

# 能登珪藻土を利用した石膏3Dプリンタ用材料の開発

佐々木直哉\*

石膏3Dプリンタで能登珪藻土製品を直接造形することを目的に、プリンタに必要となる粉末の材料開発を行った。粉末の積層性や粉末とインクとの固着性評価結果が良好な粉末材料の配合割合は、焼成珪藻土が38vol%、石膏材料が29vol%、フュームドシリカ(FS)が9vol%、ポリビニルピロリドン(PVP)が24vol%であった。この配合粉末を使用し石膏3Dプリンタで造形試験を行った結果、造形工程は不具合なく進行し、造形後粉末の中から造形物を破損なく取り出すことができた。造形物は、ウレタンを含浸させることで切出し珪藻土より曲げ強度は約3倍高く、吸放湿量は同程度になることが明らかとなった。また、課題として造形初期段階に積層ムラが発生する場合があった。これは石膏3Dプリンタのインク吐出量が想定より多く粉末を引きずったことが原因と考えられる。

キーワード：3Dプリンタ，石膏，能登珪藻土

## Development of Manufacturing Technology for Noto-diatomaceous Earth Products Using a Gypsum 3D Printer

Naoya SASAKI

In order to directly model Noto-diatomaceous earth products using a gypsum 3D printer, we developed the powder materials necessary for a 3D printer. Powder compounded with 38vol% sintering diatomaceous earth, 29vol% gypsum, 9vol% fumed silica and 24vol% PVP showed an excellent laminating property and sticking tendency with printing ink. Using this powder, 3D products were modeled without any trouble and could be removed without damage after modeling. Modeled products impregnated with urethane resin showed a high bending strength, three times that of quarried diatomaceous earth, and about the same amount of absorption. However there still exists a lack of uniformity in laminating during the initial stage of 3D modeling. We think that the problem occurred because the powder materials were pulled along by an unexpectedly large amount of discharged ink.

Keywords : 3D printer, gypsum, Noto-diatomaceous earth

### 1. 緒 言

近年、能登珪藻土の特長である耐熱性、断熱性、吸水性、吸放湿性を活かした製品が注目を集めている。例えば、従来製品であるコンロや七輪の耐熱性や断熱性を活かしたピザ窯や、左官技術を応用したバスマット、切出し珪藻土を活用した珪藻土ブロックシリーズなどがある。このような中、七尾市と珠洲市の珪藻土関連企業で構成される能登珪藻土研究会では、これまでにない新製品開発や新規用途開拓を目指し、従来技術である切出し成形、プレス成形、シリコン型成形では困難であった自由で複雑なデザインの製品開発が可能となる製造技術として3Dプリンタを活用した新規技術に期待している。

本研究で使用する3Dプリンタは、石膏3Dプリンタに代表されるインクジェット粉末積層法<sup>1)</sup>で造形する装置である。図1に示すようにこの方法は、粉末を0.1mmずつ積層しインクジェットのノズルからインクが吐出された部分だけが固まることにより造形していく方法である。従ってこの方法での粉末の材料開発における課題は、粉末の積層性と、粉末とインクとの固着性となる。これまでインクジェット粉末積層法での材料開発として、有田焼の磁器素地成形に活用した研究事例<sup>2)</sup>や、高融点金属を鋳造できる鋳型の造形に活用し実用化されている事例<sup>3)</sup>などがある。これらの材料は、いずれも無機素材を主成分に構成されていることから、能登珪藻土を利用した製品開発において、インクジェット粉末積層法は製造技術の一つとして有望であると考えられる。

