

研究論文

粉末積層法によるセラミックスの新規成形技術の開発

内田 貴光*¹

Development of New Molding Technology for Ceramics by Powder Laying Method

Takamitsu UCHIDA*¹Seto Ceramic Research Center*¹

レーザー加熱方式による粉末積層法を想定したセラミックスの原料開発をするために、バインダーの探索及び製造法の検討を行った。疎水性高粘度バインダーを用いることで、顆粒の表面付近にバインダーが偏在し、使用するバインダーの添加量を削減することができた。

バインダーの添加量を 17.5wt%とし、ふるいの目開き 0.074mm を通した顆粒を作製することで、かさ密度 3.81g/cm³ の焼結体を得ることができた。この顆粒を用いることで粉末積層法による新規セラミックス成形法に適応できる。

1. はじめに

3D プリンターによるものづくりは、既存の技術では成形できない形状を実現することができる。さらに、型が不要になるため、少量生産においては、製造コストの削減、製造リードタイムの短縮等、多くのメリットが期待されている¹⁾。しかし、研究開発段階であるため多くの課題が残されている。例えば、セラミックス造形分野では、成形や焼成の段階で 3D プリンター技術のブレークスルーが求められている。特に、焼結体のかさ密度が既存技術の水準に達しなければ、機械的特性を保証できないことから実用化に至らない。

昨年度の研究では、レーザー加熱方式による粉末積層法を想定した原料開発を行った。セラミックスと低融点のバインダーを複合化した顆粒を加熱することで、バインダーが熔融し、顆粒同士の接着により、成形体を作製することができた。しかし、必要とするバインダーの添加量が多いため、複合化した顆粒を粉砕することができず、ふるいを通して造粒することが困難であった。そこで、バインダーを検討した結果、硬質バインダーを用いることで、複合化した顆粒の粉砕が可能となり、顆粒のサイズを小さくすることで、ニアネットシェイプが得られやすい均一な収縮となった²⁾。

本研究では、既存の製造法において得られる焼結体のかさ密度 3.95g/cm³ をレーザー加熱方式による粉末積層法で実現することを目標として、添加量を削減できるバインダーの探索及び製造法を検討した。

2. 実験方法

2.1 バインダーの検討

低ソーダ易焼結アルミナ(以下、アルミナ)に対して疎水性高粘度バインダー(以下、高粘度バインダー)、疎水性中粘度バインダー(以下、中粘度バインダー)または疎水性低粘度バインダー(以下、低粘度バインダー)を 20wt%加えて混合し、ふるいの目開き 0.15mm を通して造粒した。この顆粒を型に入れて 120℃で加熱し、成形できるか検討した。また、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて破壊した顆粒表面付近のバインダーの状態を観察した。さらに、作製した顆粒を最大出力 2W のレーザー加熱によりバインダーを熔融させ、顆粒同士を接着し、保形できるかを確認した。

2.2 顆粒のサイズの検討

アルミナに対して高粘度バインダーを 20、17.5 または 15wt%加えて混合し、ふるいの目開き 0.3、0.15 または 0.074mm を通して造粒した。この顆粒を型に入れて 120℃で加熱し、成形できるかを検討した。

2.3 脱脂条件の検討

熱重量測定装置(TG)を用いて、高粘度バインダーの重量変化を 600℃まで測定した。また、アルミナに対して高粘度バインダーを 17.5wt%加えて混合し、ふるいの目開き 0.074mm を通して造粒した。この顆粒を型に入れて 120℃で加熱して成形を行う 1 次処理、そして、空隙を除去する 2 次処理を行い、厚さ 20mm の成形体を得た。昇温速度は 150℃から 7℃/h、5℃/h または 3℃/h で昇温し、500℃で 4 時間保持する条件で行い、

