

令和元年6月26日現在

機関番号：13701

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06796

研究課題名（和文）焼結助剤を含んだ炭化ケイ素スラリーの立体造形

研究課題名（英文）Stereo-lithography of silicon carbide slurry contained with sintering aid.

研究代表者

櫻田 修（Sakurada, Osamu）

岐阜大学・工学部・教授

研究者番号：10235228

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,700,000円

研究成果の概要（和文）：焼成用窯道具、セラミックスバーナーやメカニカルシールなどに用いられる構造用セラミックスは強度に加えて様々な形状・サイズに対応しなければならない。近年、立体造形法が進歩し、樹脂による立体物などの作製が実用化されている。本研究ではインクジェット方式などスラリーを用いた立体造形を目的とし、紫外線硬化樹脂のスラリーを紫外線照射によって硬化することによって型を用いずに成形体を得るための基礎的検討を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

構造用セラミックスは焼成用窯道具のほかセラミックスバーナーやメカニカルシールなどに用いられ、強度に加えて要求される形状・サイズにも対応しなければならない。本研究では構造用セラミックスの一つである炭化ケイ素(SiC)の紫外線硬化樹脂と混合したスラリーの調製法について検討した。これが実現できれば型を用いることなく小ロットで直接成形、立体造形の原型モデルの作製に寄与できると考えられる。

研究成果の概要（英文）：Silicon carbide (SiC) materials are prime candidates for structural ceramic parts, such as gas turbine engines, heat exchangers, and diffusion furnace parts for semiconductor manufacture. Recently, some new forming processes that are based on colloidal processing have been developed for near-net-shaping of complex ceramic parts. To fabricate ceramic components with a complex structure by stereo-lithography method, preparation of UV-curable ceramic slurries with stable, low viscosity and high solid concentration is a key technique. Fabricating the SiC sheet by UV curing, the optimum preparation conditions to obtain well-dispersed and fluidized SiC slurry with UV curable resin and the optimum UV curing condition for film formation using this slurry were considered.

研究分野：材料加工・組織制御工学

キーワード：炭化ケイ素 3D造形 UV硬化樹脂 分散 濃厚化 レオロジー 流動性 成形法

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

構造用セラミックスは焼成用窯道具のほかセラミックスバーナーやメカニカルシールなどに用いられ、強度に加えて要求される形状・サイズに対応しなければならない。陶磁器、タイル、衛生陶器のみならず、電子部品、非鉄金属などの幅広い分野で使用される耐火物製品のニーズとして製品の加熱/焼成に必要なエネルギーの低減がある。具体的には、焼成に必要なエネルギーの約 7 割を占める耐火材や焼成物を載せる窯道具の加熱に要するエネルギーの省力化である。耐火材では、アルミナファイバーやカーボンファイバーなどといった断熱効果に優れた断熱材への変更が検討され、窯道具については緻密化・薄肉化が検討されている。しかし、窯道具の形状は焼成物の形状やサイズに依存するために、製品に合わせた複雑な窯道具の作製をしなければならないというニーズに対応できていない。また、これまで蓄積した耐火物作製技術を他分野へ応用することも検討されているが、複雑形状を要求されることが多く、ニーズへの対応が十分とは言えない。一方、近年立体造形技術が脚光を浴びようになり、この技術を用いて立体成形できれば、(a)小ロットでのセラミックス製品は直接成形による製品化、(b)ある程度ロットが大きいものであれば立体造形物を製品の原型モデルとしての使用が期待される。既存技術で、セラミックス材料の立体造形で緻密な材料を製造できる技術はないことから、本課題の確立は急務であると考えられる。

2. 研究の目的

本研究では立体造形技術の中でインクジェット方式や光造形方式などスラリーを用いた立体造形法に着目した。具体的には、インクジェットヘッドから吐出された紫外線硬化樹脂を含有したスラリーを紫外線照射によって硬化すること(インクジェット方式)や、スラリーに固化したい形状部分にのみ紫外線照射すること(光造形方式)によって型を用いずに成形体を得ることが期待できる。インクジェット方式などスラリーを用いた立体造形法に適したセラミックス粒子を紫外線硬化樹脂中に分散安定化させた濃厚スラリーの調製法、ならびに紫外線硬化による多積層体の作製を検討することを目的とする。