\*化学食品部

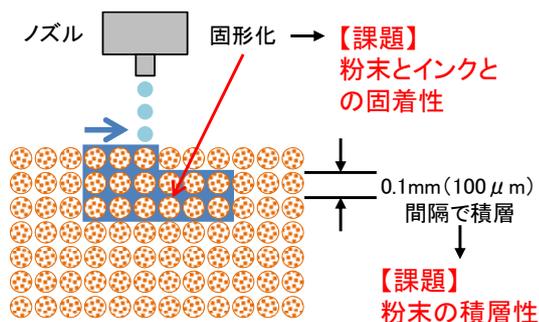


図1 石膏3Dプリンタの造形方法と  
粉末材料開発における課題

そこで本研究では、石膏3Dプリンタで能登珪藻土製品を直接造形することを目的にプリンタで造形可能な粉末の材料開発を行った。

## 2. 実験方法

### 2. 1 予備試験

#### 2. 1. 1 固着性評価

原料粉末には、目開き $500\mu\text{m}$ のフルイを通した珠洲産の珪藻土、壁材に使用されている焼成珪藻土、当場保有の石膏3Dプリンタ(3Dシステムズ社・Project660Pro)用純正石膏粉末(3D石膏粉末)の3種を用いた。表1に示す配合割合で混合した後、バットの上に粉末を平らにならし、その上から1mlのスポイトで石膏3Dプリンタ純正のクリアインクを滴下した。滴下後は、 $25^{\circ}\text{C}$ の恒温槽で10分間静置し、目開き1mmのフルイで固着した球状の固まりとそれ以外の粉末に分離した。球状の固まりの固着性は、手で触り固まり具合の確認を行った。

#### 2. 1. 2 流動性評価

粉末の十分な積層性を得るためには、良好な流動性が必要となる。流動性評価には、固着性試験に使用した原料粉末に加え、表1に示すNo.5の配合割合をベースに3種類の流動性改善剤としてWako製特級のステアリン酸カルシウム(ST-Ca)、ステアリン酸マグネシウム(ST-Mg)及び(株)トクヤマ製のフュームドシリカ(FS)を重量で1~5%添加した配合粉末を用いた。粉末の配合は、樹脂製のボールミルを用い5分間混合した。流動性評価は粉体特性評価装置(ホソカワミクロン(株)・パウダスタPT-X)を使用し、安息角やスパチュラ角など10種類の特性値からCarrの流動性指数<sup>4)</sup>を算出した。

### 2. 2 粉末試料の委託評価

粉末試料は、主原料に焼成珪藻土、副原料に3D石膏粉末やサンエス石膏(株)製の石膏材料、流動性改善剤にFS、接着剤にデンカ(株)製のポリビニルアルコール(PVA)やBASFジャパン(株)製のポリビニルピロリドン(PVP)を用いた。表2および表3に示す配合割合をもとに樹脂製のボールミルで約5分間混合し、配合粉末を試作した。この配合粉末と石膏3Dプリンタ純正のクリアインクを用い、(株)マイクロジェット社へ委託し同社の所有する3Dプリンター材料評価装置(MateriART-3D)で配合粉末の積層性や配合粉末とインクとの固着性の評価を行った。委託評価で固着した試料の微細組織は、デジタルマイクロスコープ((株)キーエンス・VHX-900)で観察した。

### 2. 3 造形試験と物性評価

2.2節の委託評価で良好な結果を得た配合割合で日本ダイヤコム工業(株)所有の混合機を使用して約20kgの配合粉末を試作した。この配合粉末を当場保有の石膏3Dプリンタに投入し造形試験を行った。造形物は粉の中から取り出した後、エアーで表面の粉を取り除き、和信化学工業(株)製のウレタン系硬化剤(以下、ウレタン)に3分間含浸させ、常温で乾燥した。

造形物の曲げ強度は、オートグラフ((株)島津製作所・AG-5kNXplus)を使用し、幅8mm、厚さ6mm、長さ70mmの試験片をスパン60mm、試験速度 $0.5\text{mm}/\text{min}$ の条件で3点曲げ試験を行った。試験は $n=3$ で行い、その平均値を求めた。造形物の熱伝導率は、 $50\text{mm}$ 角で厚さ6mmの試験片を定常法熱伝導率測定装置(アルバック理工(株)・GH-1)で測定し、かさ比重は同じ試験片の重量と体積から算出した。造形物の吸放湿性は、曲げ試験後の試験片を相対湿度84.7%と53.5%に調整した容器の中に静置して24時間周期で重量を測定した。相対湿度は、容器の底に塩飽和溶液として塩化カリウムと硝酸マグネシウムを入れ $23^{\circ}\text{C}$ の恒温槽に静置することで調整した。試料の養生は、相対湿度53.5%で重量が恒量に達するまで行った。造形物の吸水率は、曲げ試験後の試験片を $100^{\circ}\text{C}$ で乾燥後、蒸留水中に浸漬させ24時間後の重量変化から算出した。造形物の微細組織は、電子線マイクロアナライザ(日本電子(株)・JXA-8100)を使用し加速電圧20kVのSEM像とCOMPO像で観察し、造形物の結晶相は卓上型X線回折装置(ブルカー・エイエックスエス(株)・D2PHASER)を使用して同定した。

