での溶解

表面形状はわずかに丸みを帯びたが、加熱による影響は非常に小さいものであった。熱により造形物全体が歪曲した。

3.4.2 ジクロロメタンでの溶解

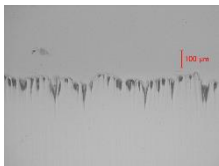
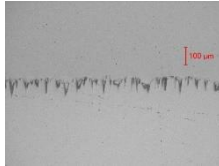
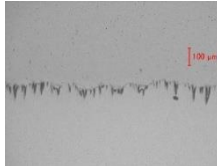
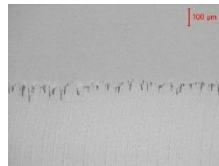
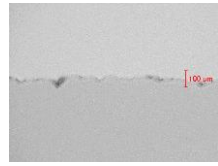
造形物表面は溶解せず、積層造形方向にクラックが入った。ジクロロメタンはアクリル板の溶解、接着に用いられるが、本研究で用いた造形物は造形時にUV硬化処理を施していたため通常のアクリル樹脂と構造が異なっており、表面が溶解しにくい構造であったと考えられる。

3.4.3 アルカリ溶解液（株式会社 カネコ化学 e ソルブ 21KZE-100）での溶解

造形物表面が溶解し、積層痕の凹凸が滑らかになった。





以上より、造形物表面の溶解に最も効果的であると考えられた3.4.3の手法を採択し、2.3の手順後電気Niめっきを試みた。結果を表6に示す。

表5 X方向断面写真

無処理	高温処理		ジクロロメタン	アルカリ溶解液
				
	70°C, 2 時間	80°C, 2 時間	室温, 40 分	50°C, 2 時間

アルカリ溶解液に浸漬させたことにより光沢性が改善された。

表 6 光沢性改善前・改善後のめっき完成品

	X 方向	Z 方向
光沢性改善前		
光沢性改善後		

4 まとめ

(1)表面に付着したサポート材に対して、ウォータージェット、ウェットブラスト、5%水酸化ナトリウム浸漬、ウェットブラストの順に処理を行った場合が無電解めっきの成功率が最も高く、工程数も少なかった。

(2)無電解めっきの脱脂工程では IPA が最も良い導電率を示し、良好なめっきとなった。また、IPA を水で 50%に希釈したものが原液で使用するより密着性が良好な結果を示した。

(3) アルカリ溶解液(株式会社 カネコ化学 e ソルブ 21KZE-100) に浸漬後、ウェットブラストを行うことにより積層痕の凹凸を滑らかにすることができた。

(4)3D プリンタの造形物に対して固定砥粒を伴わないめっきの作業手順を確立した。この成果として SAITEC の 3D プリンタで製造した造形物にめっきを行いたい利用者に対して技術支援が可能となった。

(5)アルカリ溶解液に浸漬後、めっきをしたサンプルの Z 方向に膨れが発生した。膨れを発生させないめっき工程の検討が必要である。

参考文献

1) 佐藤宏惟, 出口貴久, 南部洋平, 落合一裕, 町田芳明, 常木裕己: 積層造形物の表面処理による高付加価値化, 埼玉県産業技術総合センター研究報告, **13**, (2015)55

2) 竹村昌太, 桑原聡士, 土井正, 浦崎香織里, 高橋俊也: 光硬化性樹脂 AM モデルへのめっき技術の開発, BULLETIN OF JSSD 2018 日本デザイン学会 デザイン学研究, (2018)26

3) 竹村昌太, 浦崎香織里, 土井正, 桑原聡士, 小野澤明良, 山内友貴, 木暮尊志: めっきによるナイロン樹脂 AM(3D プリンタ)モデルへの意匠性付与, 特願 2015-125324

4) 柴原正文, 本田幸司: PTFE 基板への無電解銅めっき被覆に関する研究, 2013 年度精密工学会秋季大会学術講演会講演論文集, (2013)579

5) 永谷聡, 水寄英明, 高根直人, 斉藤憲洋: スズのゾルを前処理剤として用いた無電解めっきと部分めっき, 表面技術, **67**, 4(2016)182