

研究論文

スラリーベース 3DP™ プロセスにおける再分散技術の確立

スコット A. ユーランド,* リチャード K. ホールマン,* 榎戸 靖,** 土屋 浩康,**
マイケル J. シーマ,* エマニュエル M. サックス,* 住田 成和***

Establishment of Redispersion Technology on Slurry-Based 3DP™ Process

Scott A. UHLAND† Richard K. HOLMAN† Yasushi ENOKIDO†† Hiroyasu TSUCHIYA††
Michael J. CIMA† Emanuel M. SACHS† and Shigekazu SUMITA†††

Abstracts

Three Dimensional Printing (3DP™) is an outstanding method for fabricating complex 3D-shaped parts, that cannot be obtained by the conventional methods such as dry press, sheet stack, tape casting, and so on. In order to accomplish green part retrieval from ceramic powder-bed, it is indispensable to study redispersion technology. For the purpose, the effects of redispersion on Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, and MR2 ceramic powder beds were investigated with special reference to the molecular weight and concentration of various poly ethylene glycol (PEG) as organic dispersants. Furthermore, redispersion phenomena were discussed in terms of chemical potential and osmotic pressure between powder bed and solvent. The experimental results were estimated with Flory-Huggins and van't Hoff theories. Under the appropriate redispersing conditions, it is emphasized that different types of electronics parts were obtained at the same time in one powder bed eventually.

Key Word : Three Dimensional Printing, Redispersion, Part Retrieval, Poly Ethylene Glycol

1. はじめに

3DP™ (Three Dimensional Printing) プロセスは SFF (Solid Freeform Fabrication) 技術のひとつとしてマサチューセッツ工科大学 (MIT) で開発された画期的な手法である。¹⁾ 近年のエレクトロニクス分野における先端技術の進歩とともに、電子部品に対しても従来の既存技術では対応できない複雑形状物を作製できる技術への要望が高まってきた。それに応えようとする目的で、現在 MIT と TDK による 3DP™ の共同研究開発が進められている。²⁾

3DP™ プロセスは粉体材料をベースとして、CAD モデルから直接 3次元形状の物体を造り出す、ユニークな新工法である。すなわち、プレス工法や積層工法に比較して形状の自由度が格段に高く、かつ金型やスクリーンを必要としないことから、試作品作りや高付加価値を生む複雑形状部品の作製に最適である。また 3DP™ プロセスはセラミックスのみならず、有機材料から金属材料にいたるまで様々な粉体への応用が可能である。実例として図 1 に Al₂O₃ を用いて 3DP™ プロセスのデモンストレー

ション用に作製したモスクを示した。複雑な 3次元形状を持つ電子部品の例では、図 2 のように従来のドライプレス技術では作製することが不可能であった複雑な形状をもつ電子部品群も、3DP™ 技術によって作製できるようになってきた。³⁻⁵⁾ なお図 1-2 に示した試料に対して研磨するなどの仕上加工は一切行なっておらず、3DP™ プロセスで十分に精密な形状が得られている。

3DP™ プロセスではパウダーベッドと呼ばれる粉体ブロック内部に、CAD モデルと同じ 3次元構造を持つ、バインダーによって結合した成形体が作製される。本論文では、このバインダーで結合した粉体部分を成形体、バインダーを含まない成

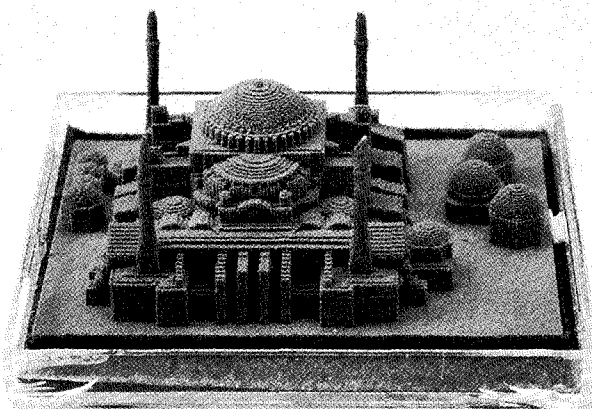


Figure 1 Ceramic mosque, Hagia Sophia in Istanbul, as an example of complex shaped product by 3DP™ process.

