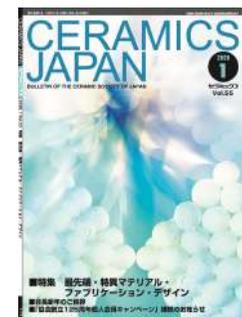
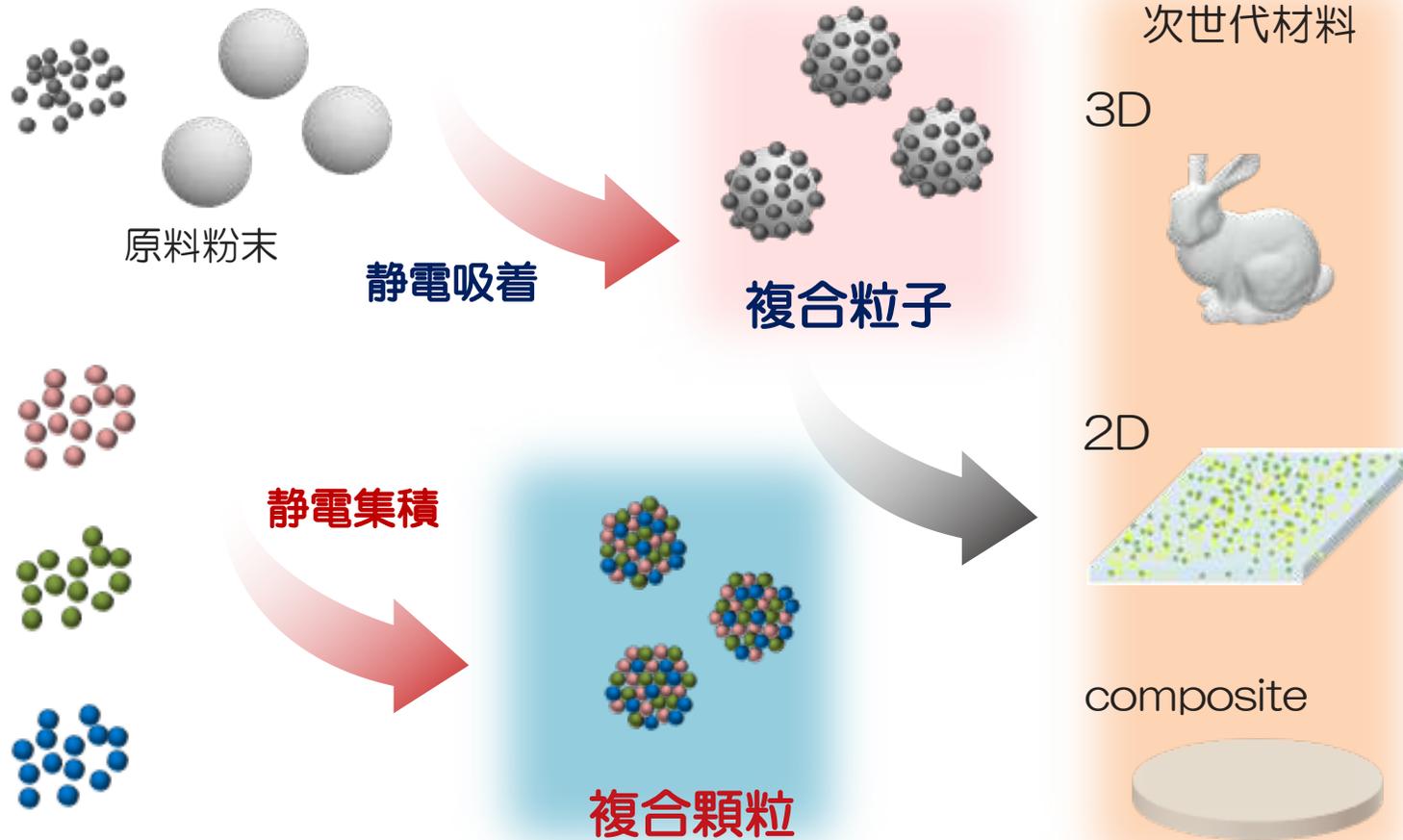