表1 各原料粉末の配合割合と固着性評価

配合粉末	生珪藻土	焼成珪藻土	3D石膏粉末	固着性
No.1	91	0	9	×
No.2	86	0	14	×
No.3	80	0	20	○
No.4	0	91	9	×
No.5	0	86	14	○
No.6	0	80	20	○

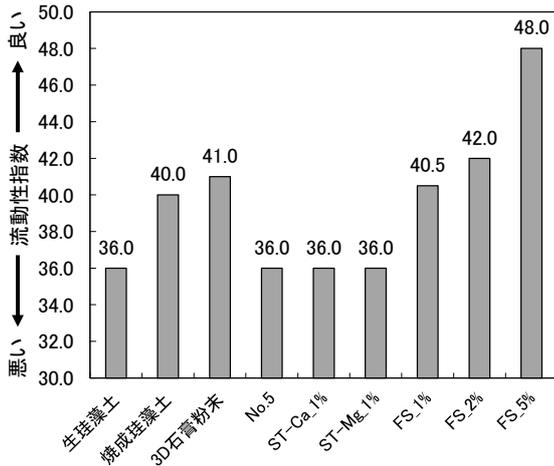


図2 原料粉末と配合粉末の流動性指数

### 3. 結果と考察

#### 3. 1 予備試験

##### 3. 1. 1 固着性評価

表1に示すように配合割合を変えた6種類の配合粉末を試作し固着性評価を行った。良好な固着性を得るには、生珪藻土を配合した粉末は3D石膏粉末が20vol%必要であるのに対し、焼成珪藻土を配合した粉末は14vol%必要であることが明らかになった。これは焼成珪藻土が600℃以上で焼成されているため、生珪藻土より吸水率が少なく3D石膏粉末が固着するのに必要な水分の吸収を阻害しなかったことが要因と考えられる。

##### 3. 1. 2 流動性評価

図2に原料粉末と配合粉末の流動性指数を示す。原料粉末の流動性指数は、生珪藻土より焼成珪藻土の方が高く、焼成珪藻土と3D石膏粉末は同程度であることを表している。流動性指数から分類される流動性の程度<sup>4)</sup>は、焼成珪藻土と3D石膏粉末はあまり良くない(40~59)に、生珪藻土は不良(20~39)にそれぞれ分類され

表2 配合粉末とインクの吐出量による固着性評価

配合粉末(vol%)		インク吐出量(vol%)			
		12.5	25	50	100
No.7	・焼成珪藻土 80 ・3D石膏粉末 13 ・FS 7	—	×	×	×
No.8	・焼成珪藻土 74 ・3D石膏粉末 18 ・FS 7	×	×	○	—
No.9	・焼成珪藻土 67 ・3D石膏粉末 24 ・FS 8	—	×	○	○※
No.10	・焼成珪藻土 45 ・3D石膏粉末 44 ・FS 11	×	○	○	—

※滲む

表3 原料粉末の配合割合

配合粉末	焼成珪藻土	石膏材料	FS	PVA	PVP
No.11	47	36	12	5	
No.14	46	35	11	8	
No.17	43	32	11	14	
No.18	42	32	10		16
No.19	36	39	12		13
No.20	40	30	10		20
No.21	38	29	9		24