平成12年11月17日受付

*マサチューセッツ工科大学,
アメリカ合衆国マサチューセッツ州ケンブリッジ

** TDK USA コーポレーション,
アメリカ合衆国ニューヨーク州ガーデンシティ

*** TDK(株)開発企画部,

〒272-8558 千葉県市川市東大和田2-15-7

† Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA, 02139 USA

†† TDK USA Corporation, Garden City, NY, 11050 USA

††† TDK Corporation, Corporate R&D Planning, Ichikawa, Chiba,
272-8558 Japan

E-mail : ssumita@mb1.tdk.co.jp

形体の周りの粉体部分を高充填粉体と呼ぶ。パウダーベッドの作製には Powder-based method (以下パウダーベース法) と Slurry-based method (以下スラリーベース法) の二つの工法がある。今回は高密度成形に有利なスラリーベース法を用いた。この方法で形成されたパウダーベッドは金型成形と同程度もしくはそれ以上の充填密度を持つため、パウダーベッド内に存在する成形体を破壊することなく完全な形のままで取り出す、再分散 (Redispersion) 技術の確立が必要である。この再分散プロセスの優劣が、複雑形状を持つ 3次元試料の出来栄を決定付けるといっても過言ではない。

成形体以外の高充填粉体をパウダーベッドから再分散するためには、適切な再分散剤と再分散条件を見い出さねばならない。再分散が不十分であると余剰の粉体を除去しきれず、所望の成形体を取り出すことができない。逆に再分散が過剰に行われてしまうと、バインダーによる結合部分までも除去してしまう結果、成形体そのものが破壊されてしまう。そこで本研究では



Figure 2 Various electronics parts are obtained at the same time in one powder bed by 3DP™ process. Lighter-color parts are green ceramics, while darker-color parts are sintered ceramics. They are free from the limitation of conventional methods such as dry press and sheet stack methods.

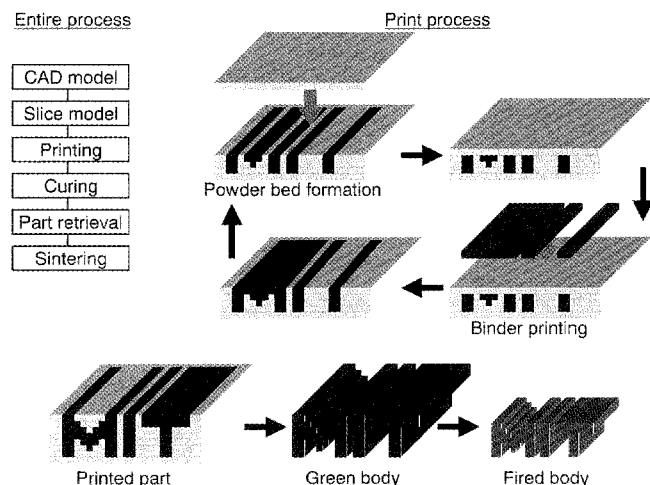


Figure 3 Schematic diagram of 3DP™ process

Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 セラミックス粉体および TDK 製の高周波用誘電体材料である MR2 材料, そして再分散剤に Poly Ethylene Glycol (以下 PEG) を用いて, スラリーベース 3DP™ 法における最適な再分散条件を見出すことを第一の目的とした。さらに実験結果に対して, 浸透圧, PEG の濃度や分子量との関係から, 3次元試料を完全な形で取り出すメカニズムについて考察を加えることを第二の目的とした。

2. 実験方法

実験に用いたセラミックスは, Al_2O_3 (純度 99.7wt%), TiO_2 (純度 99.5wt%), SiO_2 (純度 99.5wt%), そして MR2 材料: $\{(1-x)\text{BaNd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{14} : x\text{Bi}_2\text{O}_3\}$ の 4 種類である。成形体をつくるために必要なバインダーには, 2.5vol% の PAA (Poly Acrylic Acid) 溶液を用いた。再分散剤には PEG を用い, その分子量が 300, 400, 1000, 4000, そして 6000 の 5 種類を選んだ。PEG はセラミックススラリーを作る際に, スラリーに添加した。

