

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 6 日現在

機関番号：12605

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26630328

研究課題名(和文)ゲル化法と3Dプリンターを用いた精密極微細セラミック部材成形

研究課題名(英文)Accurate formation of fine ceramic parts applying the methods of gelation and 3D printing

研究代表者

塚田 まゆみ (Tsukada, Mayumi)

東京農工大学・工学(系)研究科(研究院)・技術専門員

研究者番号：70376870

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：セラミック部材の精密三次元成形のために、細線法3Dプリンティングに適用可能なスラリーを、イソブチレンと無水マレイン酸の共重合体の添加剤で調製することを目的とした。本添加剤には、添加初期の粒子分散剤としての機能と、後期のゲル化剤としての保形性が期待される。添加剤の型や分子量と添加量、セラミック粒子として用いたアルミナの粒子径やマグネシウムの添加の有無を変え、添加剤吸着やスラリーの粘弾性といったマクロな性質とコロイドプローブ原子間力顕微鏡を用いた相互作用力というミクロな性質の関係について、特にスラリー調整後の時間変化に着目して明らかにし、最適なスラリー調製条件を求める手法を確立した。

研究成果の概要(英文)：A novel and simple gelling system to ceramic slurry was developed, using water-soluble poly-isobutylene-alt-maleic anhydride as an additive to make ceramic slurry, which will be applicable for new and precise forming devices such as 3D printers. The additive acts as the dispersant first, and then, as a time-dependent gelling agent for alumina fine powder suspension. The effects of additive structure and molecular weight and alumina powder properties, i.e., particle diameter and magnesium content, on the optimum additive concentration and preparing methods were examined by macroscopic aspects, slurry rheology and additive adsorption, and microscopic one, particles to a plate interaction force measured by colloid probe atomic force microscopy (AFM). Based on the time-dependent surface-interaction change and polymer adsorption properties, the dispersion and gelation of this slurry with polymer dispersant were discussed.

研究分野：粒子工学

キーワード：3Dプリンティング アルミナスラリー ゲル化 高分子分散剤 原子間力顕微鏡 コロイドプローブ
粘弾性 吸着

1. 研究開始当初の背景

3Dプリンターを用いた材料の形成法は、3Dフリーフォーミング(3DFF)あるいはラピッドプロトタイピング(RPT)と呼ばれ、プラスチック材料の自由成形技術として長年囑望され、コンピュータのソフト、ハード両面の進歩から、その可能性を膨らませている。一方、セラミックス成形技術も、流動性プラスチックにセラミックス原料粉末を混合し、プリンターノズルから噴射し、紫外線照射によりプラスチックを硬化させ、三次元的に自由形状を創出する手法が、30年以上前に着想されたが、実用化に至っていない。プラスチック材料単味による3D自由成形は、普及の兆しを見せている一方、セラミックスの3D自由成形の課題は多い。特に、ノズル噴出時には流動性を有し、形状ができた瞬間に固定化させる手法が、プラスチックに比べ困難である。

本研究者のグループは、水系スラリーにおいて、分散剤でかつゲル化剤にもなり得、ゲルキャスト法に適用可能な有機高分子共重合体を見出した(引用文献、)。このゲル化法では、室温、大気下、少ない添加量、pH調整等が不要で機能が発揮されるという特徴がある。この共重合体は、高固形分率のセラミックススラリーで低粘度化が可能で、ゲル化速度の加速条件が見出されている。そこで、この共重合体の分散、ゲル化両機能の発現機構やゲル化加速機構を解明することで、瞬間ゲル化へ発展させ、セラミックスの3D自由成形への活用可能性を着想した。

2. 研究の目的

セラミックス微小部材の精密な極微細構造設計を可能にするため、独自の添加剤を用いた水系ゲルキャスト法と3Dプリンターを組み合わせた、セラミックスの極微細3次元成形法を開発することを本研究の目的とした。3Dプリント方式には大別して、ペースト状のセラミックスゲルを押し出す細線法と、サスペンションをインクジェットプリンタに用いる液滴法の2種類が考えられている。本研究では細線法を中心に、3Dプリントに適用可能なセラミックス高濃度サスペンションの調整法を確立し、プリンターで3次元体を形成させると同時にゲル化し保形する手法の確立をめざす。ゲル化後の体積収縮率を極限まで低減するため、3Dプリントに使用可能な高粒子濃度スラリーの調整法、最適なゲル化を達成する外的条件、添加剤の条件を求め、3Dプリント方式でセラミックス微小部材を成形するための手法を提案する。

