

ソリッドフォーム法による金属／セラミック複合材料の開発

京都工芸繊維大学工芸学部物質工学科

助教授 中平 敦

(平成8年度研究開発助成AF-96025)

キーワード: セラミックス、金属、複合材料

1、研究の目的と背景

最近、新規なプロセスの研究および開発が精力的に行われ、その結果、特殊で高価ないろいろなプロセスや装置を使用することでバルク状の高性能な金属／セラミック複合材料が作製できるようになってきた。しかしながら、このようなプロセス・装置で得られる材料は特性は優れているとしても、コストが高く、量産化に向けた製造プロセスの実現化はかなり困難であることが多い。そのため新素材の応用拡大が広く実用に供されることはかなり少ないのが現状である。したがって、工業的には簡便なプロセスで、しかも安価に金属／セラミック複合材料が作製できるプロセスが現在、望まれている。そこで、本研究ではその基本技術を開発するための基礎的研究を目的とした。

最終的には、基本的なプロセスとして、溶媒あるいは高分子などの成形助剤を用いた粉末（金属粉、セラミックス粉、金属／セラミック混合粉末）を、CADとコンピューターを連動させて自動で成形する技術、いわゆるコンピューター制御によるソリッドフォーム製造装置（成型機）の開発を目指しているが、その実現へ向けた基礎的な実験を行うことが本研究の主たる目的である。一般に、ソリッドフォーム法では¹⁾得られた成型品を仮焼することにより、金属やセラミックスをマトリックスとした多孔質体を作製し、次いでこれを再度NC旋盤などで精密に加工したりあるいは押し出しなどの塑性加工を併用して、本焼成することで最終形状品が得られるものであるが、ここでは基礎的な実験として、スラリー状の粉末流体を二次元的な成形すること、すなわち回路状成形を二次元サブストレート上に作製することを試みた。

2、実験方法

本研究は以下のように進められた。

微細なアルミニウム粉末（粒子径：10ミクロン）とアルミナ粉末（粒子径：0.3ミクロン）を混合した。組成比は数種類、予備的に実験を試みた結果から、最終的にアルミナ80%/アルミニウム20%とした。この混合に際し、ポリビニール

アルコールを重量比で1%さらに加えて、水を分散用溶媒として用い、混合メディアとしてジルコニアセラミックス製のボール（直径5mm）を使って、ボールミル法により混合した。

ポリビニールアルコール量は一定として、加える水の量を変化させることにより混合するスラリーの粘度を制御した。また一部の実験にはカップリング剤（信越化学）を適当量添加して同様の混合プロセスにて所望の混合スラリーを作製した。ボールミル混合の後のスラリーの粘性の測定については、粘度計（BM型：東機産業）により測定した。

パーソナルコンピューターを連動させて、シュリンジなどのノズルを移動させた。今回は主に直線的な移動（X方向）を行わせ、また、試料のステージも同時にステップモーターにてY方向に動かすことによって、2次元的な成形を行った。成形後はガラススライドとともに室温（20～30℃）にて自然乾燥、あるいは50℃にて乾燥機中にいれて乾燥させた。

スライドガラス上に成形された成形膜の厚さや幅は光学顕微鏡に取り付けたスケールにより測定した。また、成形体の微細組織は光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡（SEM）により観察した。

望みの形状を持った成型品を作製するためには、スラリーの粘度やながれ、基板との濡れ性などによりその形状安定性が変化するが、ここではおもに粘度、濡れ角と成形の関係を明らかにし、歩留まりの良い条件を最適化することをこころみた。

3、結果と考察

アルミナ／アルミニウム混合粉末のスラリーを作製し、シュリンジにて二次元的に成形するための条件を最初に明らかにすることとした。シュリンジに充填しほぼ0.1～1.0mm/secの移動速度で数回、ここでは5回往復させることにより、ガラススライド上にスラリーを塗布した。表1にシュリンジ径が0.6mmのときのシュリンジ移動速度との関係を示す。ほぼ0.5mm/secのときに良い成形膜が得られた。

