

《様式B》

研究テーマ「窯業イノベーションのための原料粉末集積化デバイスの開発」

研究責任者 豊橋技術科学大学

官職又は役職 教授

氏名 武藤浩行 メールアドレス muto@ee.tut.ac.jp

共同研究者 所属機関名 岐阜県セラミックス研究所

官職又は役職 研究員

氏名 尾畑成造

(令和2年度募集) 第33回 助成研究 完了報告書

1. 実施内容および成果ならびに今後予想される効果の概要

セラミック部材の製造には原料粉末を、混ぜて（混合）、固めて（成形）、焼く（焼結）という極めてシンプルな粉末冶金プロセスが用いられる。例えば、複合材料を作製する場合、ナノサイズの添加物と母材粒子を予め混合することになるが、混合が不十分な場合、得られる焼結体の微構造は不均一になる。本研究では、添加粒子とマトリックス粒子表面の電荷を任意に調整する手法を駆使して、これらを静電引力により吸着させることで集積化（複合化）する技術を確認し、各種の微構造制御に関する検討をおこなった。その結果、添加物の分散度を劇的に改善し高特性な複合材料を容易に作製することができた。このように原料粉末をあらかじめ集積化するだけで、古典的な粉末冶金に用いられるノウハウや設備をそのまま活用しつつ、あらたな投資を行うことなく、高性能なセラミックス製品を創製することが可能となる。

期間前半では、複合粒子を、精密に、かつ安価に量産するための手法を検討した。Y字型の流路デバイスを用いて、正・負に調製した母材、添加粒子を連続的に合流させながら複合化する実験を行ったところ、最適な条件で均一に添加物が吸着した複合粒子を量産できることが示された。実施期間後半では、さらにY字型の流路デバイスの形状の最適化、及び、合流の際の流速、サスペンション体積分率などの精密制御により、吸着量の制御が可能であることが示された。さらに、複合化に加えて、顆粒化に関する検討も実施し真球状の複合顆粒を作製するためのデバイスを提案することができた。これらの複合粒子、複合顆粒を用いることで従来の粉末冶金法では作製することができない種々の微構造を有したセラミック部材を創製することが可能となり活用範囲を拡大させることに貢献することができると期待される。一例として、3D積層造形（3Dプリンタ）、エアロゾルデポジション（AD法）に適用し新規な組織を有したセラミック部材をデザインすることができることから、セラミックスメーカーと協働して新たな材料プロセス技術として実用化できると期待している。

2. 実施内容および成果の説明

・複合化の原理

複合材料を作製する場合、マトリックス粉末と添加物を機械的に混合する必要があるが、従来の機械混合では均一な混合状態を得ることが困難な場合がある。そこで申請者等はあらかじめサイズの大きなマトリックス粉末にサイズの小さい添加物を吸着させた複合粒子を作製しこれを出発原料として粉末の機械混合を必要としない新たなセラミックス製造プロセスを提案している。複合化の手法として開発した静電吸着複合法は、近年、ナノ薄膜積層技術として普及

しつつある交互積層法（Layer-by-Layer : LbL）を基本としている。静電引力を利用して原料粒子表面に高分子電解質を交互に吸着させることで電荷を調整する。一例として、正の電荷を持つ原料粒子の表面電荷を2回調整する場合に、まず原料粒子をポリアニオン溶液に浸漬させることでポリアニオンが粒子表面に吸着し、粒子表面は負の電荷を帯びる。次に、この粒子をポリカチオン溶液に浸漬させることでポリアニオンの上にポリカチオンが積層するため、粒子は再び正の電荷を帯び