3. 研究の方法

細線法に適した高固形分率ペースト状スラリーの作成には、市販のイソブチレンと無水マレイン酸の共重合体(イソバン、クラレ(株)、図1)を添加剤として用い、添加剤の

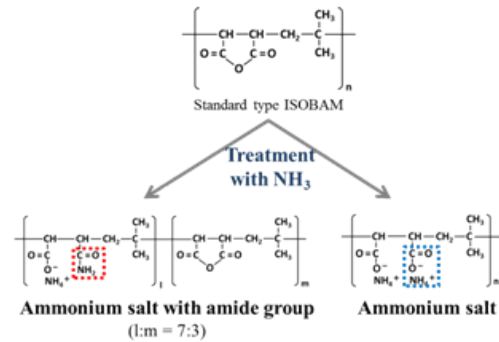


図1 添加剤(イソバン)の分子構造

型(アンモニア処理の種類、分子量)ごとに、添加量を変化させて、分散とゲル化進行との最適点を見つけ、3D自由成形に適したセラミックス粉末と分散剤や水との配合条件を見出すための実験を行った。作成したスラリーのゲル化特性とその経時変化は、目視、および、粘弾性特性試験により評価した。本法で作成したスラリーは離漿の程度により降伏点が変わる特性をもつため、これと細線化特性は対応し、流動性を保持する固形分率の限界(マグネシウムの添加の有無や粒子径の異なるアルミナ粉使用)、流動性を示すレオロジー特性値とノズル透過性、ノズルから射出したゲル積層体の挙動が対応するものと考えられる。

また、このような巨視的スラリー特性の検討とともに、現有技術であるコロイドプローブAFM(原子間力顕微鏡)法により、分散過程、及びゲル化開始段階での粒子間相互作用の変化を計測した。プローブ用の粒子としてはスラリー特性の検討で使ったアルミナ微粉体スラリーから、噴霧乾燥顆粒体を作成し、AFM探針に接着し(図2)、平板状の基板との間の相互作用力を液体セル中で測定し、ゲル化速度、分散状態の変化を求めた。測定は添加剤が分散剤として作用する条件から、ゲル化の初期段階の相互作用の変化する条件にわたり行った。測定結果に基づいて、スラリー段階の挙動変化の予測可能性について考察した。

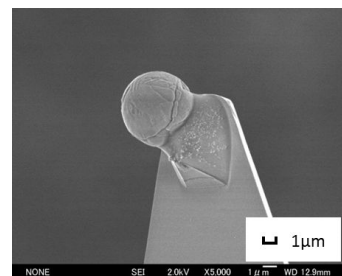


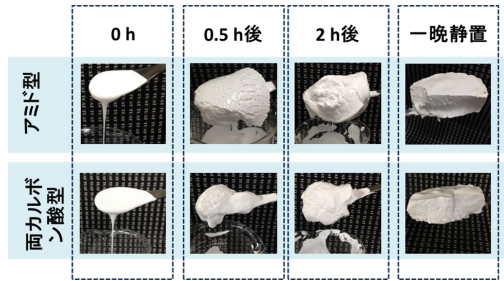
図2 サブミクロンアルミナで作成したAFMコロイドプローブ

4. 研究成果

(1) 分散剤構造と吸着、分散挙動

サスペンションの流動性観察では、粒子濃

表1 ゲル化挙動の目視観察(添加量 0.3wt%)



度 45 vol%のスラリーについて、表1に示すようにアミド基を有するイソバン(ともに分子量約 6 万)の方が、また、サブマイクロアルミナ粉(6.5 m²/g)中の Mg の有無では、Mg を含む(MgO 約 0.1%)アルミナを用いた場合に、目視で速やかなゲル化を示した。特に、添加量 0.3 wt% (0.46 mg/m²-アルミナ表面積)で、最もゲル化が促進し(表2) これ以下の添加量あるいは 0.8 wt%以上の添加では、図3に示すように、動的粘弾性はあまり増加せずゲル化が起こりにくいことが確認された。

表2 ゲル化挙動の目視観察(アミド型添加剤)