*¹ 瀬戸窯業技術センター セラミックス技術室

脱脂割れをしない昇温条件を検討した。

2.4 かさ密度及び開気孔率測定

アルミナに対して高粘度バインダーを 20 または 17.5wt%加えて混合し、ふるいの目開き 0.3、0.15 または 0.074mm を通して造粒した。この顆粒を型に入れて 120℃で加熱して成形を行う 1 次処理、そして、空隙を除去する 2 次処理を行い、脱脂後、1600℃で 1.5 時間保持の焼成を行い、焼結体を得た。得られた焼結体のかさ密度、開気孔率は JIS R 1634 ファインセラミックスの焼結体密度・開気孔率の測定方法により行った。

3. 試験結果及び考察

3.1 バインダー状態の観察

バインダーは、セラミックス粉末だけで成形できない場合に、粒子間に保形可能な接着強度を与えるために使用される。本研究で想定している造形時には、プレス成形や鋳込み成形と比較し、顆粒間の距離を近づける工程がないため、多くのバインダーを使用することで保形を可能としている。しかし、焼成後に不要になることから、脱脂工程で除去しなければならない。バインダーの添加量が多くなり、脱脂により消失したバインダーの隙間を焼結時に埋めきれない場合は空隙となり、焼結体のかさ密度が低下するため、バインダーの添加量をできる限り少量に抑える必要がある。

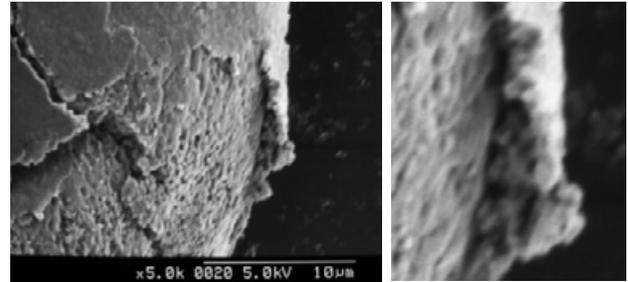
表 1 にバインダーの種類における造粒及び加熱処理の成形の可否を示す。

表 1 各バインダーにおける成形の可否

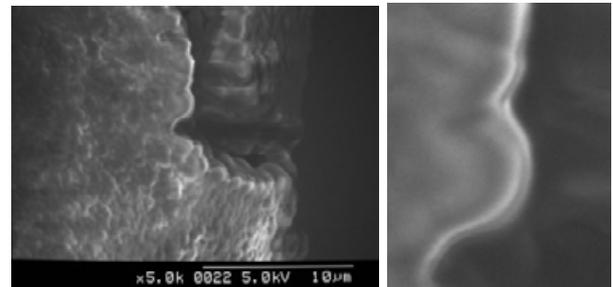
バインダーの種類	添加量 (wt%)	造粒	加熱処理
高粘度	20	可	可
中粘度	20	可	否
低粘度	20	可	否

図 1 に破壊した顆粒表面の SEM 写真を示す。粘性が異なることで、同じ添加量、顆粒のサイズであっても成形の可否に違いが生じ、粘性が高い程、保形性が良好であった。また、図 1 (a)高粘度バインダーを用いた顆粒表面の SEM 写真から、バインダーの膜が観察された。図 1 (b)中粘度バインダーでは、高粘度バインダーより薄い膜が観察でき、図 1 (c)低粘度バインダーでは、ほとんど膜が観察できなかった。加熱処理により成形するためには、バインダーが顆粒同士をつなぎとめる必要が

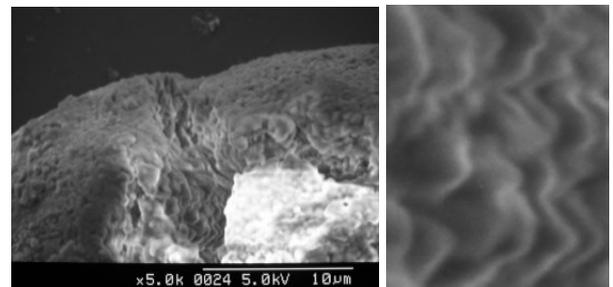
あるが、顆粒表面付近にバインダーが偏在することで、顆粒中に均一に分布するよりも、バインダーの添加量を削減させて、成形することが可能になったと考えられる。高粘度バインダーでは顆粒表面にバインダーがより多く偏在することで、20wt%であっても成形できたと考えられる。