3. 研究の方法

インクジェット方式などスラリーを用いた立体造形を達成するために、二つの方法を検討する。一つは、炭化ケイ素(SiC)の紫外線硬化樹脂スラリーの調製法の検討、もう一つはSiCと焼結助剤からなる複合粒子の作製の検討である。本研究では、紫外線硬化樹脂中に分散したスラリーをインクジェット方式で立体造形を行う。我々がこれまで報告した鑄込み成形による炭化ケイ素の成形密度(約 2 g/cm³)、焼成体密度(3~3.2 g/cm³)を参考にして、SiC 固体濃度 20 vol%以上のスラリーの調製方法の確立を目指す。最適化したスラリーについて紫外線硬化で立体造形の試作を試みる。

4. 研究成果

1) UV硬化樹脂を用いた炭化ケイ素スラリーの濃厚化

原料としてSiCには α -SiC(屋久島電工製、平均粒子径 d_{50} : 0.6 μm 、密度 ρ : 3.17 g m⁻³)を使用し、分散剤としてカチオン系界面活性剤(サンプロ株式会社製ノプロコスパース製 092)、スラリーの溶媒として、イソボルニルアクリレート(IBXA)(大阪有機工業株式会社製)とトリプロピレングリコールジアクリレート(PGDA)(大阪有機化学工業製)を用いた。紫外硬化のためのラジカル重合に用いる重合開始材として、ジフェニル(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスフィン=オキシド(TPO)(和光純薬製)を用いた。Fig. 1 (a)に沈降試験開始後7日間静置した状態をFig. 1 (b)に120日後までの沈降高さの変化を示す。Fig. 1 (a)より分散剤無添加についてはSiCが沈降してかさ高い沈殿物を形成しており、上澄み液がほとんど透明になっているのに対して、SiCに対して分散剤を2~5 mass%添加したスラリーにおいてほとんど透明な上澄み液が見られず、SiCが分散状態を維持していることが分かる。特に2~3 mass%添加したスラリーにおいてはSiCがすべて沈降するまでに約4000 ks以上要しており、沈降まで40倍以上の時間を要し、分散性に優れていることがわかった。

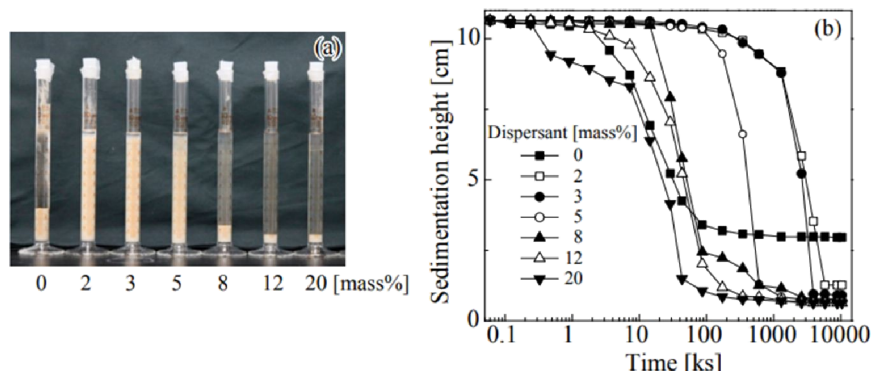


Fig. 1 Sedimentation test of 2 vol % SiC slurry with various amounts of dispersant (a) sedimentation height after 600 ks (7 days), (b) sedimentation height as a function of the elapsed time.

