

令和元年9月2日現在

機関番号：13102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2018

課題番号：16K14383

研究課題名(和文)強磁場中アディティブマニファクチャリング

研究課題名(英文) Additive manufacturing of ceramics in a strong magnetic field

研究代表者

田中 諭 (Tanaka, Satoshi)

長岡技術科学大学・工学研究科・准教授

研究者番号：20324006

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、磁場中でアクリル系有機溶剤を用いて調製されたセラミックススラリーを塗工直後に紫外線で硬化させる新たな成形法の開発を行った。アクリル系溶剤中での高濃度粒子分散、紫外線照射強度や照射時間、磁束密度の影響を検討することで、短時間固化が可能となった。磁場中での静置時間を変えて、配向の速度論についても検討を行った。さらに、3次元連続積層化も可能となった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本成形法では光硬化性モノマー中でのセラミック粒子の分散を必要とする。分散手法はセラミックス成形の分野に貢献する。光硬化樹脂への分散では、溶媒と粒子との親和性をはかり、分散剤を検討することで粒子間斥力をはたかせ、全体挙動は粘弾性評価によって明らかにした。磁場中配向に及ぼす分散性の影響および時間依存性は、機能性材料設計に有効である。また、配向の時間依存性は、弱磁性物質の磁場中配向挙動に関する速度論の実証にもなり、基礎物理学においても有用となる。そして本研究で作製される配向体は、材料機能の付加価値を高めることに貢献する。

研究成果の概要(英文)：A new fabrication method in which a ceramic slurry prepared using an acrylic organic solvent in a magnetic field is cured with ultraviolet light immediately after coating. It became possible to solidify in a short time by examination of the influence of high concentration particle dispersion in acrylic solvent, ultraviolet irradiation intensity, irradiation time, magnetic flux density. The kinetic of orientation was also studied by changing the setting time in a magnetic field. Furthermore, three-dimensional continuous lamination has become possible.

研究分野：無機材料科学

キーワード：セラミックス 成形 強磁場 スラリー 分散 光硬化反応

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

### 1. 研究開始当初の背景

超伝導磁石による高磁場空間を利用する配向法は非接触で球状微粒子を配向でき、任意の形状も可能な魅力的な成形方法である。そのため焼結での緻密化が容易となり、これまでに光透過性と光電効果を示す透明 c 軸配向  $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Nb}_2\text{O}_6$  (SBN) を報告している。また、試料形状や、配向方向の自由度もある。シート成形で粒子を立てることも可能であり、応用範囲を広げる利点ももつ。シート面に c 軸を垂直配向させた  $(\text{SrCa})_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$  では、圧電性能も高く、かつ多結晶故に機械的性質に優れるため、単結晶を上回る振動速度依存性と入力電力依存性も発現する。

課題はスラリーを乾燥固化させるための時間がかかることである。本方法では、スラリーをシート化して磁場中で保持させる。磁場中保持の時間は、スラリー乾燥あるいはスラリー排水時間配向に依存し、10 数分から数時間に及ぶこともある。磁化配向速度理論によれば、原理的には粘度  $0.1 [\text{Pa}\cdot\text{s}]$  では、配向は数秒で終了すると予測されることから、保持時間の大半は乾燥固化の為の時間となっている。また、スラリー固化では、スラリーを平面上でしか保持できないため、配向シートやバルクはできたが、円筒などの曲面に配向粒子層を作製させることはできず、これが汎用性を損ねる原因となっていた。

### 2. 研究の目的

本研究では、磁場中紫外線固化法を開発し、配向シートの短時間連続積層を目的とした。具体的には、光硬化性のあるモノマーでの高濃度分散機構を明らかにし、磁場中でテープ成形後、光硬化反応での配向性とその挙動を明らかにする。さらに、これを順次繰り返すことで積層化を目指し、得られるサンプルの特性評価を行った。また、短時間での硬化反応を利用して、円筒などの曲面への配向粒子塗工を可能にするため、塗工条件と配向時間を明らかにする。

### 3. 研究の方法

装置の開発から配向セラミックス作製までを行った。超伝導磁石 (ボア径 100 mm) 中に紫外線を照射し硬化させる装置を開発する。実際のテープ成形されたシートを紫外線で固化させる装置とした。

