

高機能樹脂粉末材料の開発

材料技術課 高松 周一、住岡 淳司、石黒 智明 加工技術課 清水 孝晃

1. 緒言

ハイブリダイゼーションシステムは、乾式・高速気流中で粉末表面にメカノケミカル効果を発現させ、複合化、成膜化等の粒子設計を可能とするシステムである¹⁾。

本研究では、このハイブリダイゼーションシステムを応用し、樹脂粉末とグラファイトを複合化、レーザー焼結法、熱プレス法で成形体を得ることで、グラファイトによる導電性の向上効果を検討した。

2. 実験方法

2.1 試料

母粒子には、積層造形用樹脂粉末として上市されているナイロン12（以下、PA12）粉末を使用し、子粒子としてグラファイト（伊藤黒鉛工業株式会社製 EC1500）を使用した。

なお、PA12 粉末の平均粒径は約 50 μ m、グラファイトは約 7 μ m である。

2.2 ハイブリダイゼーション（複合化）処理

複合化処理は、株式会社 奈良機械製作所製ハイブリダイゼーションシステム NHS-1-2L を用い、仕込み量 100g、回転速度 8,000rpm、処理時間 180 秒で行った。

まず、PA12 粉末 100g に対し重量比で 0.5wt% の EC1500 を添加後、攪拌・混合し、装置へ投入し複合化処理を行い、グラファイト被覆 PA12 複合材料を得た。

2.3 複合材料成形

3D プリンティングを想定したレーザー焼結法、および粉末の成形法として代表的な熱プレス法で成形を行った。

レーザー焼結法：ファイバーレーザー高速微細加工機を使用し、出力 18W、スキャン速度 200mm/sec、スキャン間隔 200 μ m、積層厚さ 200 μ m で、窒素雰囲気下、表面をサンドブラストしたアルミ板上でレーザー焼結を行った。

熱プレス法：複合材料約 0.5g を直径 20mm の金型へ投入し、170 $^{\circ}$ C に保たれた熱プレス機で、15MPa の圧力で成形した。

2.4 表面抵抗率測定

各成形品の表面抵抗率は、三菱化学社製ハイレスタ-JUP を用い、所定の電圧を 30 秒間印加し測定した。

2.5 電子染色

成形品中のグラファイト分布状態を確認するために、超薄切片法の技術を応用し、エポキシ樹脂に包埋したレーザー焼結法による成形品を、面出し後、0.5%四酸化ルテ

ニウム水溶液中で、65 $^{\circ}$ C、3 時間染色を行った。

2.6 電子顕微鏡観察

日立製作所製 S-3400N を用い、加速電圧 15kV で観察を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 光学顕微鏡観察

図には示さないが、PA12 粉末は粒径に大きな変化がなく、遊離グラファイト（PA12 粉末を被覆しないグラファイト）は、ほぼ認められなかった。

また、一部、グラファイトで被覆されていないと思われる PA12 粉末も認められたが、一様に被覆されており、複合化処理が正常に行われていることが確認された。

なお、顕微鏡写真から算出されたグラファイト層の厚さは約 2 μ m であった。

2.2 複合材料成形

図 1 に、各成形法による成形品の一例を示す。

レーザー焼結法については、成形品を得るまでスキャン速度、スキャン間隔、積層厚さを変え、成形品が得られる焼結条件を設定した。

その結果、レーザスキャン方向を直行させる方向で積層していったところ、4 層までの積層が可能であった。



図 1 複合材料成形品

(a) レーザ焼結 (b) 熱プレス

これらレーザー焼結品、熱プレス品の表面抵抗率を測定したところ、各々、 $10^8 \Omega/\square$ 、 $10^{14} \Omega/\square$ のオーダーであり、レーザー焼結法において導電性の向上が認められた。

レーザー焼結成形品の導電性向上の要因は、成形品中でグラファイト相が樹脂相に三次元網目状に連結・分散する、ポリマーアロイのそれと類似している「共連続構造」を形成しているためと推察される。他方、熱プレス成形品については、プレス圧力によってグラファイトが樹脂相に均一に分散してしまい、導電性が向上しなかったものと考えている。

