

MEXによるセラミックス造形技術の普及に向けた研究

植西 寛*
UENISHI Hiroshi

要旨 ペレット溶融積層式 3D プリンタをはじめとする MEX (Material Extrusion) 方式の 3D プリンタは他の造形方式方式と比べ汎用性が高く、樹脂以外にもコンクリート、陶磁器 (粘土)、食品など幅広い材料分野において活用が進みつつある。陶磁器・セラミックス分野においてはアルミナもしくはジルコニアと樹脂を混合した材料が市販されているが、焼結温度は 1550~1600℃と高温である。しかしながら、高温に対応できる炉は限られているため、陶磁器業界への普及を目指すにあたっては、より低温で焼結させるプロセスが求められる。本研究ではアルミナの仮焼体に Si、P 等の無機成分を含浸させた後に焼成することにより、焼結の低温化を試みた結果について報告する。

1 はじめに

MEX (Material Extrusion) 方式とは、FDM 方式という呼称で一般的に認知されている造形方式で、主に熱で溶かした樹脂をノズルから押し出し、積み上げてモデルを造形する。MEX 方式の 3D プリンタは他の造形方式と比べ汎用性が高く、樹脂以外にもコンクリート、陶磁器 (粘土)、食品など幅広い材料分野において活用が進みつつある。陶磁器・セラミックス業界でも様々なタイプの 3D プリンタを活用した試みが始まっており、新しい成形方法としての可能性を調査すべく、令和 4 年度から令和 6 年度までの重点研究の一テーマとして、MEX 方式のペレット溶融積層式 3D プリンタを用いた陶製品の直接成形技術開発に取り組んだ¹⁾。これらの技術の普及を目指すにあたり、技術的に解決すべき課題が明らかになったため、これらの解決に向けた取り組みが求められる。

現在市販されているセラミックス系のペレット式 3D プリンタ材料はアルミナもしくはジルコニアを使用したものであり、焼結温度は 1550~1600℃と高温である。しかしながら、高温に対応できる炉は限られているため、陶磁器業界への普及を目指すにあたっては、より低温で焼結させるプロセスが求められる。

アルミナを低温で焼結させるためには粒子の微細化²⁾や LTCC (低温同時焼成セラミックス) のようにガラス粉末を混合させる方法³⁾が提案されている。しかし、これらの方法は材料そのものの変更が必要であるため、市販材料を用いて 3D プリンタで作製した造形体に適用することは難しい。

そこで、本研究ではアルミナの仮焼体に、Si、P 等の無機成分を含む溶液を含浸させた後に焼成する溶液含浸法⁴⁾を用い、得られた焼成体の結晶構造及び吸水性について調査をおこなった。なお、アルミナ仮焼体については、アルミナ含有ペレットをペレット式 3D プリンタにて造形後、脱脂及び仮焼して作製した。

2 実験概要

2.1 アルミナ仮焼体の作製

アルミナペレット (DA-5200A、第一セラモ株式会社) を $\Phi 4$ mm のノズルをセットしたペレット式 3D プリンタ (GEM550D、エス.ラボ株式会社) から吐出し、棒状の造形体を得た。得られた造形体は電気炉 (FO-310 型、ヤマト科学株式会社) を用いて、図 1 のようなパターンで 500℃まで昇温させ脱脂した。その後、高温用電気炉 (KS-1703、アドバンテック東洋株式会社) を用いて脱脂体を 800℃、1000℃、1200℃、1300℃、1400℃、1500℃の各温度で焼成した。なお、最高温度での保持時間は 1 h とした。

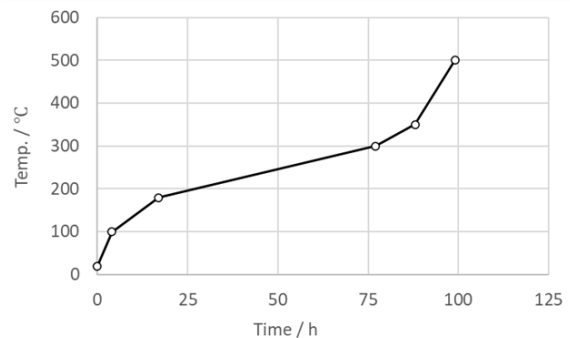


図 1 脱脂条件

作製した焼成体等については、精密万能試験機 (オートグラフ AGX-V、株式会社島津製作所) を用いて試験速度 0.5 mm/min の条件で三点曲げ強度を測定し、JIS A-1539-3 : 2024 に記載の煮沸法で吸水率を測定した。脱脂体については高精度熱膨張計 (DIL402 Expedis select、ネッチ・ジャパン株式会社) を用いて RT~1600℃まで昇温速度 10℃/min、1600℃で 1 h 保持の条件で焼成時の収縮挙動を確認した。