るが、流動性指数は両者で大きな差は無かった。また、No.5の配合粉末に流動性改善剤をそれぞれ添加した試料の流動性指数は、ST-MgやST-Caを1mass%添加しても変化はないが、FSを1mass%添加すると高くなっている。さらにFSの添加量を増やすと流動性指数が高くなる傾向が認められた。この結果からNo.5の配合粉末にFSを1mass%添加すると3D石膏粉末と同程度の流動性指数になることが明らかになった。またNo.5の流動性指数が、焼成珪藻土のみより低くなった原因として、樹脂性のポルミルで混合したため粒子同士が擦れ表面状態が変化したことが、流動性に影響を及ぼしたと考えられる。

#### 3. 2 粉末試料の委託評価

予備試験の結果から原料粉末として焼成珪藻土と3D石膏粉末、流動性改善剤としてFSを用いて委託評価を行った。表2に配合粉末とインクの吐出量による固着性評価結果を示す。石膏3Dプリンタのインクの吐出量は、12.5vol%と想定されるためこの吐出量で固着することが望ましい。しかしNo.7からNo.10へと焼成珪藻

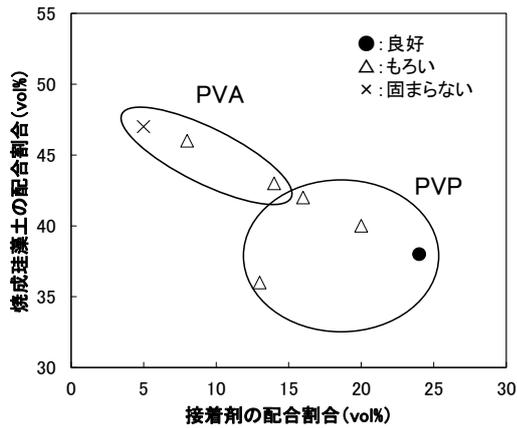


図3 焼成珪藻土と接着剤の配合割合による固着性評価

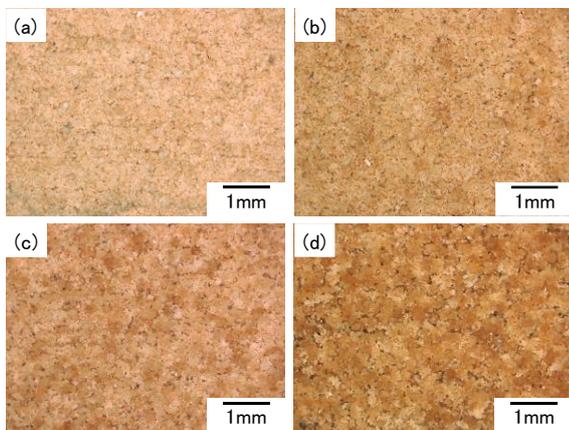


図4 固着した試料の微細組織

(a)No.17, (b)No.18, (c)No.20, (d)No.21

土の配合割合を減らしてもこの吐出量では良好な固着性を得ることができなかつた。一方、インクの吐出量が25vol%、50vol%に増加すると良好な固着性を得ることができた。これらの結果からインクの吐出量が12.5vol%では、吐出されたインクの大部分が焼成珪藻土に吸収されるため、3D石膏粉末が固着するのに必要なインクが不足する状態になると考えられる。ただし、吐出量が100vol%まで増えると造形物に滲みが見られた。

上記の原料粉末では12.5vol%のインクの吐出量で良好な固着性が得られないため、この他に接着剤を加えることにした。接着剤の選定基準は、粒度分布がメジアン径で100 $\mu$ m以下であること、インクに溶けやすいこと、固着性があることとした。予備試験で数種類の接着剤を検討した結果、PVAやPVPに固着性の改善傾

表4 良好な積層性と固着性を得た配合割合

原料粉末	配合割合 (vol%)
焼成珪藻土	38
石膏材料	29
FS	9
PVP	24
合計	100

向が確認された。また、コストの高い3D石膏粉末の代替材料として工業用の石膏材料やセメント材料を検討した。その結果、セメント材料は固化するのに工業用の石膏材料より多くの水を必要とするため、代替材料としては適していないことが確認された。そのため工業用の石膏材料で検討することとした。