成形膜の良否を表2に示す。シュリンジの針先

表1 シュリンジ移動速度と成形膜の関係

移動速度 (mm/sec)	0.1	0.3	0.5	1.0
成形膜の状態	×	×	◎	○

◎ : excellent ○ : good × : poor

表2 シュリンジ針径、粘性との成形膜の関係

針径(mm)	0.3	0.6	1.0	1.5
粘性1mPa · s	○	×	×	×
粘性10mPa · s	×	○	◎	×
粘性20mPa · s	×	○	◎	×
粘性50mPa · s	×	×	×	○

◎ : excellent ○ : good × : poor

径と粘性の影響(表)の結果から、細い径の針を使った場合は、粘性が高いと押し出し荷重が必要であったが、ある程度の粘性以下では無荷重で塗布可能であり、塗布可能な針径は当然予想されるように、粘性に依存し、針径と正の相間があった。大きな針径の場合は成形が可能なスラリーの粘性も高めとなった。スラリーの粘性が10~20mPa · sとシュリンジの針径が0.6~1.0mmの大きさが適当であれば、本実験のシュリンジの移動速度範囲であれば、押し出し荷重なしでシュリンジから適当な量だけ塗布できた。以下ではスラリー粘性20mPa · s、シュリンジ針径0.6mmで実験を行った。

塗布するためには、スラリーの粘性が高いと押し出し荷重が必要であったが、粘性値が10mPa · s以下では今回使用した針径の範囲内では自然にスラリーが流出し、今回の実験で採用された移動速度の範囲であればスライドガラス上に塗布可能であった。図1にはガラススライド上に0.5mm/secの移動速度で5回往復させることによりスラリーを塗布した場合の成形膜の幅、成形体の厚さとスラリーの粘性を示している。予想されるようにスラリーの粘性が低いと成形体の厚さは低く、逆にスラリーの粘性が高すぎるときれいな成形膜が得られなかった。成形体の幅はスラリーの粘性が低いほど大きな値となった。これは塗布した後に成形膜が広がっていたためと考えられる。

図2および図3はスライドガラス上にシュリンジから塗布され、約12時間、乾燥させた後の成形

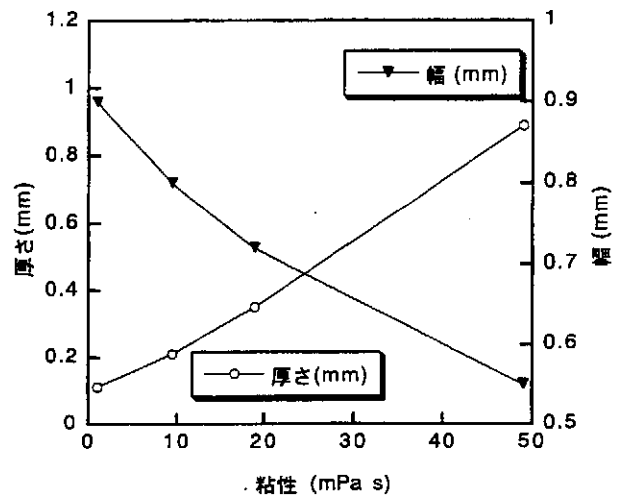


図1 成形膜の幅、成形体の厚さとスラリーの粘性

表3 乾燥後の成形膜の状態

粘性 (mPa · s)	1	10	20
カップリング剤無し	×	○	×
カップリング剤有り	×	◎	○

◎ : excellent ○ : good × : poor

膜の光学顕微鏡の写真を示す。図2の(A)(B)に示されているように本実験で採用したアルミナ/アルミニウム混合粉末では、スラリーの粘性が高いとききれいな成形膜は得られず、また、逆にあまりにスラリーの粘性が低すぎてもきれいな成形膜は得られなかった。図3に示したのは同様に塗布した後、約12時間乾燥させた後の成形膜の成功例を示している。最適な粘性と針径、シュリンジの移動速度を調整することにより成形膜が本プロセスにより作製可能であることがわかった。