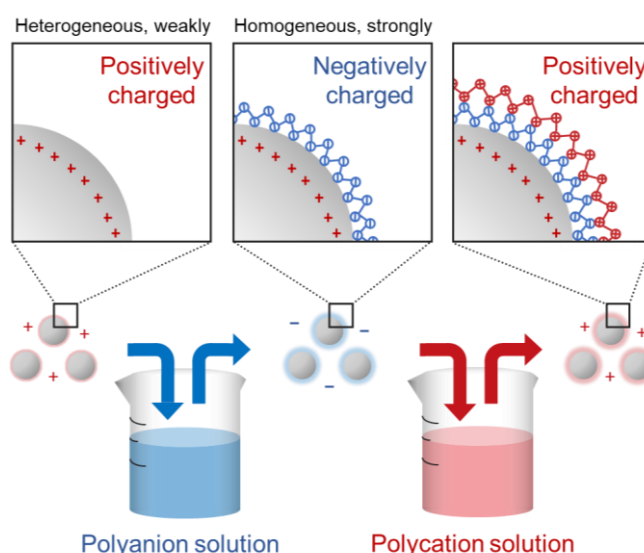


図1 交互積層法による表面電荷の調整

ることとなる（図1）。このように高分子電解質を複数回吸着させることで、均質で安定した表面電荷を有する粒子が得られる。高分子電解質の吸着処理により粒子表面電荷を自在に制御することで、複合粒子を作製することができる（静電吸着複合法）。一例として、二種類の粒径の異なる粒子を用いた場合について説明する。原料粒子を水分散した際に、表面の化学的状態に応じて固有の電荷を生じること

は知られている。表面電荷の値は、ゼータ電位を測定することにより確認ができる。例えば、マトリックス粒子、ナノ添加粒子両者が同じ表面電荷を有する場合、互いは吸着することなく反発してしまう。そこで、どちらかの粒子表面を正電荷に調整する必要がある。図2に示すように、負に帯電しているナノ添加粒子を正の表面電荷に逆転させるために

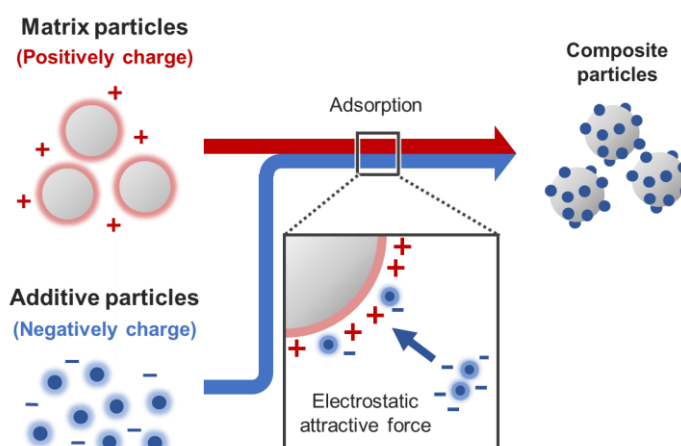


図2 静電相互作用を用いた複合化の模式図

加粒子のサスペンションをビーカー内で混合した際に得られた複合粒子の一例を図4に示す。多量のマトリックス粒子と添加粒子を同時に混合することで図4のような不均一な複合粒子となってしまう。この理由は、混合する際に、先に投入されたマトリックス粒子表面に添加粒子が選択的に静電吸着してしまうことが原因であり、短時間で均一

な混合を行う必要があることを意味している。被覆率を厳密に制御した複合粒子を作製するためには、複合化の際の混合を効果的に行う必要がある。そこで、本研究では、複合粒子の均一性を確保するための新たな混合デバイスの開発に取り組んだ。

二種類のサスペンションを Y 字型のフローリアクター内に取り込み、連続的に少量のサスペンションを均一に混合しながら複合化する手法を検討した。基本的な混合プロセスを従来のタンク型との比較として図 5 に示す。前述したように大容量のタンクを用いた混合では不均一な複合粒子となってしまうが、フローリアクターによる混合を行うことで均質化が達成されると考えられる。フローリアクターは市販で各種入手することができるが、その多くは、化学反応のためのデバイスであり、サスペンションへの適用が想定されていない。事実、市販のマイクロリアクターで混合実験を行ったところ、強度不足による破壊、または、目詰まりのため適用できないと判断しサスペンション用に独自開発することとした。基本的な方針として、目詰まりを防ぐため、また、処理量を多くするために流路径は比較的太く、幾何形状がシンプルなものをご提案することとした。基礎検討として流体種ミューレーション (数値流体力学、CFD : Computational Fluid Dynamics) を用いて単純な形状の流路形状における攪拌効率の検討を行った。図 6 にモデル流路の概略と計算結果を示す。図 6(a) は、標準的な Y 字型流路、(b) は、出口に向かって流路径が細くなる