2.2 含浸処理

Si 系含浸剤としてコロイダルシリカと 1 号水ガラスを 50%に希釈したものを用いた。コロイダルシリカに

* セラミック材料係

については濃度及び分散媒の異なる 4 種類、MA-ST-M、ST-CM、ST-50-T（日産化学株式会社）、AS-40（Sigma-Aldrich）を用いた。それぞれの固形分濃度は ST-CM：約 30 %、AS-40：約 40 %、MA-ST-M：約 40 %、ST-50-T：約 50 %であり、分散媒は MA-ST-M がメタノール、それ以外は水である。また、P 系含浸剤としてアシドホス 120M（多木化学株式会社）を 50%に希釈したものを使用した。

含浸処理は図 2 に示すフローで行った。各々の溶液に仮焼体を-0.08 MPa の減圧下で 1 h 浸漬した後、110℃で乾燥した。その後、電気炉で、1000℃で 1 h 仮焼成した。なお、昇温速度は 200℃/h とした。これらの含浸、乾燥、仮焼成のプロセスを 1 回～3 回繰り返した後、高温用電気炉を用いて 1000℃、1200℃、1300℃、1400℃の各温度で本焼成し、試験体を作製した。なお、昇温速度は 200℃/h とし、最高温度での保持時間は 1 h とした。

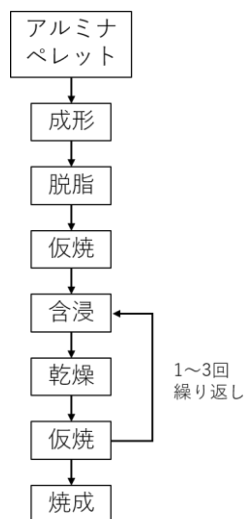


図 2 含浸処理フロー

2.3 試験体の評価

含浸・焼成プロセスによる影響を確認するため、焼成後の試験片を粉碎したものに対し X 線回折装置（Smart Lab SE、株式会社リガク）を用いて分析を行った。また、試験片の吸水率測定は仮焼体と同様に JIS A-1539-3：2024 に記載の煮沸法で実施した。

3 結果と考察

3.1 アルミナ仮焼体の評価

脱脂体の熱膨張収縮曲線を図 3 に示す。設定温度が 1600℃のときのサンプル近傍温度は 1573.5℃であった。室温～1050℃付近までは膨張を続け、1050℃付近から収縮が起こっていることが確認できた。続いて、図 4 に造形体（焼成無し）、脱脂体（500℃）、及び 800℃、1000℃、1200℃、1300℃、1400℃、1500℃の各温度にて焼成した焼成体について、10 本の曲げ強度の平均値