レーザー焼結品中のグラファイト分散状態を、厚さ方向断面についてルテニウム (Ru) による電子染色を行い、

SEM 観察/Ru マッピングを行うことで試みた。

Ru が樹脂相 (PA12) を染色、或いは、グラファイト相により多く沈着することで、樹脂相とグラファイト相が判断できることを期待した。

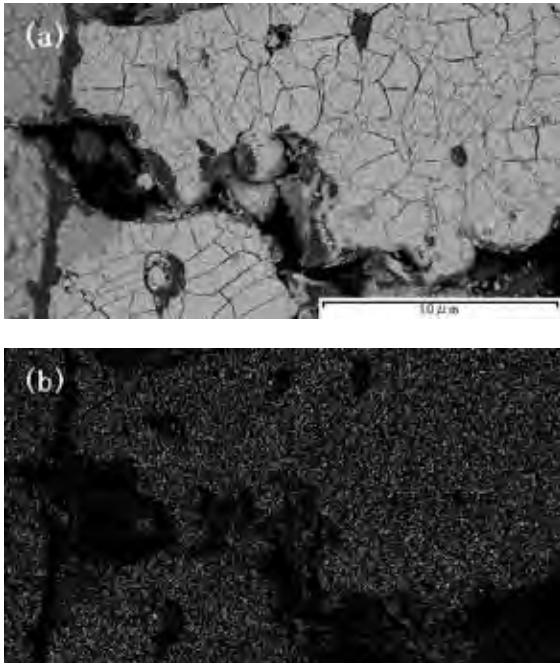


図2 成形体内部の断面観察
(a)SEM 像 (b)Ru マッピング

図2に、Ru 染色を行った積層体断面の SEM 像と Ru マッピング結果を示す。

結果として、Ru 分布状態に大きな相違は観察されず、分布状態の確認はできなかった。その要因として、SEM 像から判断すると、積層品断面に Ru の沈着層が形成されてしまい、樹脂相の染色、或いは、グラファイト相への沈着が行われなかったためと推測される。

4. まとめ

グラファイトを複合化した PA12 複合材料は、0.5wt% と云った少量のグラファイト添加量でも、成形にレーザー焼結法を用いることで、導電性に顕著な向上が認められ、

熱プレス法に対する優位性が確認できた。

しかしながら、グラファイトの分布状態が確認できず、導電性向上の要因解析ができなかった。

今後は、成形品内部での子粒子成分の分布状態を確認するとともに、物性向上の要因解明が重要な課題である。

その問題を解決する手段として、図3に事例として示す粒状金属氧化物複合材料を調製し、レーザー焼結成形品を得ることで、子粒子成分の分布状態が確認できることに期待している。

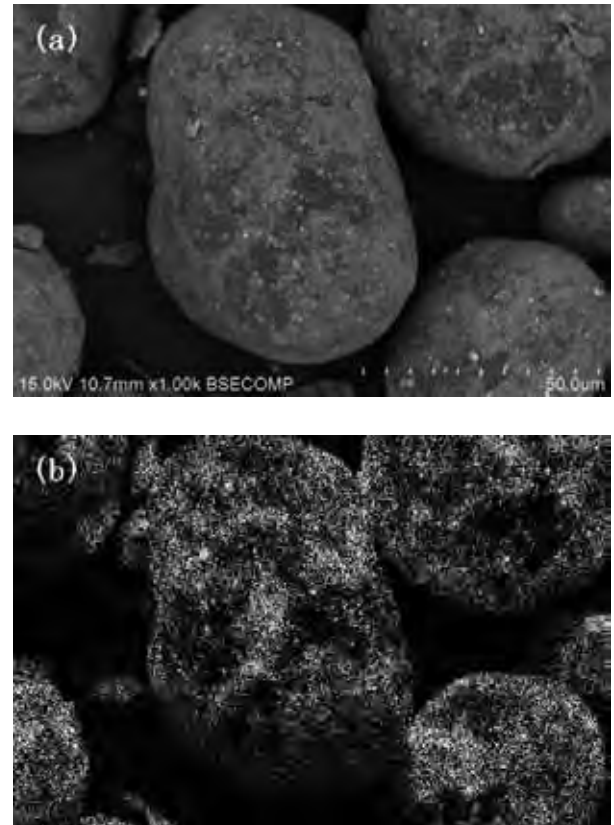


図3 PA12 粉末と Al₂O₃ の複合化事例
(a)反射電子像 (b)Al マッピング

参考文献

1)小野憲次編著：実用表面改質技術総覧、材料技術研究協会、812-817(1993)

キーワード：積層造形、樹脂粉末、複合化、

Development of High-Performance Resin Powder

Shuichi TAKAMATSU, Junji SUMIOKA, Tomoaki ISHIKURO, Takaaki Shimizu

In order to develop the high-performance resin powder, it was carried out the composite processing of graphite and resin powder by hybridization system. As a result, it was obtained resin powder uniformly coated with graphite. Also, laser sintering method was shown to be a molding method suitable for the composite resin powder prepared by hybridization.