

次世代R・P用紫外線硬化樹脂の開発と焼失 プロセスのシステム化に関する研究開発*1

小林克次・宮川和博・鮎澤信家・古川進*2・極泉光紀*3・小林克至*3

The Development of the UV Curing Resin and Systematization of the Resin Model Burned Process

Katsuji KOBAYASHI, Kazuhiro MIYAGAWA, Nobuie AYUZAWA, Susumu FURUKAWA*2,
Koki HIIZUMI*3 and Katsushi KOBAYASHI*3

要 約

ワックスモデルへの転写工程が不要で、直接焼成・脱ろうが可能な紫外線硬化樹脂を試作し、これらの樹脂について強度試験と熱分析を行い圧縮強度、熱膨張率などの物性値を求めた。また、従来から使用されている鋳型材についても成分分析・熱膨張率を測定し、鋳型材と試作した樹脂との焼成工程における挙動について検討した。

1. 緒 言

近年、指輪等宝飾品の鋳造工程において、光造形法を用いて樹脂モデルを製作し、ワックス型へ転写し鋳造する方法が普及してきている。

この方法はモデルをワックスに転写し、鋳造する方法であるが、造形物を転写するという工程があるため、転写により寸法精度が低下したり、鋳造後の品質低下などの課題を有している。また、光造形法で製作したモデルを、ロスワックス鋳造法のように、焼成・鋳造を行った場合、多量の焼成残さが発生したり、鋳型材と紫外線硬化樹脂との熱膨張率の差によって、鋳造後に「巣・ピンホール・バリ」を発生させる原因となることが知られている。

そこで、本研究では、従来の硬化樹脂と比較して、焼成時に発生する焼成残さがほとんど生じることなく、かつ、鋳型材に近い熱膨張率を有する紫外線硬化樹脂の開発を行う。また、開発した樹脂の特性を最大限引き出すことが可能な鋳造システムを開発する。

この結果、ワックス転写工程を無くしたことによる寸法精度の向上と、効率的な炉の温度管理によって省エネルギー化を図り、結果的に大幅なコストダウンを実現することが期待できる。

2. 実験方法

2-1 樹脂モデルの物性値測定

共同研究先の㈱メイコーで試作した3種類の紫外線硬化樹脂について、既に市販されている同社製の紫外線硬化樹脂UVM-8001と併せて物性値の比較試験を行った。試験項目として引張試験、曲げ試験、圧縮試験の3種類であり、

それぞれ最大応力、最大歪み、ヤング率を求めた。

2-2 モールド鋳造における焼成プロセスの解析と鋳型材の分析

次年度、鋳型材の開発を行うためのデータベース化を図るため、以下の項目について実験を行った。

(1) 焼成時昇温工程における炉内及び鋳型内の温度分布測定

焼成・脱ろうを行う電気炉(東洋製作所製OPM-60DP)中と炉内の鋳型内部に熱電対を設置し、それぞれの温度の経時変化を測定した。この結果から、電気炉の昇温プログラムと実際の炉中及び鋳型内の温度分布との関係について検討した。

(2) 鋳型材の物性値の分析・測定

汎用的に使用されている16種類の鋳型材試料について分析・測定を行った。鋳型材の成分分析は蛍光X線分析法で、また、結晶形態の分析はX線回折法で行った。使用した蛍光X線分析装置は、セイコーインスツルメント社製SEA-2001である。測定条件は、Mo管球、電圧50kV、電流3～5 μ A、測定時間300秒とした。X線回折分析装置は、リガク社製RINT2000で、Cu管球、電圧40kV、電流40mA、スキャンスピード5°/minの条件で測定した。粒子径、比表面積、密度はそれぞれ高津製作所製レーザー回折式粒度分布測定装置SALD-2000、同比表面積積測定装置ASAP-2400ならびにマイクロメトリックス社製密度計1305を使用した。