これらの結果からより詳細な紫外線硬化樹脂中に SiC を分散させるための分散剤量をレオロジー測定から評価したところ 2~3 mass%の添加でその見かけ粘度が最小となり、34 vol%の濃厚 SiC スラリーを調製することができることがわかった。この SiC の固体濃度は当初目的としていた 20 vol%をはるかに超える濃度である。しかし、紫外線硬化挙動を検討したところ、得られた SiC スラリーでは UV 硬化はするものの、UV 硬化樹脂の硬化率が低いという問題点がみつかった。

2) UV硬化立体造形用炭化ケイ素スラリーの調製と紫外線硬化

前節で述べたように UV 硬化率が低いと、一層一層薄い積層物を重ねて造形物を作製する立体造形法では、積層物がうまく積層できないため、最終造形物が設計した通りの形にならない恐れがある。そこで次に UV 硬化樹脂を種々検討し硬化率が高いとされる UV 硬化樹脂を用いて、立体造形法に用いるための SiC スラリーおよび SiC シートの作製を試みた。

前節では IBXA を用いていたが本節では種々検討した結果からエトキシ-ジエチレングリコールアクリレート (Light acrylate EC-A) (大阪有機化学工業製)、リプロピレングリコールジアクリレート (PGDA) (大阪有機化学工業製) を用いることにした。UV 硬化樹脂を変更したため、その UV 硬化樹脂に適応する分散剤に変更する必要が生じたため、性質の異なる分散剤を検討した結果、高分子分散剤である SOLSPERSE 39000 (Lubrizol Co., USA) を使用することとした。紫外硬化のためのラジカル重合に用いる重合開始材は前節と同様に、ジフェニル(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスフィン=オキシド(TPO) (和光純薬製) を用いた。

Fig. 2 (a)に 2 vol%の SiC スラリーの沈降速度を横軸に分散剤添加量、縦軸に沈降速度として示す。沈降速度は UV 硬化樹脂に分散剤添加量 4~10 mass%で最小になった。Fig. 2 (b)に 53 mass% の SiC スラリーに分散剤を種々量添加したスラリーのレオメーターの測定結果を示す。横軸は分散剤添加量、縦軸は見かけ粘度を示す。分散剤添加量が増大するにつれて見かけ粘度が減少し、分散剤添加量 4~5 mass %のとき最も低い見かけ粘度を示した。この結果は上記で示した分散剤の結果と酷似しており、分散剤を添加することによって、SiC スラリーの分散性・流動性が向上することが分かる。また、分散剤添加量が増加することで SiC 粒子表面に吸着する分散剤が増加し、吸着した分散剤の立体障害効果による分散機構であると推測される。SiC 粒子に対して分散剤を 5 mass% 添加したときの SiC スラリーの濃厚化限界は 75 mass% (45 vol%)と先に記したものよりもさらなる濃厚化を達成することができた。

そこで、インクジェットに代わる立体造形物を作製する方法として、アプリケーションで基板の上に薄膜を作製、UV 光照射硬化後に基板を載せたステージを下げてさらにアプリケーションを用いて製膜、UV 光照射硬化を行う方法を繰り返して多積層体の作製を試みることにした。一般にアプリケーション、ドクターブレードを利用した薄膜作製ではスラリーにかかるせん断速度が $0.5 \sim 1 \text{ s}^{-1}$ であり、その時にスラリーに要求される見かけ粘度の限界は $5 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ (0.1 s^{-1})程度であると報告されている。本研究で得られた非水系スラリーでは濃厚領域である 75 mass% においても見かけ粘度は $3.5 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ (0.1 s^{-1})と低い見かけ粘度を示し、尚且つ安定した流動性を兼ね備えたスラリーを調製に成功できた。