3DP™ プロセスによる試料作製の基本概念を図 3 に示した。この例では, MIT というアルファベットの文字を 3 次元的に作る様子が示されている。まず目的形状物の CAD モデルから各 2 次元断面形状を計算した。セラミックススラリーを連続噴出するノズルを高速往復運動させ, 同時に高速軸と直交方向に低速移動させることにより, 薄いセラミックスのパウダー層を形成した。続いて断面形状に従って, プリントヘッドを用いてバインダーをパウダーベッド上に選択塗布した。この工程を繰り返すことにより, 3次元形状の成形体をパウダーベッド中に作製した。バインダーを硬化させた後, バインダーが塗布されていない部分の粉体である高充填粉体を, 超音波洗浄によって水中で除去することにより目的とする成形体を得た。さらに成形体の焼成を行い, 複雑形状の 3次元焼結試料を得た。

成形体および高充填粉体の強度を 4 点曲げ試験で測定した。⁶⁾ この時の棒状セラミックスの試料サイズは 25mm x 4mm x 3mm とした。再分散の過程を定量的に評価するために, 試料の重量変化を測定した。これにはパウダーベッドをステンレス製の籠に入れて水中に宙ぶりにした後, 再分散させる方法をとった。こうして籠の重量を連続的に測定することにより, 再分散した高密度粉体の重量を得た。

3. 実験結果と考察

3.1 成形体および高充填粉体の強度

Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 として MR2 材料について強度の測定結果を表 1 に示した。本測定によって得られた高充填粉体の強度は, 最小値が SiO_2 の 0.15MPa であり, 最大値は MR2 の 0.60

Table 1 Fracture properties of slurry-based 3DP™ ceramic bodies

Ceramics	Agglomerate Strength(MPa)	Green Strength(MPa)	Δ (Green - Agglomerate)(MPa)
Al_2O_3	0.34 ± 6 %	7.65 ± 8 %	7.31
TiO_2	0.18 ± 7 %	2.08 ± 2 %	1.90
SiO_2	0.15 ± 10 %	1.15 ± 10 %	1.00
MR2	0.60 ± 9 %	9.01 ± 10 %	8.41

MPaであった。強度のバラツキは相対的に小さく、すべて±10%以内に収まっていた。この実験結果は、パウダーベッドの内部に空孔が均一に分布しており、大きなクラックやボイドなどの内部欠陥が生じていないことを示唆している。すなわち、これら4種類のセラミックスの成形体作製時点において、均一な充填構造すなわち高いグリーン密度が得られていると考えられる。

一方、3DP™の成形体ではMR2が最も高い強度を示し、9.01MPaであることが分かった。そしてAl₂O₃は7.65MPa、TiO₂は2.08MPa、SiO₂は1.15MPaの強度を得た。従って、例えばAl₂O₃の場合、再分散を0.34MPa以上かつ7.65MPa以下の条件範囲にて行うことにより、再分散による成形体の取り出しが可能である。さらに4種類のセラミックス全てに共通する再分散の条件としては、MR2の0.60MPa以上であり、SiO₂の1.15MPa以下の限られた強度範囲内に収めなければならないことが分かった。

3.2 PEG 溶液の浸透圧

添加したPEGは、パウダーベッド中にほぼ均一に分布している空孔構造の内部に存在する。このPEGが再分散に効果を発揮する。再分散のためにパウダーベッドを浸水させると、高充填粉体の空孔構造中の再分散剤PEGは、PEG水溶液を形成しながら再分散溶媒、すなわちここでは水、の浸透を促進すると考えられる。このプロセスはポリマー溶液の熱力学法則に従う。

再分散時に再分散溶媒がパウダーベッド中に浸透することによって、空孔構造の内部に生成するPEG溶液のケミカルポテンシャル($\mu_{\text{PEG solution}}$)はパウダーベッド外部の再分散溶媒のケミカルポテンシャル(μ_{solvent})とは異なる値をもつことになる。この両者のケミカルポテンシャルの差が、浸透のポテンシャル(πV_{solvent})を生じさせる。

$$\mu_{\text{solvent}} - \mu_{\text{PEG solution}} = \pi \cdot V_{\text{solvent}} \quad (1)$$

ここで、 π は浸透圧、 V_{solvent} は浸透溶媒のモル体積を表す。高分子溶液を統計力学的に取りあつかうFlory-Hugginsの理論⁷⁾によってポリマー溶液の浸透ポテンシャルが定義される。これは分子量、ポリマーの濃度、およびポリマーと溶液の相互作用の関数で与えられる。

$$\pi = (RT/M_{w, \text{PEG}})C_{\text{PEG}} + RT(V_{\text{PEG}}^2/V_{\text{solvent}}) \times \{(1/2) - \chi_{\text{PEG&solvent}}\}C_{\text{PEG}}^2 \quad (2)$$