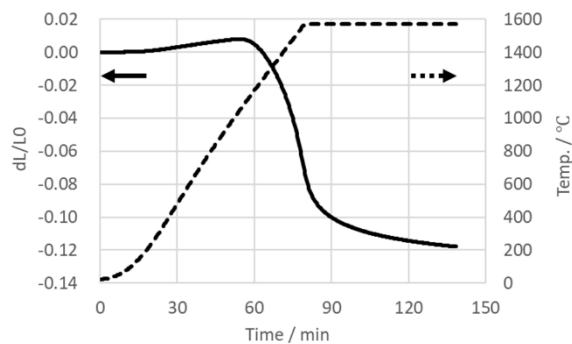


図 3 脱脂体の熱膨張収縮曲線

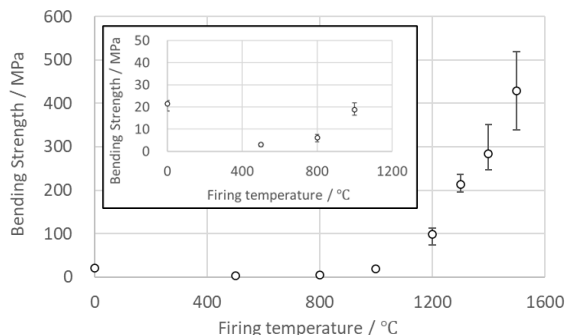


図 4 造形体、脱脂体、焼成体の三点曲げ強度

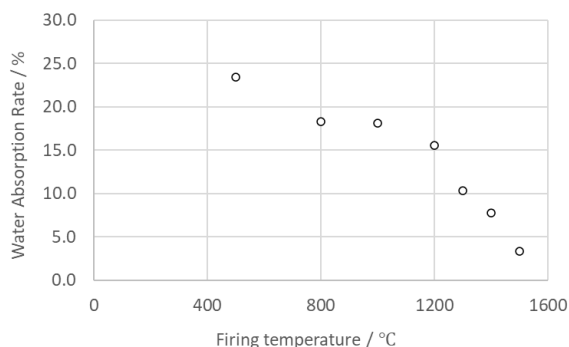


図 5 造形体、脱脂体、焼成体の吸水率

を示す。収縮が進むに連れて曲げ強度が向上し、1000℃以降で急激に強度が上昇していることが確認できた。

図 5 には脱脂体、焼成体の吸水率を測定した結果を示す。収縮が進むにつれ吸水率は低下していることが確認できた。なお、脱脂体については水への浸漬時に亀裂が入るものがあり、1300℃以上では十分な含浸が見込めない可能性があるため、以降の含浸試験については 800℃、1000℃、1200℃にて仮焼成したものを利用した。

3.2 含浸条件及び Si 系含浸剤について

含浸条件を検討するため、Si 系含浸剤について仮焼温度及び焼成温度、含浸回数の違いによる影響を確認した。800℃、1000℃、1200℃で仮焼した後、各々の溶液に対し含浸、乾燥、仮焼成のプロセスを 1 回行った後、1300℃で焼成した試験片を粉碎したものの XRD 測定結果を図 6 に示す。コロイダルシリカを含浸させた

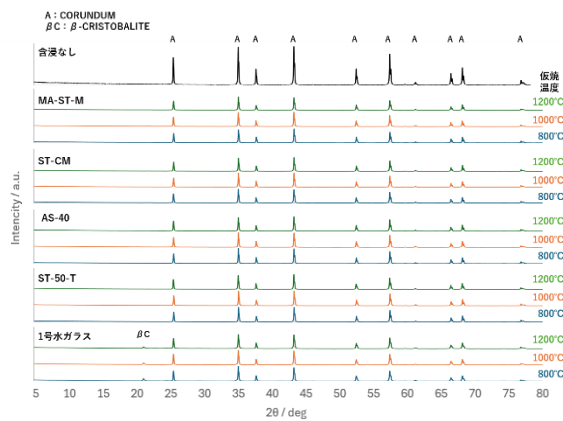


図6 仮焼温度によるXRDパターンの変化

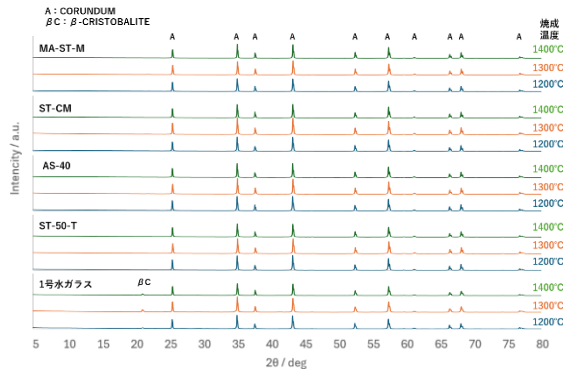


図7 焼成温度によるXRDパターンの変化

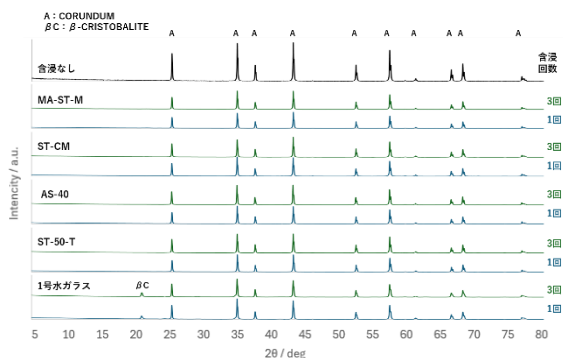


図8 含浸回数によるXRDパターンの変化
(1300°C焼成)

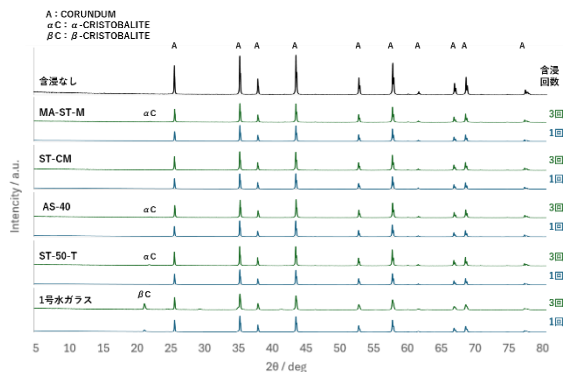


図9 含浸回数によるXRDパターンの変化
(1400°C焼成)