(3) 鋳型材の熱膨張率の測定

16種類の鋳型材の熱膨張率は、TAインスツルメンツ

社製熱機械分析装置TMA2940を使用した。測定は、窒素雰囲気中で、昇温速度は20℃/minの条件で行った。

(4) 熱分解時における樹脂の最適分解温度と焼成残さの測定
樹脂の熱膨張率は、TAインスツルメンツ社製熱重量測定装置TG2940を使用した。測定は、大気中で昇温速度は20℃/minの条件で行った。また、100℃と200℃でそれぞれ1時間保持した。これは通常の鋳型材の焼成と同一の条件下で測定するためである。

(5) 高温状態での樹脂モデル分解物の分散・拡散状態の確認
代表的な市販鋳型材3種類を使用し、樹脂モデルを鋳型材内に埋没させたものを焼成炉内で100～500℃まで焼成しつつ、100℃ 間隔で鋳型を取り出し半分に分割し、鋳型材内部に埋没された樹脂モデルが、どのように熱分解し、その結果、生成した物質がどのように鋳型材内を分散・拡散していくか調べた。使用した鋳型材は、石膏系埋没材がクリストバライトF.F.20と樹脂キャスト、無結合型埋没材がオール89であった。

3. 結果及び考察

3-1 試作した樹脂の物性値の測定

表1に測定結果を示す。曲げ強度、圧縮強度は、市販品とほぼ同等の値であったが、引張強度は市販品の60%程度であった。これは焼成残さ率の向上を目的として低分子量のモノマーを配合したためであり、予想通りの結果であった。

表1 紫外線硬化樹脂の引っ張り・曲げ・圧縮試験結果

	引張試験			曲げ試験			圧縮試験		
	最大応力	最大歪み	弾性率	最大応力	最大歪み	弾性率	最大応力	最大歪み	弾性率
	N/mm ²	%	N/mm ²	N/mm ²	%	N/mm ²	N/mm ²	%	N/mm ²
UVM-8001	5.5763	0.6117	888.17	57.486	2.7706	2233.11	84.4697	29.3476	553.07
試作樹脂A	5.2636	0.6889	894.17	32.2416	1.3825	2162.97	99.8716	18.5272	684.09
試作樹脂B	4.3796	0.5056	911.81	23.1712	1.0224	2040.74	105.1010	19.2414	683.15
試作樹脂C	11.0042	0.8296	1402.53	27.7395	0.9639	2738.58	108.5830	20.9155	726.84