ここで $M_{w, \text{PEG}}$ はPEGの分子量、 C_{PEG} はPEGの濃度である。 $\chi_{\text{PEG&solvent}}$ はPEGと再分散溶媒との相互作用を示す項であり、Flory-Hugginsの相互作用係数とも呼ばれる。

最近Eliassi等は水溶液中のPEGに関して、ポリマー濃度と分子量の関数で与えられるポリマーと溶液の相互作用係数を決定した。⁸⁾これらの値とFlory-Hugginsの式を用いてPEG 300, 400, 4000, および6000の溶液の浸透圧を計算した結果を図4に示した。ここに示されている浸透圧は、パウダーベッドの空孔内部に存在するPEG溶液と再分散溶媒の間に存在する圧力差を表わしていると考えられる。図4では(2)式から分かる

ように、2つのパラメータ、すなわちPEGの分子量と溶液中のPEG濃度が、PEG溶液の浸透圧を示している。一方、表1に示される4種類のセラミックスに共通する値として、パウダーベッドは0.60MPaですべて再分散することを見出したが、これは図4に示されているPEG400の7.0vol%の例では浸透圧 $\pi = 0.6\text{MPa}$ に相当している。

3.3 再分散とPEG分子量

図5にPEG分子量が7.0vol%のPEGを含む、TiO₂パウダーベッドの再分散の経時変化を示した。再分散性はポリマーの分子量に依存することが図5からも明瞭である。大きな分子量を持つPEG1000, PEG4000, そしてPEG6000を用いた場合、再分散性はこの順に悪くなった。これら3種類のPEGは分散を開始してから900秒後においてもTiO₂のパウダーベッドを完全に再分散させることができなかった。従って分子量の大きなPEGほど、成形体の取り出しには不適切であることが実験的にも証明された。

一方、分子量の小さいPEG300とPEG400では、再分散剤の効果は顕著に現われた。パウダーベッドへの浸透圧を鑑みると、

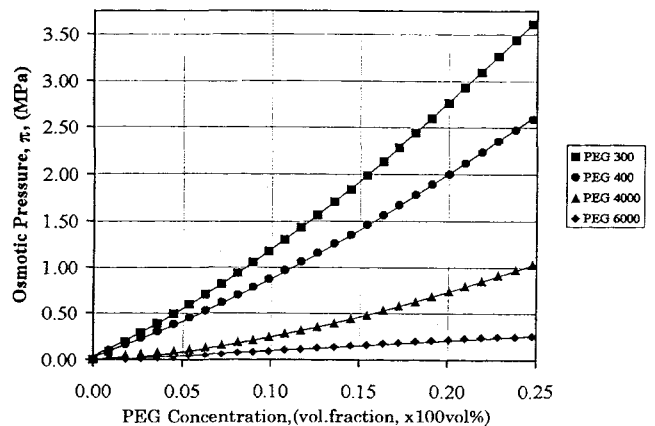


Figure 4 Osmotic pressure of PEG solutions calculated by Eliassi and Flory-Huggins equations.

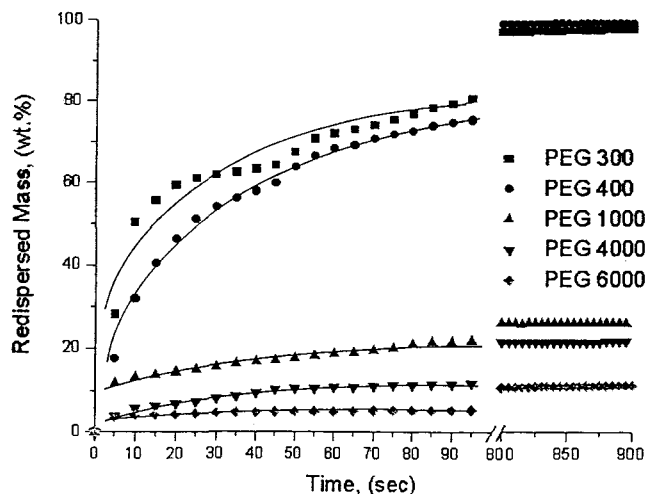


Figure 5 Molecular weight of PEG (7.0vol%) versus TiO₂ redispersion.