さらに次いで、得られた成形膜は50℃で24時間乾燥させた後の成形体の結果を表3にまとめて示す。すると、一部のサンプルは剥離が生じていた。そこで50℃での乾燥後の剥離を防ぐため、使用するガラス表面状態を制御しようと考え、ガラス基板の上にカップリング剤を塗り実験を行った。図4に本実験で用いたスラリーとガラスの濡れ角の変化を示している。カップリング剤を使うと、

(A)

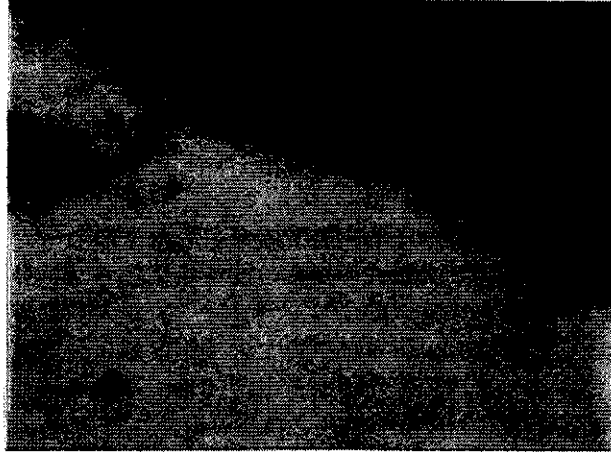


図2 アルミナ/アルミニウム成形膜 (失敗例)
スラリー粘性20mPa・s、シュリンジ針径0.6mm

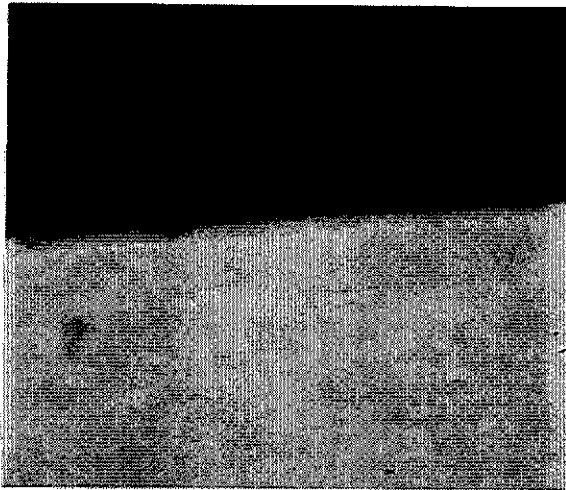
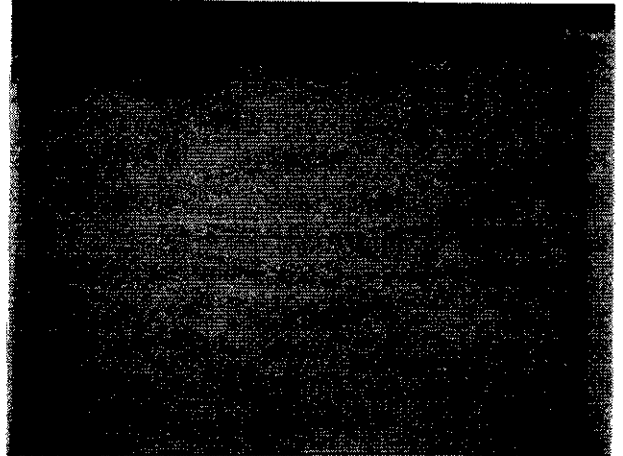


図3 アルミナ/アルミニウム成形膜 (成功例)
スラリー粘性20mPa・s、シュリンジ針径0.6mm
———— = 0.1mm

(B)