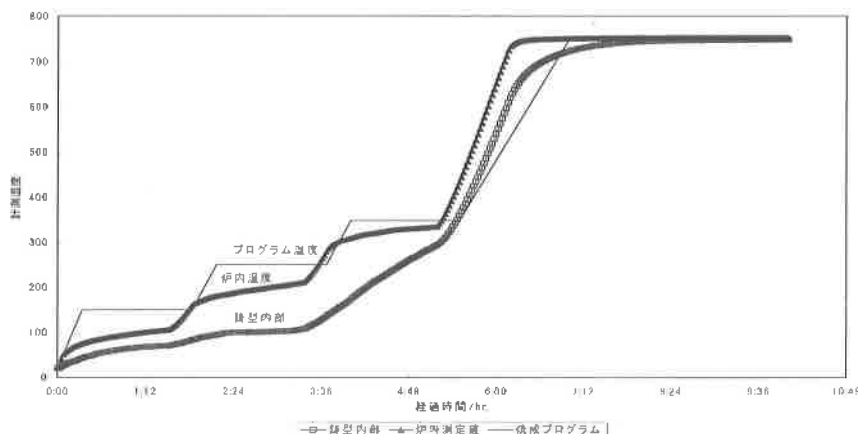


図1 焼成プログラムの昇温温度と焼成炉内部並びに鋳型材内部の温度測定結果

3-2 モールド鋳造における焼成プロセスの解析と鋳型材の分析

(1) 焼成時における昇温工程および炉内温度変化と鋳型内の温度変化の測定

図1に試験結果を示す。焼成/脱ろう時における、埋没モデルの昇温工程に沿った温度変化と焼成炉内及び鋳型内部の温度分布変化の測定を行った結果、100℃～350℃までの間、設定した昇温プログラムに対して炉内や鋳型内部の温度上昇が遅れることが明らかとなった。特に、鋳型内部の昇温が最も遅れるという現象が明らかになった。しかし、350℃を過ぎて高温状態になると焼成炉のプログラム温度よりも炉内温度及び鋳型材内部の方が何れとも温度上昇するという逆転現象を起こすことがわかった。これは、焼成炉に取付けてある温度計の表示温度に問題があると思われる。ただし、高温部でのずれも、一定時間保持すれば、その差がなくなることが実験結果より明らかであるため、この点に注意すれば、鋳型の温度が上がりきらずに鋳造を行うようなことにはならないと考えられる。要するに、使用する炉の特性を熟知し使用することが、鋳造時の欠陥を防止するポイントといえる。

(2) 鋳型材の物性値の分析・測定

表2に鋳型材の成分分析の結果を示す。基本的に、元素組成としては、ケイ素 (Si)、カルシウム (Ca)、硫黄 (S) からなっているものがほとんどであった。また、X線回折分析の結果から、ケイ素は、石英、クリストバライトに

由来し、カルシウムや硫黄は、二水石膏や半水石膏由来のものであることが分かった。大きく分類すると、石英単体、石英・クリストバライト・石膏混合、ならびに石膏単独のものと考えられる。表3に粒度分布、比表面積、密度の測定結果を示す。

(3) 鋳型材の熱膨張率の測定

熱機械分析 (TMA) による鋳型材の熱膨張率測定の結果を図2に示す。一般的には、ほとんどの鋳型材が温度上昇とともに熱膨張するが、熱膨張しないものは、非晶質成分や石膏単体のものであった。石膏単体で構成されている鋳型材は比較的強度がなく、単純なモデルを鋳造するには適しているが、複雑な形状の鋳造には不向きであると考えられる。また、同じ石膏系埋没材でも、ケイ素成分が混合しているものは、

表2 鋳型材組成分析結果

sample NO.	品名	Si	Ca	S	Zr	K	Ti	Sr	Sb	Y	合計	物質名
1	クリストバライト ファインファースト	57.78	27.95	14.26	*	*	*	0.02	*	*	100.00	半水石膏、石英、クリストバライト
2	樹脂キャスト	47.21	32.47	20.07	*	*	*	0.24	*	*	100.00	半水石膏、石英、クリストバライト
3	ジブストーンGH	*	67.33	32.14	*	*	0.41	0.03	0.10	*	100.00	半水石膏
4	ULTRA - VEST	52.06	29.71	18.03	*	*	*	0.20	*	*	100.00	半水石膏、石英、クリストバライト
5	オールI	100.00	*	*	*	*	*	*	*	*	100.00	石英
6	オールS	100.00	*	*	*	*	*	*	*	*	100.00	石英
7	オール3	100.00	*	*	*	*	*	*	*	*	100.00	非晶質
8	オール89	100.00	*	*	*	*	*	*	*	*	100.00	石英
9	EP-7	*	65.96	33.86	*	*	*	0.18	*	*	100.00	二水石膏、半水石膏
10	貴婦人	57.06	25.93	15.82	*	1.18	*	0.01	*	*	100.00	半水石膏、石英、クリストバライト
11	エージワン	62.84	22.05	13.46	*	1.59	*	0.06	*	*	100.00	半水石膏、石英、クリストバライト
12	キャスト	40.41	35.91	21.14	*	2.51	*	0.03	*	*	100.00	半水石膏、石英
13	タイタンベスト-D	64.44	*	*	35.36	*	*	*	*	0.20	100.00	ジルコン、クリストバライト、石英
14	ホワイト30	56.72	25.06	16.32	*	1.89	*	0.02	*	*	100.00	半水石膏、石英、クリストバライト
15	クリストバライトF.F.20	56.47	27.88	15.64	*	*	*	0.02	*	*	100.00	半水石膏、石英、クリストバライト
16	DF ROCK	*	65.53	33.20	*	*	1.03	0.07	0.17	*	100.00	半水石膏