これらの結果を踏まえ、表3に示すように原料粉末の構成を変えて配合粉末を作製し委託評価を行った。図3に、インクの吐出量は12.5vol%で、接着剤としてPVAとPVPを使用した場合の焼成珪藻土と接着剤の配合割合による固着性評価結果を示す。結果は、焼成珪藻土の配合割合を減らしPVAの配合割合を増やしても良好な固着性を得ることができなかつた。一方で、PVPではPVAより水に溶けやすいためもろい状態は変わらないが、No.17よりNo.18の配合粉末の方が表面状態が硬く強度の向上が認められた。さらに焼成珪藻土の配合割合を減らし、PVPの配合割合を増やした結果、焼成珪藻土が38vol%でPVPが24vol%の配合割合で良好な固着性を得ることができた。図4に委託評価で固着した試料の微細組織を示す。No.17より強度の向上が認められたNo.18ではPVPにインクが浸透し色が濃くなっており、さらにNo.20、No.21では焼成珪藻土の減少とPVPの増加とともに色が濃くなりPVPにインクが浸透していることが確認された。これらの結果から良好な積層性と固着性を得た配合割合は、表4に示すように焼成珪藻土が38vol%、石膏材料が29vol%、FSが9vol%、PVPが24vol%とすることにした。

### 3.3 造形試験と物性評価

表4に示す配合割合をもとに、約20kgの配合粉末を作製し石膏3Dプリンタで造形試験を行った。その結果、造形工程は不具合なく進行し、造形後粉の中から造形物を破損なく取り出すことができた。取り出した造形

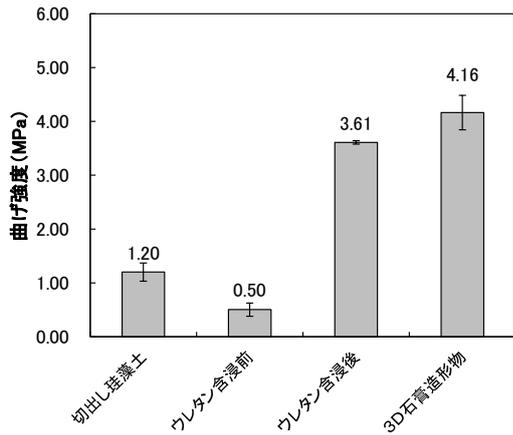


図5 切出し珪藻土と各種造形物の曲げ強度

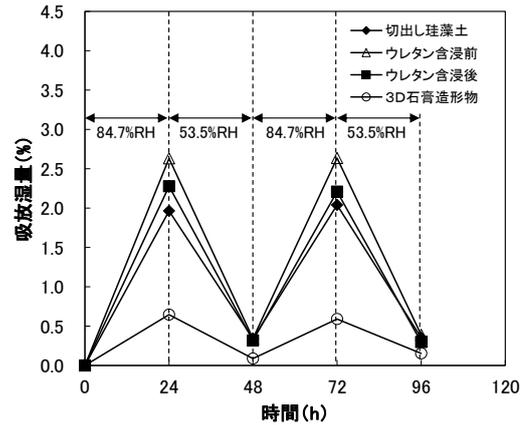


図7 切出し珪藻土と各種造形物の吸放湿性

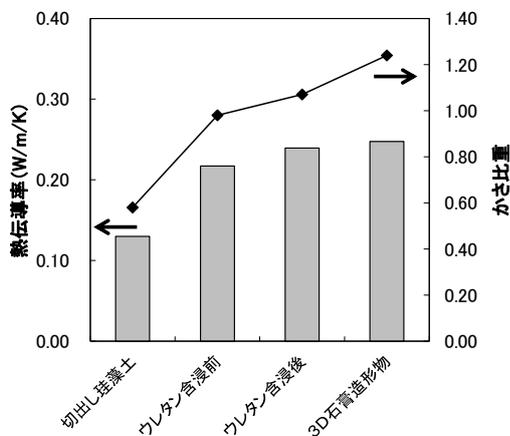


図6 切出し珪藻土と各種造形物の熱伝導率とかさ比重

物は、後処理として硬化剤の含浸が必須であるが、水やアルコール系の硬化剤では造形物が溶けてしまい、唯一ウレタンが造形物を溶かさず硬化させることができた。

図5に切出し珪藻土と各種造形物の曲げ強度を示す。ウレタン含浸前の造形物は切出し珪藻土より曲げ強度が低いですが、ウレタン含浸後は切出し珪藻土の約3倍に曲げ強度が向上している。この曲げ強度は、硬化剤を含浸する前の3D石膏造形物と同程度であり、ハンドリングには十分な強度であると考えられる。