試験片ではコランダム以外のピークは確認できなかったが、水ガラスを含浸させた試験片については、高温型クリストバライトのピークが確認された。この理由としてコロイダルシリカが SiO_2 の分散系でアルミナ表面への付着が優先的であるのに対し、水ガラスはケイ酸ナトリウムの水溶液であるため、含浸処理により内部まで浸透したためと考えられる。なお、仮焼温度の違いによる明確な差は確認できなかったため、以降の含浸試験においては 800°C で仮焼きした試験片を用いることとした。

次に、800°C の仮焼体を各々の溶液に対し含浸、乾燥、仮焼成のプロセスを 1 回行った後、1200°C、1300°C、1400°C でそれぞれ焼成した試験片を粉砕したものの XRD 測定結果を図 7 に示す。図 6 の結果と同様にコロイダルシリカを含浸させた試験片ではコランダムのピーク以外は確認できなかった。水ガラスを含浸させた試験片については、高温型クリストバライトのピークが確認されたが、焼成温度が 1200°C の試験片では僅かなピークしか確認できなかった。

続いて、含浸回数による影響を確認するため、800°C の仮焼体を各々の溶液について含浸、乾燥、仮焼成のプロセスを 1 回及び 3 回おこなった後、1300°C で焼成した試験片を粉砕したものの XRD 測定結果を図 8 に、1400°C で焼成した試験片を粉砕したものの XRD 測定結果を図 9 に示す。コロイダルシリカについては焼成温度が 1300°C では 3 回含浸させてもコランダム以外のピークは確認できなかったが、焼成温度を 1400°C にすると ST-CM 以外のコロイダルシリカでは僅かではあるが低温型クリストバライトのピークが確認された。コロイダルシリカの固形分が少ない ST-CM のみクリストバライトのピークが確認できなかったことから、アルミナ表面への付着はコロイダルシリカの濃度と回数が影響することが分かった。水ガラスについては、含浸回数、焼成温度に関わらず高温型クリストバライトのピークが確認された。なお、コロイダルシリカでは低温型クリストバライトが生成し、水ガラスでは高温型クリストバライトが生成したことについて、いずれも非晶質の SiO_2 を経て生成したと推察できるが、その原因については今回の実験では明らかにはできなかった。

図 10 に Si 系含浸剤を用いて、含浸後 1200°C、1300°C、1400°C で焼成した試験片と含浸処理なしの試験片について吸水率を比較した結果を示す。ここで 1200°C 及び 1400°C 焼成については含浸 1 回、1300°C 焼成については含浸 3 回の結果となっている。水ガラスを含浸させて試験片については、吸水率が大きく低下しており、アルミナ造形体の緻密化に効果が高いことが確認できた。一方でコロイダルシリカについてはいずれも吸水率を低下させる効果は見られなかった。なお、水ガラスを含浸させた試験片については緻密化が進んだが、これはクリストバライトの影響だけでなく、水ガ

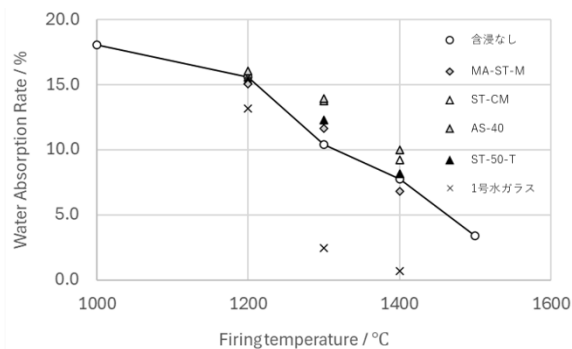


図 10 Si 系含浸処理による吸水率の変化

ラス中の Na 成分も影響している可能性が考えられるため、引き続き検証が必要である。

3.3 P 系含浸剤について

P 系含浸剤として用いたアシドホス 120M は水溶性の酸性リン酸塩である第一リン酸アルミニウムが主成分である。第一リン酸アルミニウムは加熱により、500°C 付近まで段階的に脱水が起こり、1000°C 以上で脱リンが起こる。これらの過程で硬化結合性を発現するとされており、耐火物用のバインダなどに用いられている⁵⁾。