次に、開発した磁場中紫外線硬化装置を用いて、スラリーへの光照射装置を作製して、種々の配向シートの作製のための調製条件を明らかにした。光硬化系の樹脂の選択、樹脂への粒子分散技術、紫外線の侵入深さや硬化速度等の検討を行った。紫外線照射方法については、光源の強度、照射面積、照射時間等について検討を行った。また、配向度の時間依存性を求め、配向速度理論の実証を行った。

最後に本方法を用いて、各種配向シートおよび配向膜を作製、焼結後、それぞれの配向体の特性評価を行った。

### 4. 研究成果

#### (1) 装置

強磁場中アデティブマニュファクチャリングでは、紫外線硬化樹脂を用いた高濃度スラリーを調製し、超伝導磁石内で粒子を配向後、紫外線を直接照射させて固化させる。超伝導磁石 (ボア径 100 mm) 中に入るように紫外線を光ファイバで導入し、シートに対して照射できるようにプリズムを入れた。紫外線強度と分布を測定することで、本研究では直径 10mm の成形シートを作製した。シートを置く台は静置および回転磁場に対応できるように、水平回転ができる機構とした。

(Fig.1)

#### (2) 紫外線硬化樹脂スラリーの調製と磁場中固化成形

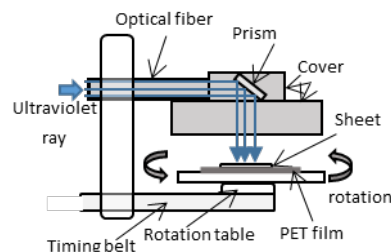


Fig.1 磁場中塗工装置

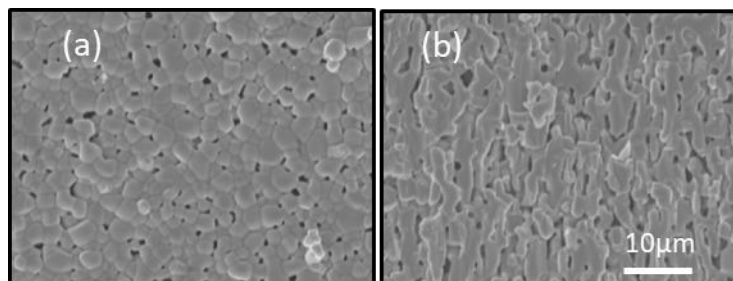


Fig.2 配向セラミックスの微構造 (a)無配向体、(b)配向セラミックス

非鉛圧電材料として期待されるニオブ酸ストロンチウムナトリウムを原料に用いて、スラリー調製方法および固化条件を検討し、その結果、配向シートを作製した。まず、高濃度スラリーを得るための分散技術の検討を行った。分散媒にはアクリル系樹脂を用いた。これはカルボキシル基を含む有機酸である。分散剤にはリン酸エステルを用いた。粉体とこれらをせん断型の分散器を用いることでよく混合し、分散条件を検討した。分散は粘度曲線を基準に検討するとともに、配向性の結果と対応させた。塗工したスラリーを磁場中で数秒から数百秒の範囲の各時間で保持後、磁場中で紫外線を30秒照射して、厚さ140ミクロンの成形シートを得た。配向はXRDで評価した。その結果、数秒から数十秒での短時間での配向を達成できることを確認した。配向挙動の解明についても検討を開始した。スラリーの固体含有率、スラリーの温度を変化させ、その時の配向時間依存性を測定した。スラリーの固体含有率が45体積%のとき、10テスラで十秒程度で配向する結果がえられた。また、温度を30以上に上げることで粘度が20の時の約半分程度に下がり、配向時間も5秒程度になることがわかった。(Fig.2)