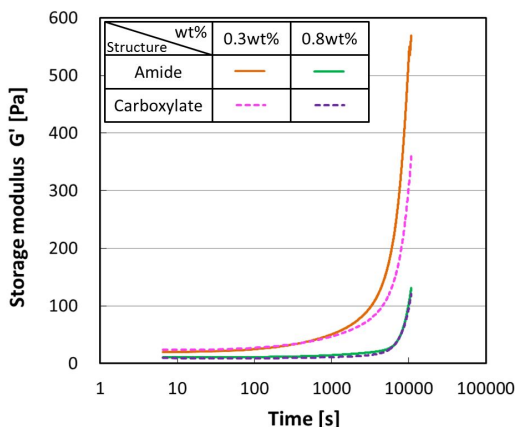
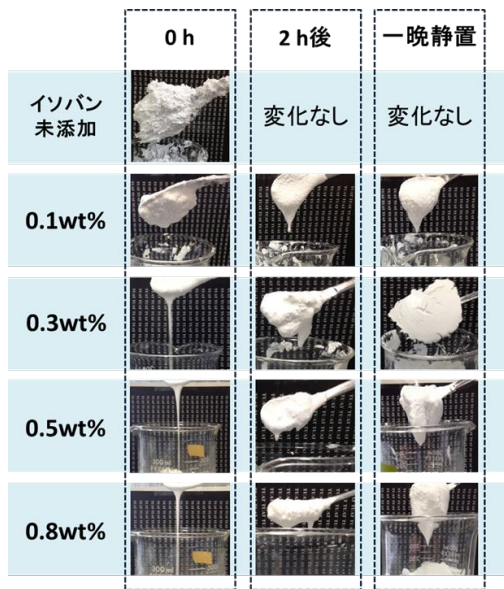


図3 分散剤構造と添加量が貯蔵弾性率に及ぼす影響

図4に Mg 含有/非含有 2 種類のアリミナ粒子に対するイソバンの吸着量特性を示す。イソバン添加量増加に伴い吸着量は増加し、添加量 0.3 wt%付近で吸着量は飽和した。この飽和吸着量付近の添加量で最もゲル化が促進され、0.3 wt%以上あるいは0.1 wt%の添加量ではゲル化が抑制され分散効果が観察された。未吸着のイソバンの過剰な存在はゲル化を阻害することが示唆された。また、Mg を含むことでイソバン吸着量が 20%程度増加した。サスペンションの粘弾性測定では、Mg 含有粒子サスペンションの貯蔵弾性率が速やかに上昇し、ゲル化観察結果と一致した。Mg 非含有アルミナサスペンション調製後に MgCl₂·6H₂O を添加した場合はゲル化挙動を示さなかったため、アルミナ粒子表面上に反応して水に不溶性になっている Mg がイソバンの吸着、ゲル化を促進することが示唆された。

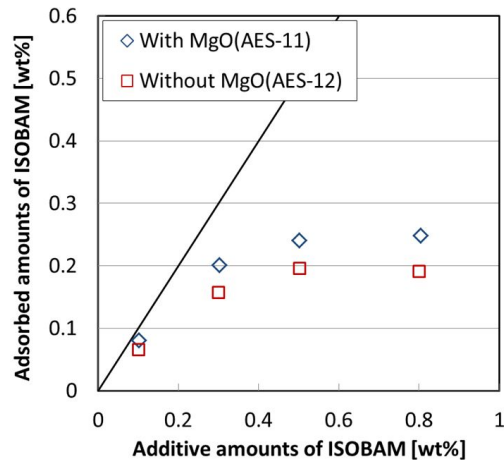


図4 分散剤吸着量とアルミナ粉末特性

アミド型イソバンを添加したサブマイクロアルミナの系で、同じ 0.46 mg/m²-アルミナ表面積のイソバンを添加すると、イソバンの分子量によりゲル化が生じる粒子濃度下限値が存在した。すなわち、最も分子量の大きい(約 17.5 万)もので 30 vol%、今回標準とした分子量約 6 万では 35 vol%、分子量約 6 千のイソバンではゲル化が確認されず、分散性が低かった。また、ゲル化が起きた系では粒子濃度が大きいほど、イソバン分子量が大きいほどゲル化が速くなった。

スラリー調整後の静置温度を 5 から 50 に上昇させると、ゲル化が開始する時間の短縮が目視と貯蔵弾性率の変化より確認できた(図5)。

(2) コロイドプローブ AFM 法による固体表面間相互作用の変化

図6、7に NaCl 溶液(10mM)及びイソバン水溶液(0.5 wt%)中で測定した、Al₂O₃ コロイドプローブ - サファイア平板間の接近(図6)及び分離過程(図7)の Force Curve を示す。接近過程の Force curve のイソバン注入後 45 分までの変化を示した図6 (a)では、