表3 鋳型材の物性値測定結果

sample NO.	品名	粒度分布 (μm)	比表面積 (m ² /g)	真密度 (g/cm ³)
1	クリストバライト ファインファースト	7.93	2.422	2.56
2	樹脂キャスト	15.88	1.477	2.48
3	ジブストーンGH	16.56	1.845	2.75
4	ULTRA - VEST	14.71	1.724	2.53
5	オールI	13.45	1.026	2.64
6	オールS	3.81	5.472	2.65
7	オール3	14.37	1.367	2.25
8	オール89	8.89	2.267	2.65
9	EP-7	18.21	3.513	2.73
10	貴婦人	14.68	2.269	2.52
11	エージワン	15.06	1.521	2.55
12	キャスト	19.59	2.075	2.66
13	タイタンベスト-D	66.95	0.492	2.58
14	ホワイト30	23.18	1.117	2.65
15	クリストバライトF.F.20	7.62	11.742	2.55
16	DF ROCK	13.96	1.9	2.74

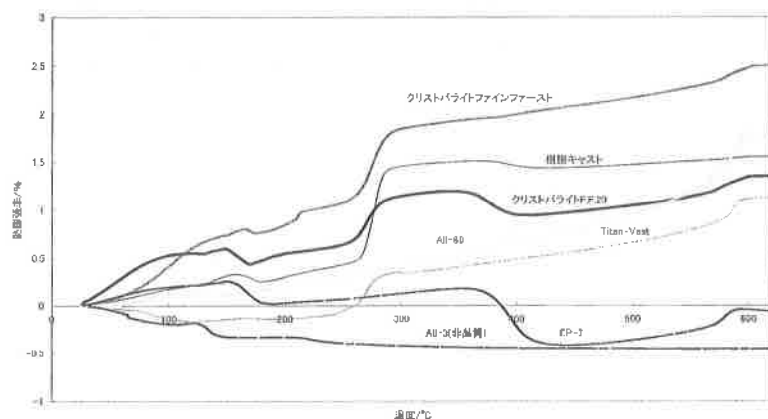


図2 TMAによる各種鋳型材の熱膨張曲線

250℃付近と600℃直前で膨張することがわかった。試作した樹脂の熱膨張率は、0℃～300℃の間で大きく変化するが、この温度域で、特に大きく膨張している石膏系鋳型材との熱膨張率ギャップに大きな差異が発生していることが明らかである。そのため、0～300℃までの間の鋳型材の熱膨張量の改善によって、鋳造仕上がりが大きく改善されるものと推測される。

(4) 熱分解時における樹脂の熱膨張率および最適分解温度と焼成残さの測定

図3、図4に市販樹脂ならびに試作した樹脂の熱重量分析(TG)とTMAの測定結果を示す。市販の樹脂にくらべ、加熱時における質量減少が明らかに低温域に移行している事が明らかになった。焼成残さについては、550℃および750℃における各樹脂の焼成残さ率を図5に示す。550℃では十分に樹脂の焼失が行われていないが、750℃まで昇温するとかなり改善されることが明らかとなった。また、試作した樹脂の