原料粉末の精密集積化による セラミックス複合材料のマルチスケール組織デザイン



(豊橋技科大) 武藤浩行
E-mail muto.hiroyuki.ds@tut.jp

セラミックス粉末の集積技術を核とした材料創製

概要：

セラミック材料の作製には古くから、粉末冶金法が多用されています。粉末を成形し、焼結して固化させる極めてシンプルな手法ですが、その歴史は長く、膨大な研究成果の蓄積により、安価、かつ高品質な多くの優れた製品が生まれています。しかしながら、その基本には、粉末の取り扱いに関して多くのノウハウが含まれており、極めて経験的なモノづくり手法であるとも言えます。本講演では、特殊な装置を用いることなく、原料粉末を高度に集積化する技術を新たに開発し、これらの集積粉末を用いることで、既存の粉末冶金法をさらに深化させるための手法を提案します。

今後の展望：

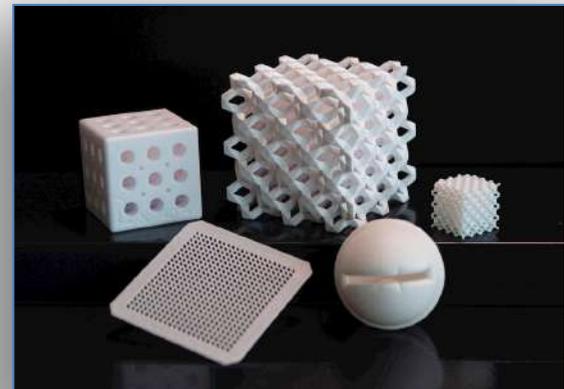
当該手法を用いることで、これまで単純に粉末を混合して作製していた複合材料において単純な分散構造だけでなく、ナノ領域からマクロ領域までのマルチスケールで組織制御した新たなセラミックス素材を開発することが可能となります。既存の粉末冶金法では創製することのできない新たな材料開発を目指して、材料分野の発展に貢献したいと思っています。