テーパを施した流路の二つを比較した。上端二箇所からの入り口から、赤と青の流体を流し、合流した後、出口から流出する際の混合度を比較した結果であり、図に示すように(b)のテーパを施した流路の方が両者が良く混合 (緑色での表示が混合度 0.5) していることがわかり、先端形状にテーパ型を用いることで攪拌効率が良くなっていることが考えられる。実際に、ストレート流路とテーパ状流

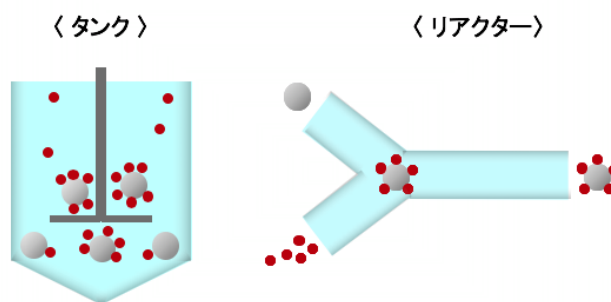


図 5 タンク型とフローリアクター型の混合

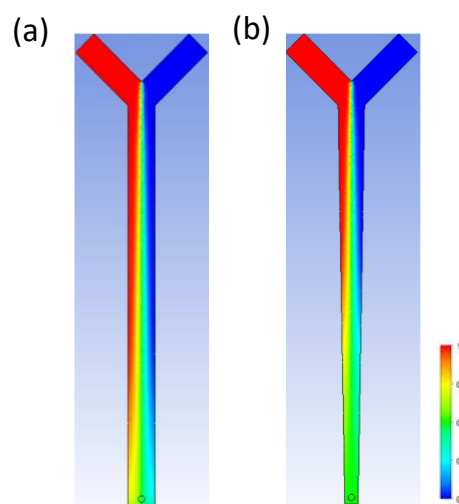


図 6 数値シミュレーションによる混合効率の比較; (a) ストレート型、(b) テーパ型

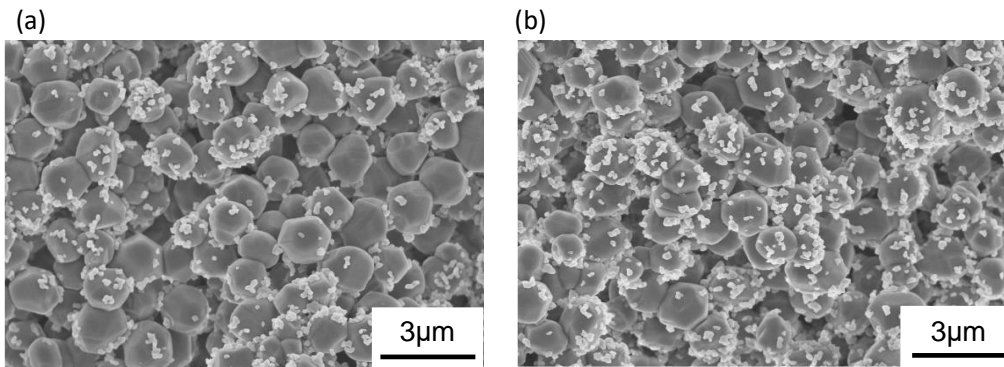


図 7 (a) ストレート型、(b) テーパー型混合流路により得られた複合粒子の比較

路で混合した複合粒子の SEM 像を図 7(a)、(b)にそれぞれ示す。両者を比較すると、ストレート流路よりテーパー状流路で作製したものの方が、流体解析が示したように攪拌効率が良いことを反映して添加粒子が均一に吸着していることがわかる。しかしながら、均質性は向上したものの、目標とした被覆率は達成することができておらず、さらなる改善が必要であることがわかった。