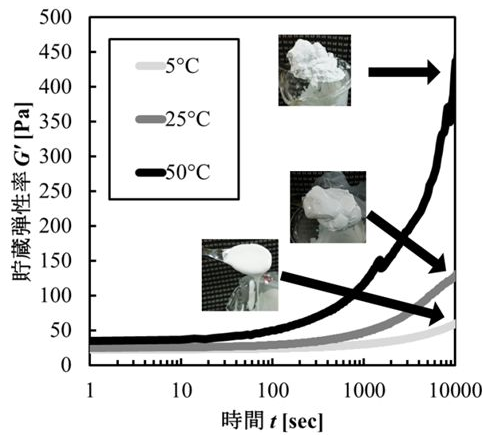
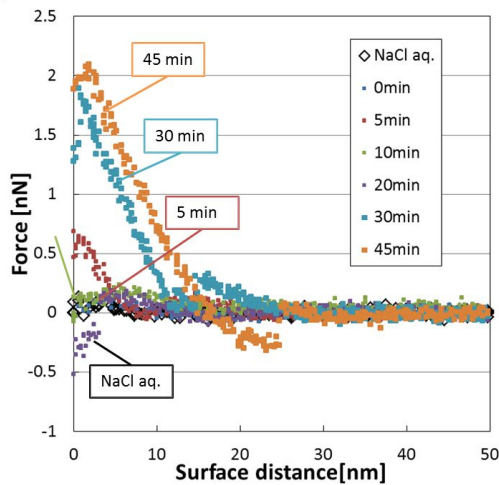
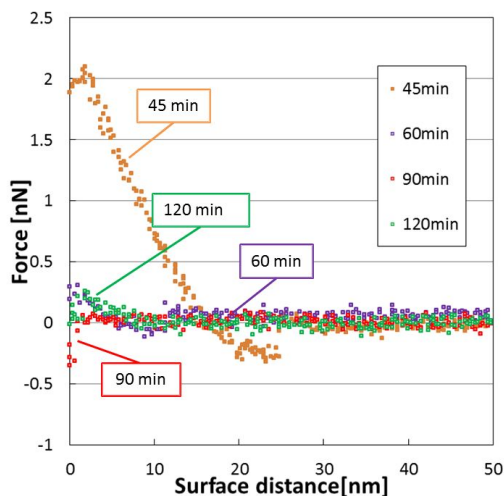


図5 貯蔵弾性率の経時変化の温度依存性

NaCl 溶液中で観察される表面間距離 5 nm 以下で認められる van der Waals 引力が、イソバン水溶液注入直後からイソバンの吸着によると考えられる効果で消失する。その後、特に 30 ~ 45 分経過後に表面間距離 10 nm 付近から斥力が観察される。この斥力は、図 6 (b) に示すように、45 分でピークとなり、それ以降は減衰した。