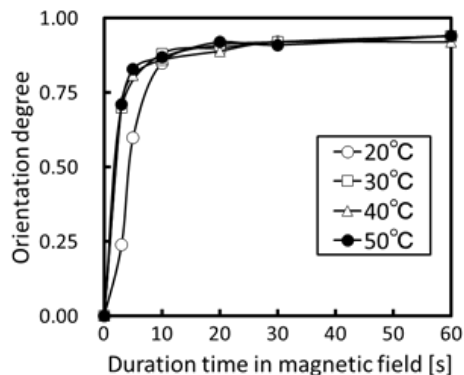


Fig.3 配向度の磁場中保持時間依存性

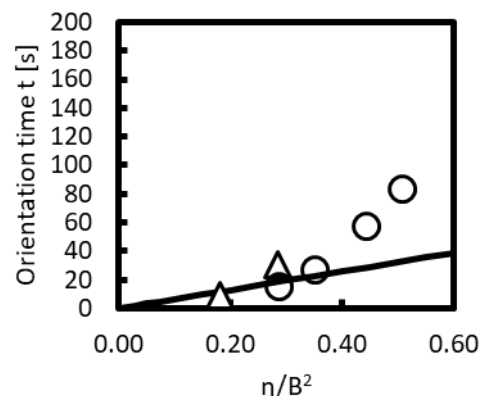


Fig.4 配向時間と粘度及び磁束密度の関係  
は粘度が変数、 $B$ は磁束密度が変数

### (3) 紫外線硬化反応を利用した磁場中配向速度論の解明

まず配向理論を検討したところ、スラリーの粘度と磁束密度の2乗の関数で整理できることが予測できた。そこで実験条件を整えて検討を行った。今年度はスラリーの固体含有率を一定にして、磁束密度と温度を変化させて配向を行った。配向性はXRDを用いてのLotgering因子の妥当性についてLocking Curveによる検討も行った。実験結果では、配向性の時間依存性を確認し、その時間変化から配向速度を算出し、さらには配向時間も算出した。(Fig.3)スラリーの粘度および磁束密度に対して整理すると、理論で予測される結果と概ね一致した。これより、配向性をスラリーの粘度と磁束密度から凡そ推測できることが明らかになった。ただし、配向時間が長時間化する条件では実験結果での配向速度は小さくなる傾向がみられた。(Fig.4)

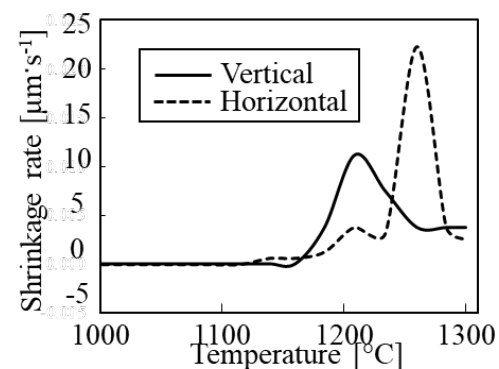


Fig.5 配向シートの焼結挙動 (a)垂直方向 (//c軸方向)、(b)水平方向 (//a軸方向)

### (4) 配向シートの焼結

配向シートから焼結することで結晶配向セラミックスが得られる。これは単に配向した粒子の集合体が焼結時に緻密化と粒成長を経て結晶が配向したセラミックスになることを意味する。また、これまで配向シートを焼結してもあまり緻密化しないことも観察されている。この様に焼結過程は通常の無配向の粒子からなる成形体を焼結するプロセスとは異なることが想定される。緻密で配向したセラミックスを得るためには、そこで本研究では、異方性焼結について検討した。

配向体の収縮異方性焼結については配向方向毎の焼結速度を求めた。焼結時の様子を長焦点カメラを用いて観察を行った。その結果、c軸方向の優先的な焼結の後、さらに高

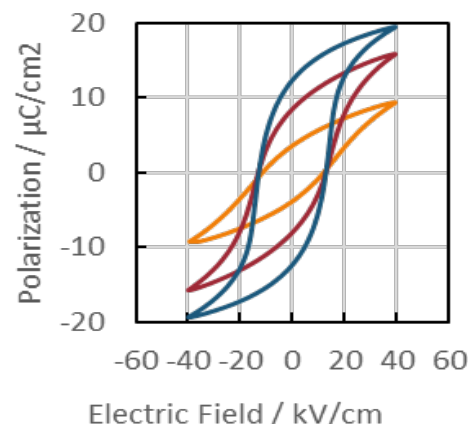


Fig.6 ヒステリシス曲線(a)スピンコート + 回転磁場配向、(b)スピンコートのみ、(c)シート成形

温で a 軸方向の焼結が起こることが分かった。微構造観察の結果、c 軸方向の焼結初期段階での優先的な粒成長により、a 軸方向の焼結が遅れることが分かった。( Fig.5 )