そこで、テーパー型流路において攪拌の効果が十分ではないことを考えて流路中に新たな幾何形状として、ホール状の空洞を備えた流路形状について検討した。一例として、直径 10 mm のホールを設けた流路について流体シミュレーションを行った。縦方向の速度分布、ベクトル分布を図 8 (a)、(b)にそれぞれ示す。縦方向の速度分布をみると、ホール内部で流体が通り抜けるだけではなく、ホール内部で液体が一部再循環していることがわかり、その再循環、つまり渦の発生によって混合状態は良くなることが期待される。また、(b)のベクトル図からも速度分布で示した流れと同様の流れがわかることから攪拌効率の向上が期待

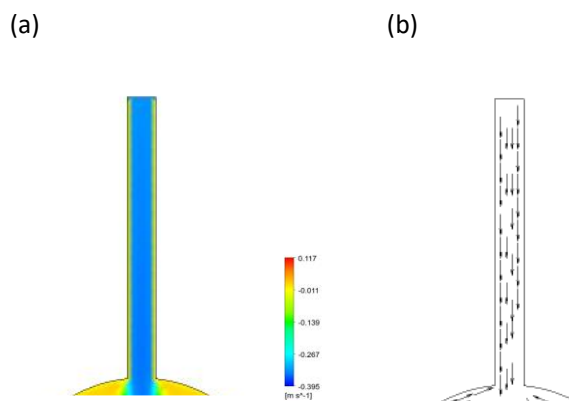


図 8 ホール型混合流路の速度分布と速度ベクトル

できる。そこで、流路中に直径 10 mm のホールを直列に 3 つ連結した流路を用いて複合化試験を行ったところ、図 6(b)のテーパー型よりも、均質、かつ吸着量の改善も達成することができたことから、提案した形状は有用であると結論できた。さらなる詳細なシミュレーションと実験を繰り返すことで、入口部のストレート流路とホール径との最適な比率を見出すことができた。これらの結果を踏まえ、さらなる効率化のために、図 9 に示すような、テーパー型とホール型を交互に直接に連結させた混合デバイスを開発することに成功した。最適化された形状の混合デバイスを用いて得られた複合粒子の SEM 写真を、タンク混合で得られた場合と比較して、

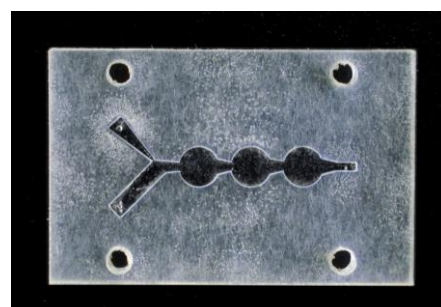


図 9 テーパー+ホール型混合デバイスの外観

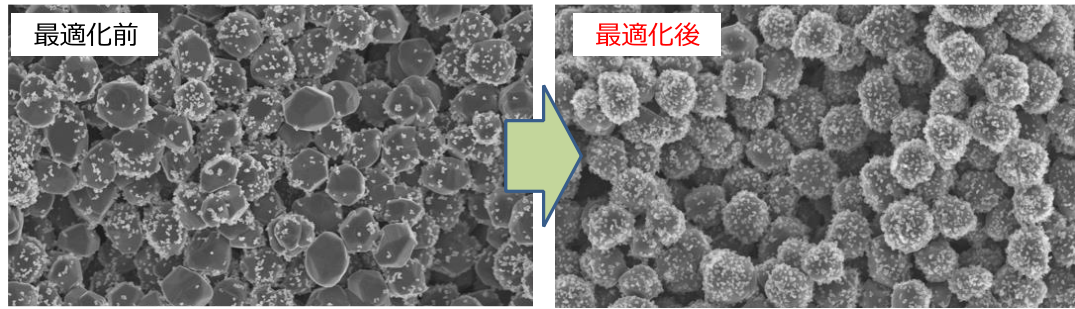


図 10 最適化された混合デバイスを用いて作製された複合粒子

図 10 に示す。明らかに、最適化後は、添加粒子が均一に吸着している様子が確認でき、本申請で提案した混合デバイスの有効性を示している。また、二箇所の流入口から供給する電荷調整済みのマトリックス、添加粒子それぞれのサスペンション濃度、流入速度を調整することで、任意の被覆率の複合粒子を自由に調整することができることも示された。開発したデバイスを用いれば、先に指摘したような、添加物の吸着均一性はもとより、吸着量の制御も精密に制御することができることが示された。