(2)式により、PEG400よりも分子量の小さいPEG300の方が、より速く再分散されることが予想される。事実、図5に示されるように実験結果はこれに一致した。またPEG300とPEG400の両者共に完全な再分散に成功した。この再分散時の実際の様子を示した例が図6である。再分散がきちんと行われることにより、複雑形状を持つ部品がパウダーベッドから取り出される様子が分かる。これは、(1)(2)式の数学的な取扱いと実際の現象とが、矛盾なく一致している好例と言える。

図7に実験で得た最大の再分散速度 $R_{Max, Redispersion}$ と PEG 分子量 M_w の関係を示した。これは5種類のPEGそれぞれについて、パウダーベッドの再分散を時間の関数で表したときに、原点から曲線を描き、その勾配をプロットして得た。再分散の速度はパウダーベッドに浸透していく溶媒の浸透速度で決められる。この浸透速度 (Q) は d'Arcy の法則において浸透圧の関数として表される。⁹⁾

$$Q = A \cdot K_p \cdot \pi / \eta_1 \cdot L \tag{3}$$

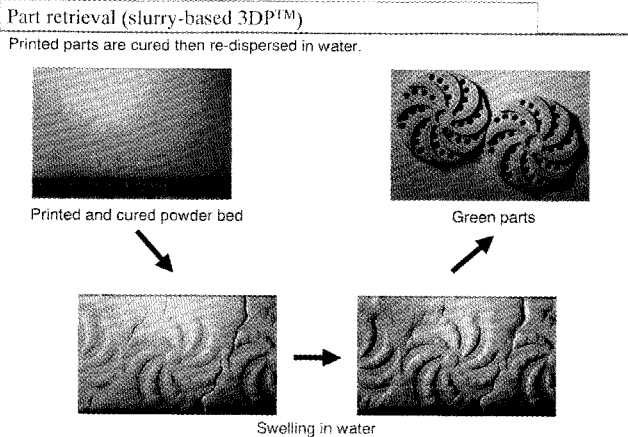


Figure 6 Part retrieval in slurry-based 3DP™. Printed parts were cured then redispersed in water.

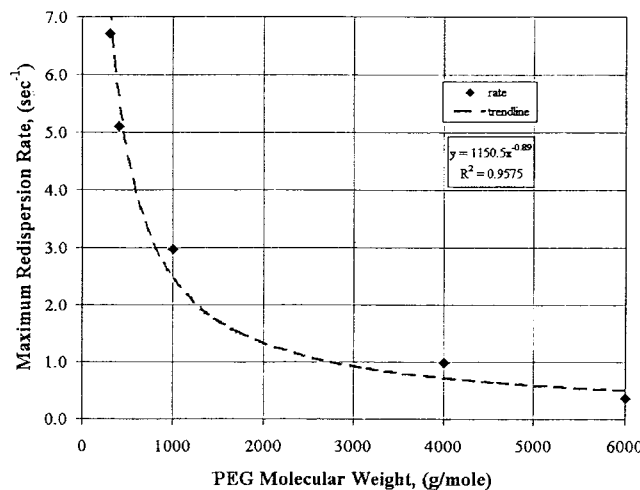


Figure 7 to flow rate of water into powder bed. Rate of redispersion versus molecular weight of PEG. Redispersion rate is proportional.

ここで A は断面積、 K_p は透水係数、 η_1 は溶媒の粘度、そして L は浸透距離をあらわす。よく知られた van't Hoff 則¹⁰⁾ によれば、浸透圧は溶解したポリマーの分子量の逆数に比例、すなわち $\pi \propto M_w^{-1}$ の関係を示す。本実験においても、浸透速度はポリマーの分子量の逆数に比例する結果を得た。

3.4 再分散のメカニズム

PEG 濃度と浸透圧および再分散重量の関係を図8に示した。これはPEG400をTiO₂に用いた例である。浸透圧はほぼPEGの濃度に比例して大きくなる。一方TiO₂高充填粉体の強度は表1に示されるように0.18MPaであり、これ以下の浸透圧では再分散が起こらないと考えられる。事実、図8にこの浸透圧値の近傍で再分散するTiO₂の量がS字カーブ状に急上昇していることが顕著に示されている。このPEG濃度の2.0vol%付近が再分散を可能とする下限値となる。しかしながら、TiO₂の場合では、成形体の強度は1.35MPaと低く、この値を超えると目的とする成形体そのものが破壊されてしまう。故に、再分散の適正値は0.18MPaと1.35MPaとの間にある。実質的には下限値を少し超えた辺りが再分散をもっとも効果的にしており、成形体を破壊しない最良の条件であった。