このようにして調製したスラリーが UV 光照射によって硬化するかどうか、また積層物の作製が可能かどうかを検討するために Fig. 3 にペーカ

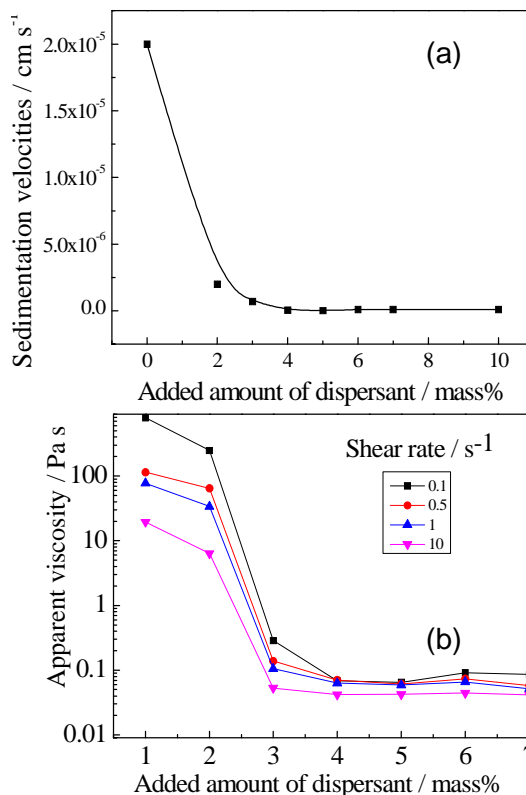


Fig. 2 (a) Sedimentation velocity as a function of dispersant amount in 2 vol% SiC slurries, (b) apparent viscosity as a function of dispersant amount in 53 mass% SiC slurries.

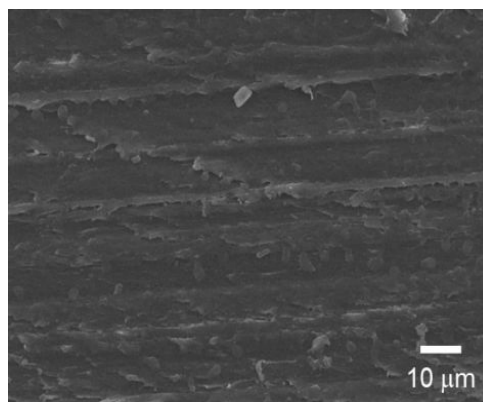


Fig. 3 Microstructure of cross-section of laminated SiC sheet.

一式アプリケーションを用いて 68 mass % SiC スラリーを 25 μm に成膜、UV 光 (中心波長 395 nm、照射エネルギー 4 W/cm²) を照射し硬化後、ステージを 25 μm 下げるといった操作を繰り返して得た積層体の断面 SEM 写真を示す。成膜速度は自動成膜装置を用いて一定速度になるように行った。作製した SiC シートの厚みは 1 mm、Fig. 3 より積層膜厚は一層約 27 μm であり、製膜時のアプリケーションの設定膜圧と一致することが確認できる。

3) 複合粒子作製の基礎的検討

本研究では SiC 粒子に焼結助剤を複合化した複合粒子の作製も目的の一つであったが、種々検討した結果、うまくスラリーの調製のための焼結助剤を複合化した SiC 粒子を得ることができなかった。そこで、複合化した粒子合成のための基礎的知見を得るためにベーマイト粒子を母粒子として、その上に粒子径の小さなシリカ粒子を複合化した粒子の合成について検討を行った。Fig. 4 に 2 vol% (6 mass%) のベーマイト BMF520 および 0.2 vol% (0.4 mass%) の 2 種のシリカ Geltech 0.5、Ludox CL-X のゼータ電位の pH 依存性を示す。BMF520 は pH 9 付近でゼータ電位が 0 となる等電点を示す一方、Geltech 0.5 と Ludox CL-X は pH 2 付近で等電点を示すことがわかる。これらの結果からベーマイトとシリカがお互いに反対の電荷を持つ範囲として pH 3~8 で個々別々に調製したスラリーを混合して混合することで互いに反対の表面電荷の粒子の静電的吸着作用 (ヘテロ凝集) で複合粒子の調製が期待される。Fig. 5 に pH 2、4、10 で 1 mass% BMF520 懸濁液に粒子の重量比が 1 となるように Ludox CL-X 懸濁液を添加して混合して調製した後に、洗浄を行って得られた複合粒子の SEM 写真を示す。pH 4 で調製した複合粒子では BMF520 表面が均一に Ludox CL-X 粒子で均一に被覆されていることがわかる。pH 2 で調製した複合粒子では、部分的に被覆されている箇所も見られた。pH 10 で調製した複合粒子ではほとんど吸着しなかった。これは、pH 4 では BMF520 と Ludox CL-X が異なる表面電荷を有し、お互いのゼータ電荷の絶対値が高い為、吸着が進みやすかったためと考えられる。