———— = 0.1mm

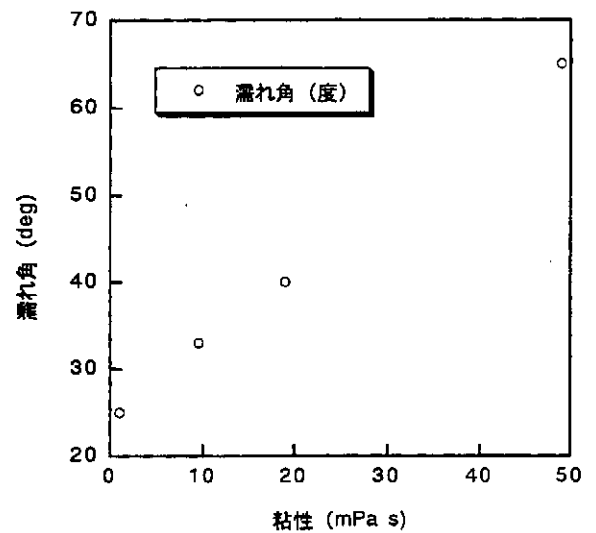


図4 スラリーとガラスの濡れ角

図4に示すようにスラリーとガラスの濡れ角の変化が見られ、また50℃で乾燥後も剥離は若干抑えられ、カップリング処理が乾燥時に有効であることが明らかとなった。今回の実験では乾燥する手段として通常の熱的な乾燥法を採用したが、この方法以外にも超臨界乾燥法、フリーズドライ法など様々な方法があるので、今後はそのような乾燥法の違いなどにも考慮して研究を進める必要がある。また、今後、ガラス基板上ではなく、各種のセラミックス材料あるいはポリマー材料を用いてその基板上に成形膜を作製するのであれば、基板に用いる材料の表面状態、スラリー粘度、ぬれ角が因子の制御が各ケースに応じて考慮する必要があると考えられる。

4. 結び

本研究では基礎的実験として2次元的な成形、回路状成形をガラスプレート上にセラミックス/金属複合粉末の成形膜を作製することを試みた。

1、スラリーの粘性が10mPa・s以下のとき無荷重で塗布可能であり、また、塗布可能な針径は、粘性に依存し、針径と正の相間があり、大きな針径の場合は成形が可能なスラリーの粘性も高めとなった。スラリーの粘性とシュリンジの針径の大きさが適当であれば押し出し荷重なしでシュリンジから適量だけ流れ出ることがわかった。

2、最適な粘性と針径、シュリンジの移動速度調整により成形膜が本プロセスにより作製可能で

あることがわかった。

3、得られた成形膜は50℃で24時間乾燥させたところ、一部の成形膜サンプルには剥離が生じていた。そこでカップリング剤を使うと、スラリーとガラスの濡れ角の変化が見られ、50℃で乾燥後も剥離は若干抑えられていた。したがって、本研究のプロセスにはカップリング処理が乾燥時に有効であることが明らかとなった。

4、基礎的実験として2次元的な成形、すなわち回路状成形を二次元サブストレート上に作製することには成功した。今後は3次元成形を進める予定であるが、当然成形した後は、乾燥し更に焼成過程などつぎつぎクリアしなければならないプロセスがあるが、今回の実験では乾燥する手段として通常の熱的な乾燥法を採用した。この方法以外にも超臨界乾燥法、フリーズドライ法など様々な方法があるので、今後はそのような乾燥法の違

いなどにも考慮して研究を進める必要がある。また、今後、ガラス基板上ではなく、各種のセラミックス材料あるいはポリマー材料を用いてその基板上に成形膜を作製するのであれば、基板に用いる材料の表面状態、スラリー粘度、ぬれ角が因子の制御が各ケースに応じて考慮する必要があると考えられる。

5、このように本実験で開発されたプロセスを更に進め、3次元成形ための技術を成熟させていけば、あらゆる形のソリッドフォームが大量に作成可能となり、簡単なプロセスで高性能な金属/セラミック複合体を得ることができ、しかも塑性加工の新しい分野も開拓されると期待される。

参考文献

- 1) K. Stuffle, et al, Proc. of Solid freeform fabrication symp., 1994, 60-63