(a)高粘度バインダー



(b)中粘度バインダー



(c)低粘度バインダー

図 1 顆粒表面観察

図 2 に高粘度バインダーを用いた顆粒をレーザー加熱により造形した写真を示す。本研究の原料開発は、3D プリンターに備わった高出力のレーザーで焼結工程まで完了させることを目的とせず、低出力のレーザーで顆粒に含まれるバインダーを溶融させ、顆粒同士を接着させることで、成形体を造形する 3D プリンターへの適応を想定している。バインダーが溶融する 120℃程の出力のレーザーを照射することで、持ち運べるほどの強度を有し、単純形状の造形体が作製できることを確認した。



図2 レーザー加熱を用いた造形体

3.2 造粒及び加熱成形

バインダーの添加量を最も削減することができた高粘度バインダーを用いて顆粒のサイズの検討を行った。

表2に高粘度バインダーにおける添加量及びふるいの目開きに対する造粒及び加熱処理の成形の可否を示す。顆粒のサイズは小さければ小さいほど隙間を埋めることができ、充填した構造をとれるため、焼結後のかさ密度が高くなるが、小さくなりすぎると顆粒の凝集や飛散といった問題が生じるため、既存の製造プロセスで用いられる顆粒のサイズは約0.1mmとなっている。本実験の範囲において、添加量、ふるいの目開きを変化させても、造粒することができた。添加量を15wt%まで削減させると、目開き0.074mmを通った顆粒であっても、接着強度が不足し、加熱処理による成形ができなくなった。

表2 高粘度バインダーにおける成形の可否

添加量 (wt%)	ふるい目開き (mm)	造粒	加熱処理
20	0.30	可	可
20	0.15	可	可
17.5	0.15	可	可
17.5	0.074	可	可
15	0.074	可	否

3.3 脱脂処理

図3に高粘度バインダー及びポリビニルアルコール(PVA)の加熱重量減曲線を示す。加熱による脱脂過程では外部高温場から伝熱により、成形体は表面から徐々に温度が上昇し、熱分解、あるいは酸化反応温度に達した深さより外側で有機成分の分解が起こる。分解温度は温度に依存し、急激な熱分解は分解ガスによる成形体内部

の圧力上昇により成形体の欠損や欠陥生成の原因となる。従って、脱脂対象となる有機成分の熱分解特性の測定結果に基づき、脱脂プログラムを設計する必要がある³⁾。既存のバインダーとしてよく使われるPVAは200℃から分解蒸発が起き、300℃から500℃にかけて熱分解が完了する。一方、高粘度バインダーは300℃から450℃にかけて、急激に分解蒸発が起きていることが分かった。一般的には、バインダーの分解蒸発が徐々に進行することが望ましく、加熱減量曲線が急激に変化しないことが良いとされている。従って、高粘度バインダーを使用する場合は、昇温速度を制御し、脱脂速度をコントロールする必要がある。