今後、このような知見をもとに SiC 粒子についても今回はうまくいかなかった焼結助剤を複合化した粒子の合成について検討を行っていきたいと考えている。

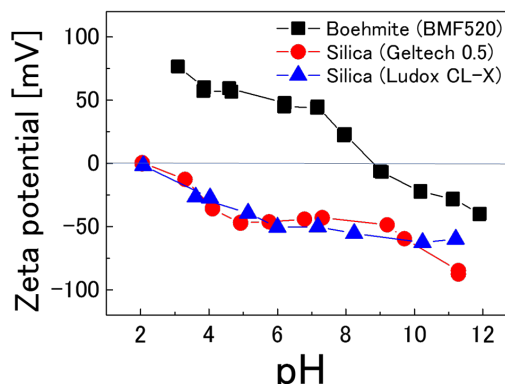


Fig. 4 Zeta potential of boehmite (BMF520), silica(Geltech 0.5) and silica(Ludox CL-X) as a function of pH

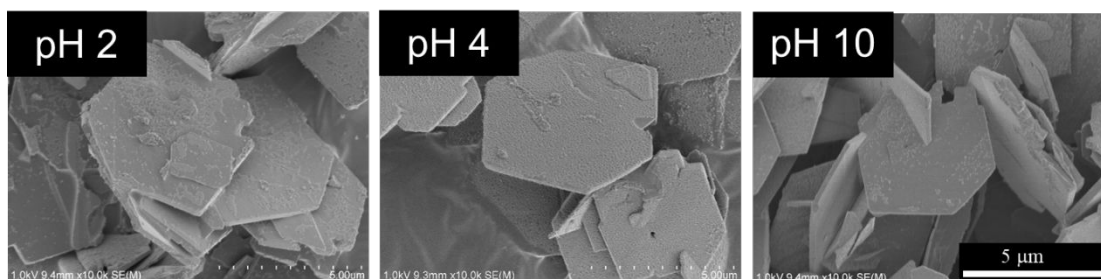


Fig. 1 SEM images of composite particles prepared by mixing of 1 mass% BMF520 suspension and 1 mass% Ludox CL-X suspension at pH 2, 4, 10.

以上のように本研究では立体造形用の SiC の UV 光照射硬化性スラリーの調製を達成することができた。また、今回は多積層体の作製までしか到達できなかったが、今後、引き続き SiC の焼成体を作製することを検討する予定である。

< 引用文献 >

- S. Obata, H. Asakura, O. Sakurada, M. Hashiba, Y. Nurishi, "Effect of free carbon contained in SiC raw powders on slip casting and sintering processes", Key Engineering Materials, Vol. 206-213, 2002, 365-368.
- S. Obata, H. Asano, O. Sakurada, M. Hashiba, Y. Nurishi, "Fabrication of dense silicon carbide through aqueous slurries containing well-dispersed carbon as a sintering aid", Journal of Materials Science, Vol. 40, 2005, 757-760.
- S. Ahang, N. Sha, Z. Zhao, J. European Ceramic Society, Vol. 37, 2017, 1607-1616.
- Y. De Hazan, J. Heinecke, A. Weber, T. Graule, J. Colloid and Interface Science, Vol. 337, 2009, 66-74.

S. Azuma, S. Obata, M. Yoshida, O. Sakurada, "Preparation of silicon carbide slurry for UV curing stereolithography", Materials Today: Proceedings, 査読有、2019、in press.