#### ( 5 ) 配向焼結体の特性評価

強磁場中アデティブマニファクチャリングで作製した非鉛圧電材料の評価を行った。ニオブ酸ストロンチウムカルシウムナトリウムの配向体を加工し、電極を施したのち、ヒステリシス曲線と圧電特性を評価した。圧電  $d_{33}$  定数は、無配向体で 12.8 pC/N となったのに対して配向体で 74 pC/N と高い値となった。なおシート化する際のスピンコートだけでも配向がみられ、26 pC/N となった。いずれにしても配向の効果が高く、紫外線硬化樹脂を利用した本法でも高い効果が得られた。( Fig.6 )

#### 5 . 主な発表論文等

[ 雑誌論文 ] ( 計 3 件 )

1. S. Baba, T. Harada, H. Shimizu, Y. Doshida, S. Tanaka, Colloidal processing using UV curable resin under high magnetic field for textured ceramics, J. Euro. Ceram. Soc., 36, 2739-2743 (2016) 査読有  
Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.04.002>
2. S. Baba, S. Tanaka, Effect of slurry temperature on particle orientation in magnetic field assisted forming method, 粉体工学会誌, 53, 791-796 (2016) 査読有  
Doi: <https://doi.org/10.4164/sptj.53.791>
3. S. Baba, S. Tanaka, Particle rotation in colloidal processing under a strong magnetic field, Langmuir, 34, 6462-6469 (2018)  
Doi: 10.1021/acs.langmuir.7b04344

[ 学会発表 ] ( 計 9 件 )

1. 田中諭, 高磁場を利用した機能性セラミックスの開発, 第 77 回応用物理学会終期学術講演会, 2016 年 9 月 13 日、新潟朱鷺メッセ .
2. Satoshi Tanaka, Grain-oriented polycrystalline ceramics prepared by colloidal processing using magnetic field, 41<sup>st</sup> International Conference and Exposition on Advanced Ceramics and Composites, 2017 年 1 月 22 日, Daytona beach, USA.
3. 田中諭, 高磁場下での紫外線硬化用高濃度スラリー中のセラミック粒子配向挙動、第 64 回応用物理学会春季学術講演会、2017 年 3 月 14 日、パシフィコ横浜.
4. Satoshi Tanaka, Fabrication of crystal oriented ceramics by UV curable reaction under strong magnetic field, IUMRS-ICAM 2017, Kyoto,
5. 田中諭, 馬場翔子, 磁場中配向成形におけるセラミック微粒子の配向時間, 第 12 回日本磁気科学会年会, 2017 年 11 月 15 日, 京都大学吉田キャンパス .
6. 田中諭, 磁場中成形法における粒子配向速度と配向成形体の焼結異方性, セラミックス協会第 31 回秋季シンポジウム, 2018 年 9 月 9 日, 名古屋工業大学鶴舞キャンパス .
7. 田中諭, 磁気異方性をもつセラミック濃厚系スラリーでの磁場配向に関する実験的研究, 日本磁気科学会 13 回年会, 2018 年 11 月 12 日 東北大学金属材料研究所
8. S. Tanaka, Particle orientation rate in condensed slurry in strong magnetic field, The 35<sup>th</sup> International Korea-Japan Ceramic Seminar on Ceramics, 2018 年 11 月 17 日, Gangneung, Korea
9. S. Baba, S. Tanaka, Fabrication of c-axis oriented (Sr,Ca)<sub>2</sub>NaNb<sub>5</sub>O<sub>15</sub> in rotating high magnetic field with stereo lithography, 43<sup>rd</sup> International Conference and Exposition on Advanced Ceramics and Composites, 2019 年 1 月 29 日 Daytona beach, USA

[ 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 ]

#### 6 . 研究組織

(1) 研究分担者 なし

(2) 研究協力者 馬場翔子 ( Baba Shoko ) ( 博士課程学生 )

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。