こうした条件をもとに作製した電子部品のなど例が図2である。我々はこれらの試料をひとつひとつ独立に作製するのではなく、「ひとつのパウダーベッドの中で」、しかも「同時に」、作製することに成功した。このように3DP™ プロセスは異品種小量産にも大きな威力を発揮することを最後に強調したい。

4. まとめ

スラリーベース3DP™ プロセスによる複雑形状を持つセラミックス部品の作製を行うには、バインダーを用いて作製した成形体をパウダーベッドから取り出す、再分散技術の確立が鍵である。再分散の要因が、再分散剤の濃度と分子量に依存することを見出し、PEG300とPEG400が効果的であることを検証した。再分散現象の解析では、浸透圧の項を中心にFlory-Huggins, Eliassi, Darchy, そしてvan't Hoffらの理論と本実験結果とに矛盾はなく、再分散のメカニズムを解析することが出来た。さらに本研究では3DP™ 技術の画期的な進歩によって、複雑な3次元形状を持つ異品種の電子部品を、ひとつ

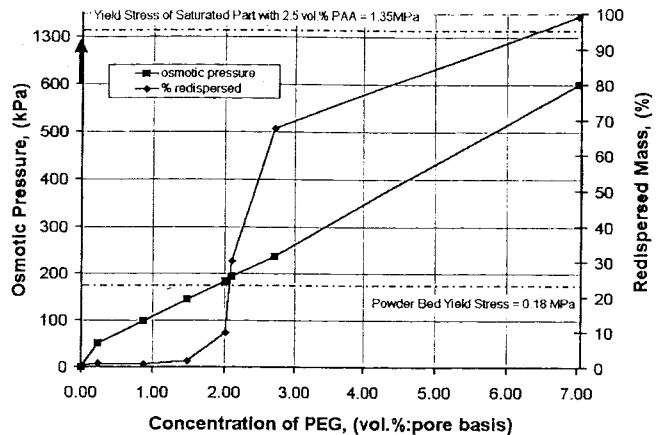


Figure 8 Part retrieval mechanism of powder bed PEG 400 concentration versus TiO₂ redispersion.

のパウダーベッドの中で同時に作製することを可能とした。

謝辞：日米における共同研究開発を行うにあたり、ご助言を頂きましたTDK(株)斎藤俊次郎氏、安倍洋平氏、そして荒谷真一氏にあつく感謝致します。またMITのJim Serdy氏ならびにDave Brancazio氏には、実験のご指導に対しまして御礼申し上げます。

参考文献

- 1) M.J. Cima, "SFF Processing of Tailored Ceramics Microstructures," P-1, ICMR-98, Akita, 1998.
- 2) 榎戸ら, 「3DP™技術による複雑形状電子部品の開発」, 日本素材物性学会予稿集, A-2, p7-9, 2000.
- 3) Y. Enokido, et al., "Dielectric Characterization of 3-Dimensional Printing (3DP™) RF-Filters, S-E-101-99, American Ceramics Society, Indianapolis, 1999.
- 4) R.K. Holman, et al., "Binder and Binder-Slurry Inter-

action in 3-Dimensional Printing (3DP™) of Dielectric Filters," S-E-099-99, *ibid.*, 1999.

- 5) S.A. Uhland, et al., "Dielectric Ceramic Components Using 3-Dimensional Printing (3DP™)," S-E-100-99, *ibid.*, 1999.
- 6) 1161-94, ASTM Designation : C, Standard Test Method for Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature, 1994.
- 7) 例えば理化学辞典第4版, p.1142, 1987.
- 8) A. Eliassi, H. Modarress and G. Mansoori, "Measurement of Activity of Water in Aqueous Poly Ethylene Glycol Solutions (Effect of Excess Volume on the Flory-Huggins χ -Parameter)", *J. Chem. Eng. Data*, 44, pp. 52-55, (1999).
- 9) 例えば理化学辞典第4版, p.754, 1987.
- 10) 例えば W. J. Moore, Chapter 7 (Solution) in *Physical Chemistry*, 4th Edition, Prentice-Hall, Inc., 1972.