堂地 要、尾畑 成造、吉田 道之、太田 康博、木戸 健二、櫻田 修、"ヘテロ凝集によるペーマイト-シリカ複合粒子の調製", 粉体工学会誌、査読有、Vol. 55、2018、478-482。DOI:10.4164/sptj.55.478

尾畑 成造、東 総介、立石 賢司、篠田 安弘、吉田 道之、櫻田 修、"紫外線硬化樹脂を用いた濃厚炭化ケイ素スラリーの作製", 粉体工学会誌、査読有、Vol. 54、2017、576-581。DOI:10.4164/sptj.54.576

〔学会発表〕(計10件)

東 総介、尾畑 成造、吉田 道之、櫻田 修、"UV 硬化性炭化ケイ素セラミックススラリーの特性評価", 第57回セラミックス基礎科学討論会(2019年)。

堂地 要、尾畑 成造、吉田 道之、太田 康弘、木戸 健二、櫻田 修、"表面電荷を制御したジルコニア担持鱗片状ペーマイト複合粒子の調製", 第57回セラミックス基礎科学討論会(2019年)。

東 総介、尾畑 成造、吉田 道之、櫻田 修、"光造形のための紫外線硬化樹脂を用いた炭化ケイ素スラリーの作製とその応用", 先進セラミックス研究会(2018年)。

S. Azuma, S. Obata, M. Yoshida, O. Sakurada, "Dispersion and Fluidity of Thick SiC UV Curable Resin Slurry for Stereo-Lithography", The 10th Joint Symposium Between Gifu University and Chonnam National University (国際学会)(2018年)。

東 総介、尾畑 成造、吉田 道之、櫻田 修、"紫外線硬化樹脂を用いた立体造形用炭化ケイ素スラリーの調製", 日本セラミックス協会東海支部第56回東海若手セラミスト懇話会(2018年)。(優秀発表賞受賞)

堂地 要、尾畑 成造、吉田 道之、太田 康弘、木戸 健二、櫻田 修、"静電吸着法によるペーマイト-シリカ複合粒子の調製", 日本セラミックス協会東海支部第56回東海若手セラミスト懇話会(2018年)。

S. Azuma, S. Obata, M. Yoshida, O. Sakurada, "Fabrication of Silicon Carbide Slurry Using UV Curable Resin for Stereo-Lithography and Its Application", The 6th International Symposium on Advanced Ceramics (ISAC-6) (国際学会)(2018年)。

堂地 要、尾畑 成造、吉田 道之、木戸 健二、櫻田 修、"ヘテロ凝集を用いたシリカペーマイト複合粒子の合成", 第55回粉体に関する討論会(2017年)。

尾畑 成造、東 総介、立石 賢司、吉田 道之、櫻田 修、"非水濃厚炭化ケイ素スラリーの分散制御とその応用", 第54回粉体に関する討論会(2016年)。

尾畑 成造、東 総介、立石 賢司、吉田 道之、櫻田 修、"紫外線硬化樹脂中への炭化ケイ素の分散・流動性", 日本セラミックス協会第29回秋季シンポジウム(2016年)。

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www1.gifu-u.ac.jp/~mp3/>

6. 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名: 吉田 道之

ローマ字氏名: (YOSHIDA, michiyuki)

所属研究機関名: 岐阜大学

部局名: 工学部

職名: 助教

研究者番号(8桁): 70431989

研究分担者氏名: 尾畑 成造

ローマ字氏名： (OBATA, seizo)
所属研究機関名： 岐阜県セラミックス研究所
部局名： 研究開発部
職名： 専門研究員
研究者番号(8桁)： 80733667

(2)研究協力者

研究協力者氏名： 東 総介
ローマ字氏名： (AZUMA, sosuke)

研究協力者氏名： 立石 賢司
ローマ字氏名： (TATEISHI, kenji)

研究協力者氏名： 篠田 安弘
ローマ字氏名： (SHINODA, yasuhiro)

研究協力者氏名： 堂地 要
ローマ字氏名： (DOCHI, kaname)

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。