(豊橋技科大) 武藤浩行

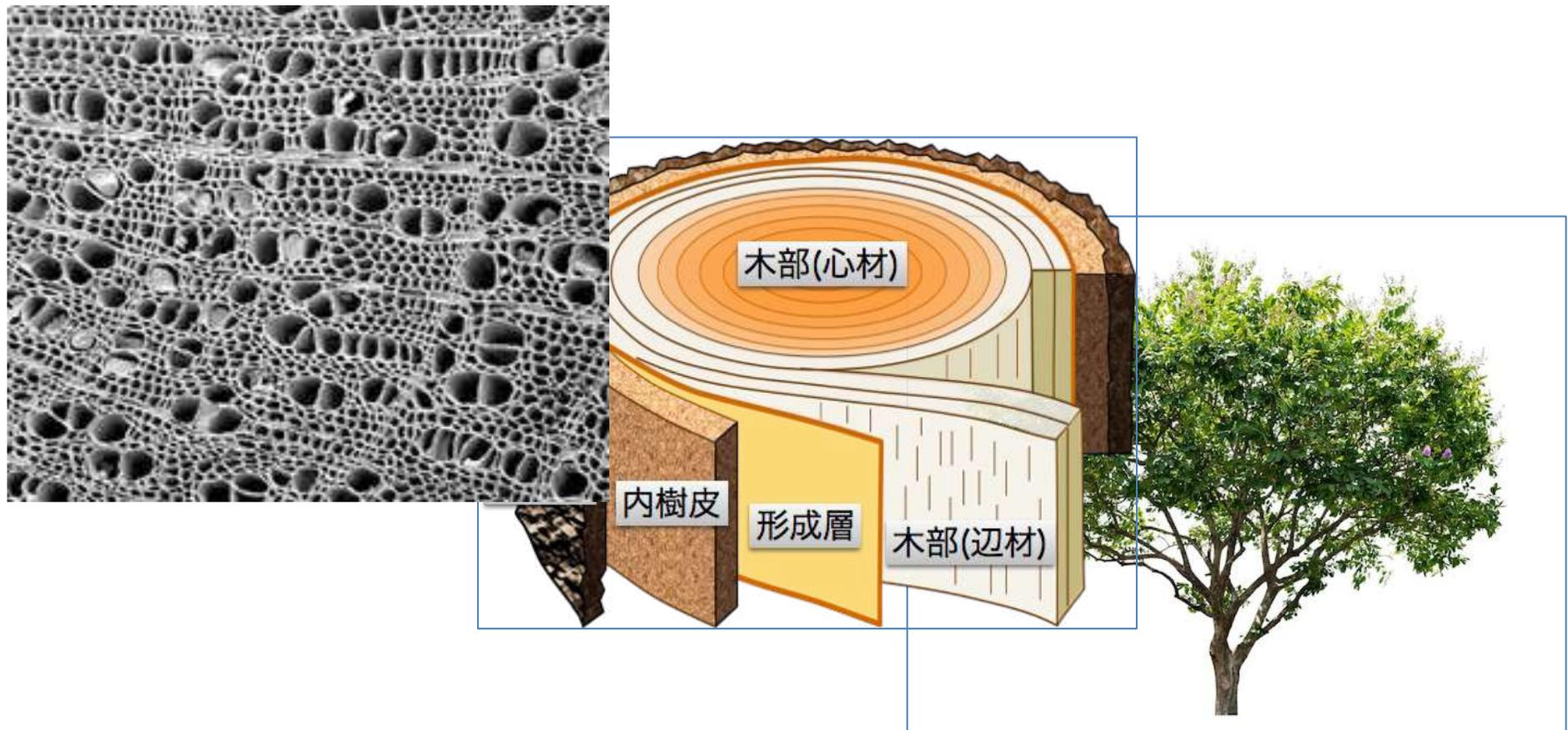
E-mail muto.Hiroyuki.ds@tut.jp

材料特性向上を 目指した**組織**、**構造**、**形状**制御

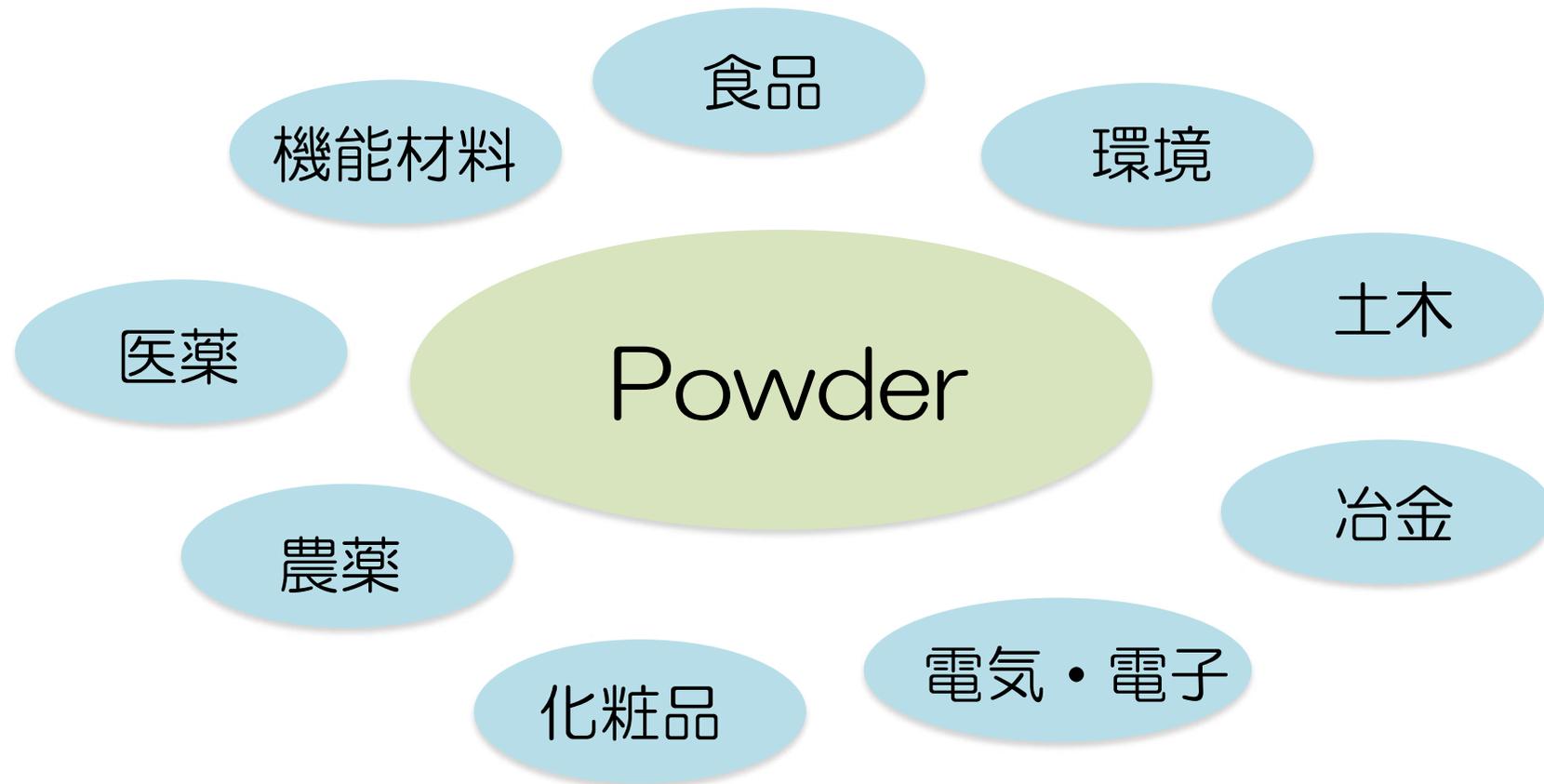
- 粉末冶金法によるモノづくり
Powder Metallurgy 2.0 ?
- 「組織」と「構造」と「形状」
- 粉末設計
- 先端製造技術
「組織」と「構造」の制御
3D積層造形・AD法



材料特性向上を 目指した**組織**、**構造**、**形状**制御



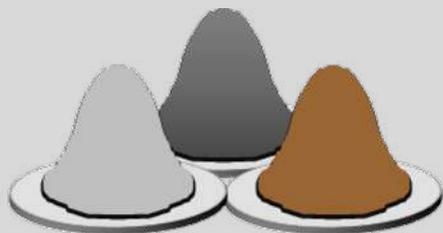
「粉末」を取り扱う産業分野



解砕、破碎、粗砕、粉碎、微粉碎、ふるい分け、整粒、乾式分級、湿式分級、乾燥、固液分離、ろ過、脱水、濃縮、滅菌、殺菌、混合、攪拌、分散、混練、捏和、造粒、成形、打錠、焼成、貯留、架橋対策、供給、排出、集じん、空気輸送、機械式輸送、定量供給、充填、計量、開袋、包装、異物除去、表面改質、コーティング、溶解

粉末冶金法

粉末
(金属、セラミックス etc.)