図6に切出し珪藻土と各種造形物の熱伝導率とかさ比重を示す。熱伝導率、かさ比重とも切出し珪藻土より各種造形物の方が高い値を示している。これは、切出し珪藻土のかさ比重が0.58に対して原料粉末に用いた石膏系材料は1.32、3D石膏粉末は1.03とかさ比重が大きく、結晶も緻密であることから石膏の特性が反映されていると考えられる。またウレタン含浸前後では、

熱伝導率、かさ比重とも含浸後が高い値を示している。これは、ウレタン含浸により空隙が埋められたことが要因と考えられる。

図7に切出し珪藻土と各種造形物の吸放湿性を示す。相対湿度が84.7%では湿気を吸着して重量が増え、相対湿度が53.5%では湿気を放出して重量が減っていることを示している。吸放湿量は、ウレタン含浸前の造形物が最も多く、ウレタン含浸後の造形物は切出し珪藻土と同程度であった。いずれの造形物も硬化剤を含浸する前の3D石膏造形物と比較すると良好な吸放湿性を示している。吸放湿量でウレタン含浸前の造形物が最も多かった理由として、接着剤に使用したPVPにも吸放湿性があることが考えられる。

図8にウレタン含浸前後の試料表面の電子顕微鏡写真を示す。ウレタン含浸前後のSEM像では微細組織に違いが確認されなかった。一方、COMPO像ではウレタンを含浸後にコントラストの暗い部分が増加し、粒子同士の小さな空隙を埋めるようにウレタンが含浸していること、ウレタン含浸後も大きさ100 $\mu$ m前後の空隙が存在していることが確認された。

切出し珪藻土とウレタン含浸後の造形物の物性評価をまとめた結果を表5に示す。ウレタン含浸後の造形物は、切出し珪藻土と比べて曲げ強度は約3倍高く、吸放湿量は同程度になることが明らかとなった。熱伝導率は石膏材料を配合しているため切出し珪藻土より高く、耐熱性はPVPを配合しているため200 $^{\circ}$ C以上で黒褐色に変色することが確認された。吸水率は切出し珪藻土の12%程度しかないことが明らかになった。切出し珪藻土より優れている点は、ウレタンを含浸することで表面が硬化し粉が手に付かないこと、水に浸漬

表5 切出し珪藻土とウレタン含浸後の造形物の物性評価

物性	切出し珪藻土	造形物 (ウレタン含浸後)	比較
曲げ強度 (MPa)	1.20	3.61	◎
吸放湿量 (%)	1.7	1.9	○
熱伝導率 (W/m/K)	0.13	0.24	×
耐熱性 (°C)	1000	200	×
吸水率 (%)	111	13.5	×
表面硬化性			○
耐水性			○

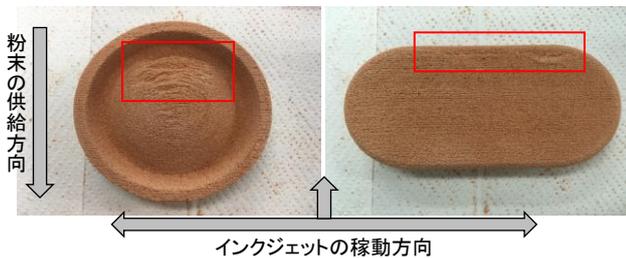


図9 造形初期段階の積層ムラ

しても崩壊しないことが挙げられる。これらの実験結果から石膏3Dプリンタによる造形物は、能登珪藻土の特長をすべて活かすことはできなかったが、試作品の特性に見合った用途で製品開発をしていく必要があることが明らかになった。