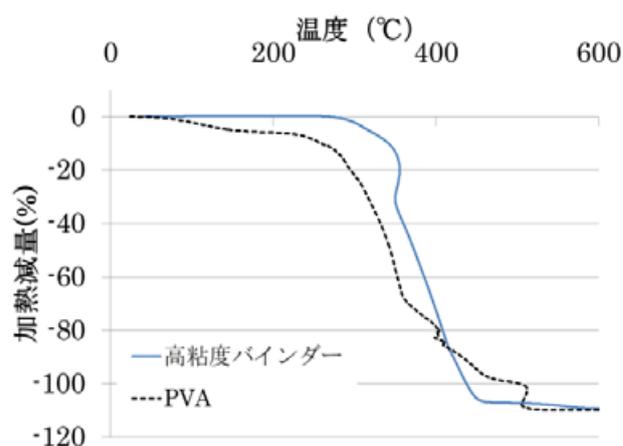


図3 加熱重量減曲線

表3に脱脂プログラムと脱脂後の保形の可否を示す。図4に脱脂割れした成形体を示す。昇温速度が7℃/h、5℃/hでは脱脂中に成形体が割れてしまった。一般的に、分解が活発に起こる温度域では、昇温速度を3~5℃/h程度に抑えるが、高粘度バインダーは厚さ20mmの成形体において、3℃/hまで昇温速度を遅くすることで保形することができた。

表3 高粘度バインダーにおける脱脂の可否

添加量 (wt%)	昇温速度 (°C/h)	脱脂
17.5	7	否
17.5	5	否
17.5	3	可

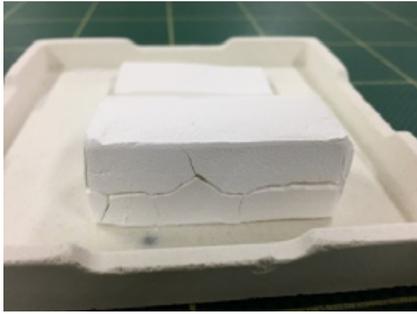


図4 脱脂割れ

3.4 焼結体の評価

表4に高粘度バインダーにおける添加量及びふるいの目開きに対するかさ密度及び開気孔率を示す。

既存の製造法を用いると本原料は、かさ密度 3.95g/cm^3 、開気孔率 0.9%とすることができる。バインダーの添加量を 20wt%から 17.5wt%と少なくし、ふるいの目開き 0.3mm、0.15mm、0.074mm を通して、顆粒のサイズを小さくすることで成形体の空隙を少なくすることができ、かさ密度を向上させることができた。

表4 焼結体の評価

添加量 (wt%)	ふるい目開き (mm)	かさ密度 (g/cm^3)	開気孔率 (%)
20	0.30	3.49	9.0
20	0.15	3.65	5.5
17.5	0.15	3.78	2.2
17.5	0.074	3.81	0.5

高粘度バインダーの添加量を 17.5wt%とし、ふるいの目開き 0.074mm を通した顆粒を作製することで、かさ密度 3.81g/cm^3 の焼結体を得ることができた。ただし、既存技術の製造法に比べ、バインダーの添加量が多く、空隙を除去しきれなかったため、かさ密度を 3.95g/cm^3 まで向上させることができず、閉気孔を有する焼結体となった。

4. 結び

本研究の結果をまとめると、以下のとおりである。

- (1) 高粘度バインダーを用いて造粒することで、顆粒表面付近にバインダーが偏在し、使用するバインダーの添加量を削減することができた。
- (2) 1次処理後の厚さ 20mm の成形体における脱脂の昇温速度は、 150°C から 3°C/h で昇温させることで、脱脂割れせず、保形することができた。
- (3) バインダーの添加量を 17.5wt%とし、ふるいの目開き 0.074mm を通した顆粒を作製することで、かさ密度 3.81g/cm^3 の焼結体を得ることができた。
- (4) 本研究で得られた顆粒を用いることでレーザー加熱方式による粉末積層造形法の新規セラミックスの成形法に適応できる。

文献

- 1) 株式会社矢野経済研究所：平成 25 年度製造基盤技術実態等調査（ファインセラミックス産業技術戦略策定基盤調査）報告書，68(2014)
- 2) 内田貴光：あいち産業科学技術総合センター研究報告，5，80(2016)
- 3) 社団法人日本セラミックス協会編：セラミックス工学ハンドブック，基礎・資料，200(2002)