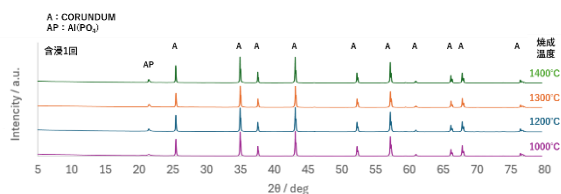


図 11 P 系含浸処理後の XRD 結果 (含浸 1 回)

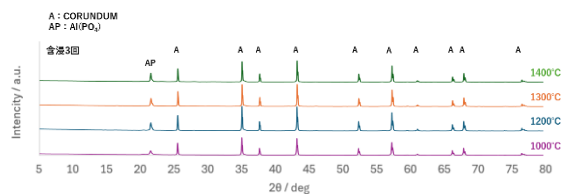


図 12 P 系含浸処理後の XRD 結果 (含浸 3 回)

図 11 にアシドホス 120M を 1 回含浸した後、1000°C、1200°C、1300°C、1400°C でそれぞれ焼成した試験片を粉砕したものの XRD 測定結果を示す。また、図 12 には含浸プロセスを 3 回繰り返した試験片の結果を示す。含浸回数の増加により、リン酸アルミニウムの割合が増加していることが確認できた。また、1200°C 以上の焼成温度ではリン酸アルミニウムの生成量が増加しており、他の結晶相も確認できなかったから、加熱により第一リン酸アルミニウムから脱離した P_2O_5 は基材のアルミナと再反応していると考えられる。

図 13 にアシドホス 120M を用いて、含浸プロセスを 1 回、2 回、3 回繰り返した後、1000°C、1200°C、1300°C、1400°C で焼成した試験片と含浸処理なしの試験片について吸水率を比較した結果を示す。アシドホス 120M の含浸処理により、実験を行った全ての温度帯で

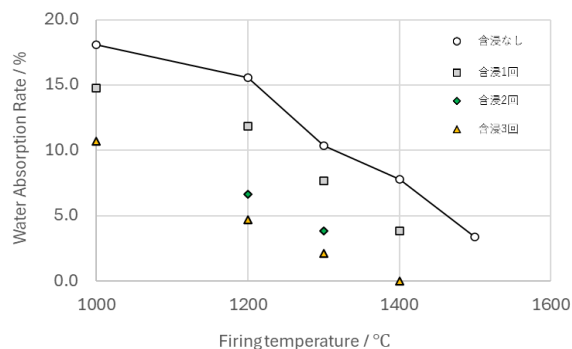


図 13 P 系含浸処理による吸水率の変化

吸水率を大幅に低下させることが確認できた。また、含浸プロセスを 3 回繰り返した後、1400°C で焼成した試験片の吸水率はほぼ 0 % となり、第一リン酸アルミニウムが低温焼結化に有効であることが確認できた。今後、曲げ強度等の他の特性についても調査をおこなう予定である。

4 まとめ

3D プリンタを用いて作製したアルミナ造形体に対して、Si、Na、P といった無機成分を含む溶液を含浸させた後に焼成することで、アルミナの低温焼結化を試みた。今回の結果から以下のような知見を得た。

1. 3D プリンタで作製したアルミナ造形体の低温焼結化に溶液含浸法が適用できることが確認できた。
2. Si 系含浸剤としてはコロイダルシリカよりも水ガラスの方が吸水率の低下割合が大きく、緻密化への寄与が大きかった。
3. 第一リン酸アルミニウムは加熱時に脱離した P_2O_5 が基材のアルミナと再び反応することで、緻密化に寄与していると考えられる。

参考文献

- 1) 植西寛ほか. “3D 技術を活用した陶製品製造技術に関する研究 (第 3 報)”. 滋賀県工業技術総合センター令和 6 年度業務報告. 2025. https://www.shiga-irc.go.jp/application/files/2317/5687/4292/14_3D3.pdf, (参照 2026-03-13).
- 2) 藤原進治ほか. 高純度アルミナの新規開発. 住友化学 2007- I . 2007, p.24-32.
- 3) 西垣進. ハイブリッド IC 用低温焼成基盤とガラス . New Glass 14. 1989, Vol.4, No.2, p.37-49.
- 4) 中務卓哉ほか. 溶液含浸法を用いたアルミナスピンネル複合多孔体の作製. 材料. 2015, Vol.64, No.6, p. 438-441.
- 5) 多木化学株式会社. “りん酸アルミニウムバインダー”. 多木化学株式会社 HP. <https://www.takichem.co.jp/products/chem/functional/pdf/rinalu.pdf>, (参照 2026-03-25).