(a) 分散剤添加後、10 ~ 45 分



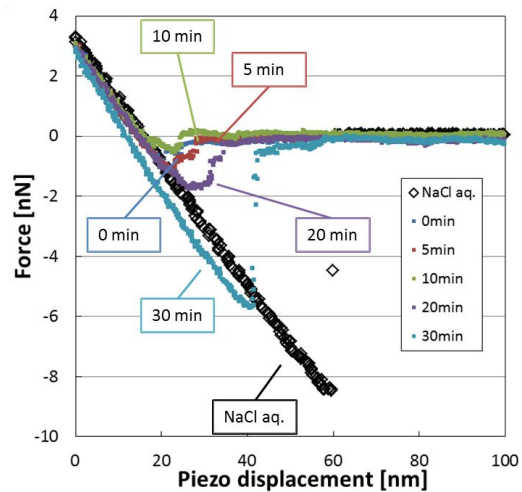
(b) 分散剤添加後、45 ~ 120 分

図6 接近過程の Force Curve

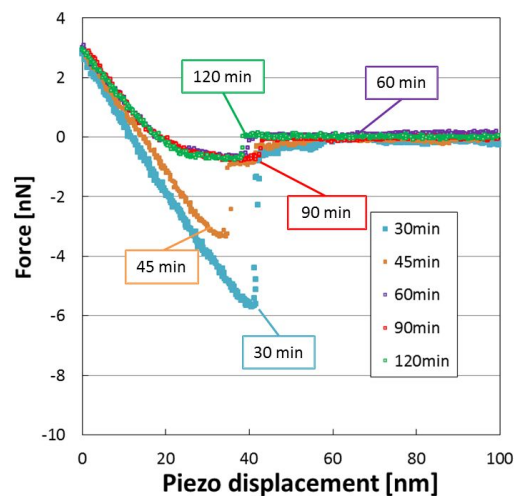
一方、分離過程での Force Curve を示した図 7 では、粒子 - 平板間分離時に働く最大付着力が NaCl 溶液中と比較して、イソバン水溶液注入直後から 10 分までは大幅に減衰した後、徐々に増加し、30 分で最大引力を観察後、時間の経過に伴い最大引力は減少したが、20 ~ 30 nm 程度の長距離引力が観察された。イソバンの Al_2O_3 表面への吸着は 5 分以内の短時間で開始し、吸着開始後、45 分程度までは斥力が増加し引力が減少するため、 Al_2O_3 粒子の分散性が向上し、スラリー粘度が低下したことに対応した。そして、45 分以降は、表面の接近過程での斥力の低下と長距離引力が発現するため、 Al_2O_3 スラリーがゲル化する実際の巨視的現象の傾向と一致した。

添加後、45 分までに観察される斥力増加は、通常の Al_2O_3 セラミックスで使用されるマレイン酸系分散剤と同様、イソバンの COO⁻ 基が、 Al_2O_3 の正に帯電した表面に吸着し、Loop-Train 構造を作るためと考えられる。

- Al_2O_3 の等電点が pH = 9 ~ 10 のアルカリ側にあり、イソバンの低濃度水溶液の pH は、8 前後であるので、この条件では、 Al_2O_3 の表面は、H⁺ が OH 基に吸着し正に帯電すると考え



(a) 分散剤添加後、10 ~ 45 分



(b) 分散剤添加後、45 ~ 120 分

図7 分離過程の Force Curve

られる。45 分以降の長距離引力の発現と斥力の低下は、 Al_2O_3 表面でのイソバンの吸着構造の変化と、吸着したイソバン間に何等かの引力作用が発現したためと考えられる。

以上、本研究を通して、細線化とゲル化に適用可能なセラミック原料粉末のスラリー化条件の設定手法が確立できた。

< 引用文献 >

S. Shimai, Y. Yang, S. Wang, H. Kamiya, Optical Materials Express, 3, 1000-1006 (2013)

Y. Yang, S. Shimai, S. Wang, Journal of Materials Research, 28, 1512-1516 (2013)

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表](計5件)

小池菜摘, 小熊一樹, 島井駿蔵, 塚田まゆみ, 岡田洋平, 神谷秀博, イソブチレン-無水マレイン酸系重合体を用いたアルミナ微粒子の分散・ゲル化過程の解析, 第53回粉体に関する討論会, 2015年9月28-29日, 高山市民文化会館(岐阜県高山市)

小池菜摘, 小熊一樹, 島井駿蔵, 塚田まゆみ, 岡田洋平, 神谷秀博, イソブチレン-無水マレイン酸共重合体を用いた高濃度アルミナスラリーのゲル化挙動の解析, 化学工学会第47回秋季大会, 2015年9月9-11日, 北海道大学(北海道札幌市)

小熊一樹, 小池菜摘, 島井駿蔵, 塚田まゆみ, 岡田洋平, 神谷秀博, コロイドブローブ AFM 法を用いたアルミナスラリーの分散及びゲル化過程における粒子間力変化の解析, 日本セラミックス協会 2015年会, 2015年3月19日, 岡山大学(岡山県岡山市)

小池菜摘, 小熊一樹, 島井駿蔵, 塚田まゆみ, 岡田洋平, 神谷秀博, イソブチレン-無水マレイン酸系共重合体によるアルミナ微粒子の水中分散およびゲル化機構の解析, 日本セラミックス協会 2015年会, 2015年3月19日, 岡山大学(岡山県岡山市)

小熊一樹, 小池菜摘, 塚田まゆみ, 島井駿蔵, 神谷秀博, イソブチレン-無水マレイン酸系重合体によるアルミナ微粒子の水中分散及びゲル化過程の解析, 粉体工学会 2014年度 秋期研究発表会, 2014年11月25日, 東京ビッグサイト(東京都江東区)

[その他]

ホームページ等

<http://kenkyu-web.tuat.ac.jp/Profiles/7/0000610/profile.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

塚田 まゆみ (TSUKADA, Mayumi)

東京農工大学・大学院工学府・技術専門員

研究者番号: 70376870

(2) 連携研究者

神谷 秀博 (KAMIYA, Hidehiro)

東京農工大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号: 20183783