### 3. 4 残された課題

図9に造形初期段階の積層ムラを示す。図の枠内が積層ムラであり、粉末の供給方向に対して垂直に発生し粉末を引きずったように観察された。これは、当場の石膏3Dプリンタのインクの吐出量が委託評価で想定していた12.5vol%の吐出量より多いため、粉末を引きずったと考えられる。インクの吐出量を調べるため委託評価でインクの吐出量を変えたNo.21の造形物と当場の石膏3Dプリンタによる造形物のX線回折パターンを図10に示す。2θ = 20.7° のピークは二水石膏(CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O)の最強線である。一般的に石膏3Dプリンタで使用される石膏粉末は半水石膏(CaSO<sub>4</sub> · 0.5H<sub>2</sub>O)であり、造形後インクと反応して二水石膏に変化する。インクの吐出量が12.5vol%ではほとんど二水石膏に変化していないが、吐出量が26vol%では二水石膏に変化していることがわかる。当場の石膏3Dプリンタによる造

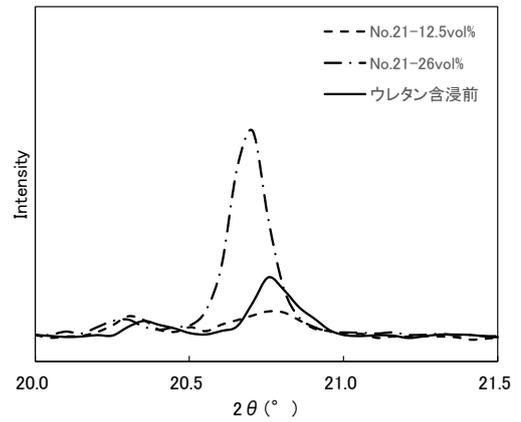


図10 委託評価でインクの吐出量を変えたNo.21とウレタン含浸前の造形物のX線回折パターン

形物では、インクの吐出量が12.5vol%の造形物より二水石膏のピーク強度が高くなっていることからインクの吐出量が12.5vol%より多いことが想定される。ピークの強度比からインクの吐出量を算出すると15.5vol%程度であることが推測された。このことから造形初期段階の積層ムラは、インクの吐出量の影響が大きいと考えられる。

これらの結果から改善方法として、接着剤であるPVPの配合割合をインクの吐出量に適した割合に減らすことや、接着剤の種類を再度検討することが挙げられる。今後も引き続き業界とともに課題解決に向け上記の改善方法を実施していく。

## 4. 結 言

石膏3Dプリンタで能登珪藻土製品を直接造形することを目的に、プリンタに必要な粉末の材料開発を行った結果を以下に示す。

- (1) 委託評価で良好な積層性と固着性を得た配合割合は、焼成珪藻土が38vol%、石膏材料が29vol%、FSが9vol%、PVPが24vol%となった。
- (2) 石膏3Dプリンタで造形試験を行った結果、造形工程は不具合なく進行し、造形後粉の中から造形物を破損なく取り出すことができた。
- (3) 石膏3Dプリンタによる造形物は、切出し珪藻土と比べて曲げ強度が約3倍高く、吸放湿量は同程度になることが明らかとなった。
- (4) 石膏3Dプリンタのインクの吐出量が想定より多かったため、造形初期段階の積層ムラが発生したと

考えられる。

### 謝 辞

本研究を実施するにあたり、能登珪藻土の提供や副原料の選定、配合粉末の混合にご協力頂いた日本ダイヤコム工業(株)の山本氏、および委託評価の結果から副原料の選定にご助言頂いた(株)マイクロジェットの上野氏と工藤氏に感謝します。

### 参考文献

- 1) 山口修一. 産業用3Dプリンターの最新技術・材料・応用事例. シーエムシー出版, 2015, p. 39-48.
- 2) 副島 潔. 粉末積層法による陶磁器成形技術の研究. 佐賀県窯業技術センター研究報告書. 2013, p. 59-60.
- 3) 脩小松鋳型製作所, 東野崇, 石川県. 造形用材料, 機能剤, 造形製品及び製品. 特許第4722988号, 2011-4-15.
- 4) 粉体工学会. 粉体工学便覧. 日刊工業新聞社, 1986, p.150-153.