中では、「樹脂C」が良好な熱膨張率及び焼成残さ率を示すことが明らかとなった。

焼成炉内部及び鋳型材内の実際の温度の違いによる影響であると推測される。

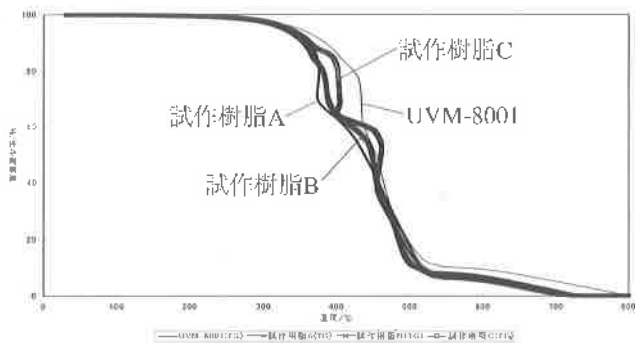


図3 各樹脂のTG分析結果



図6 オール89における樹脂の焼失・拡散過程

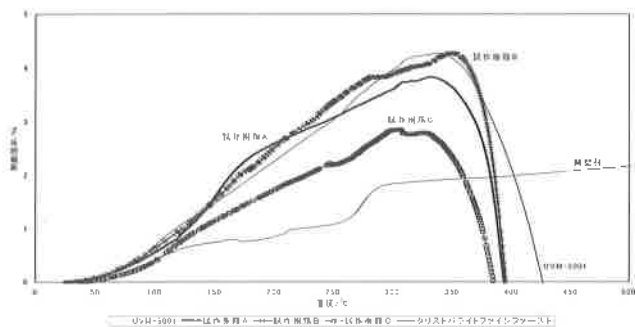


図4 各樹脂のTMA分析結果



図7 樹脂キャストにおける樹脂の焼失・拡散過程

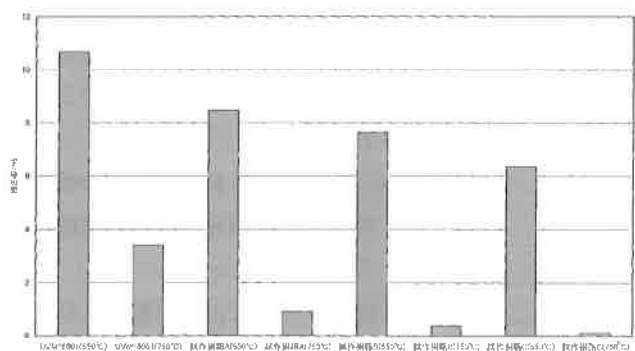


図5 各樹脂の焼成残さ率



図8 クリスタライトF.F.20における樹脂の焼失・拡散過程

(5) 高温状態における樹脂モデル分解物の分散・拡散状態の確認

図6～図8は、3種類の鋳型材内に樹脂モデルを埋没させたものを、それぞれ左から200℃、300℃、400℃、500℃で焼成したものである。まず、焼成炉設定温度100℃で完全に熱溶融し鋳型内部から流失するはずの鋳造用パラフィン材料が鋳型内部に拡散して行くことが判明した。しかも、設定温度200℃においても鋳造用パラフィン材料がそのまま残っていることが判明した。これは、前述の設定温度と

4. 結言

以上の結果から、以下のことが明らかになった。すなわち、試作した紫外線硬化樹脂の物性値は、ほぼ従来のそれに近い値であった。特に、鋳造時に問題となる焼成残さは、従来品に比べて大きく改善することができた。また、鋳型

材の詳細な分析と埋没樹脂の熱分解メカニズムの解析結果から、100℃～300℃の温度範囲内で、樹脂の熱膨張量をいかに低減し、あるいは鋳型材のそれをいかに増大するかがポイントである。したがって、焼成工程は焼失する樹脂モデルの物理的特徴を加味した一つの総合システムとして捉えることが重要である。

今後は、今回試作した樹脂のさらなる改良を図るとともに、試作樹脂に最適な鋳型材の開発と焼失プロセスのシステム化について研究開発を実施する。

本研究は、中小企業総合事業団の平成13年度課題対応新技術研究開発事業の成果の一部である。