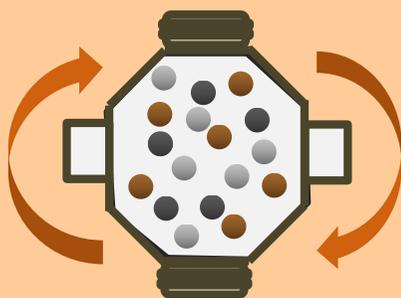


粉末冶金

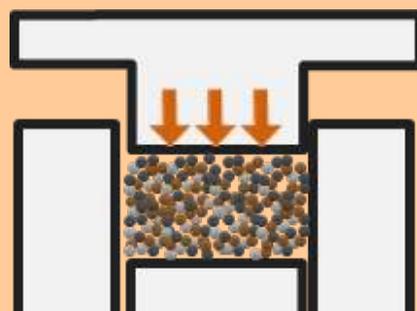
金属、セラミックス製品



→ 更なる高性能化



混合



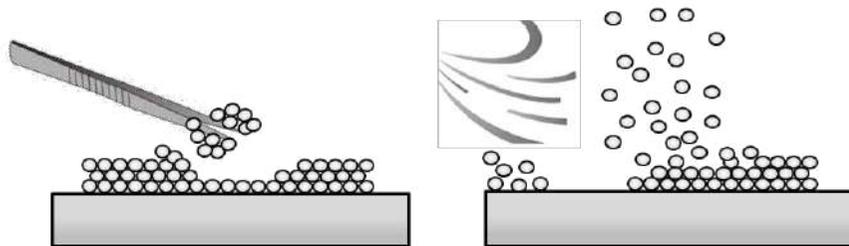
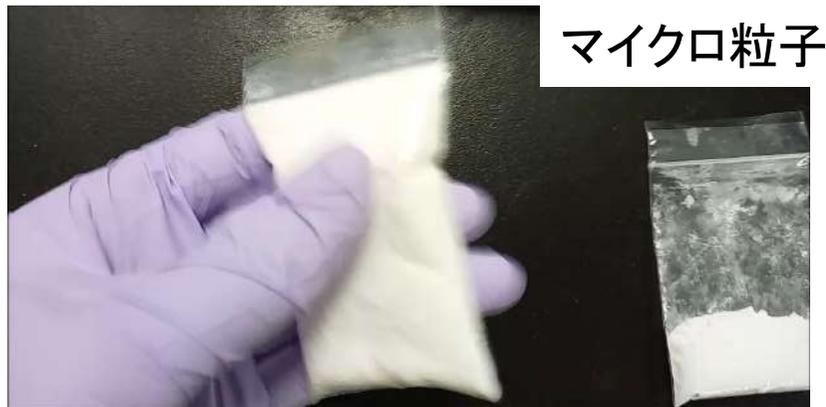
成形



焼成

「粉末」のサイズによる問題点

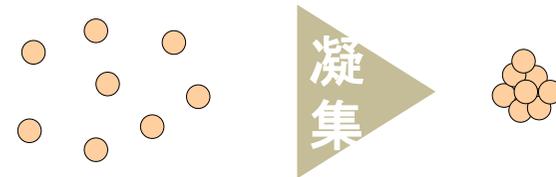
① ハンドリング性が悪い



操作性 ×

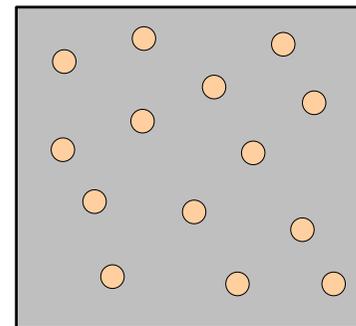
飛散する

② 凝集し易い

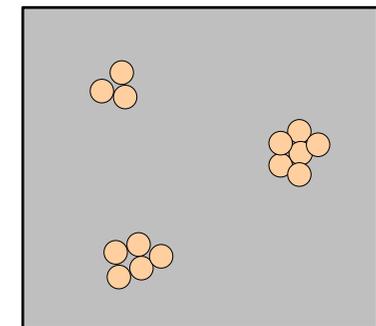


van der Waals力
(凝集の原因) $\propto \frac{1}{\text{粒径}}$

〈理想〉

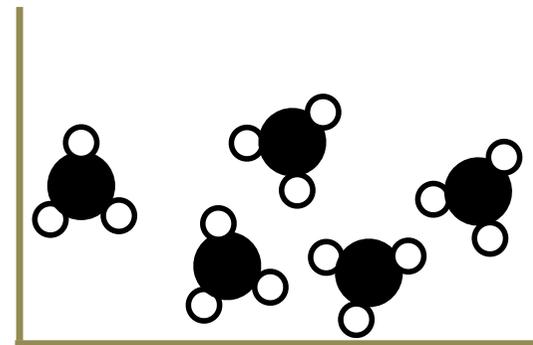
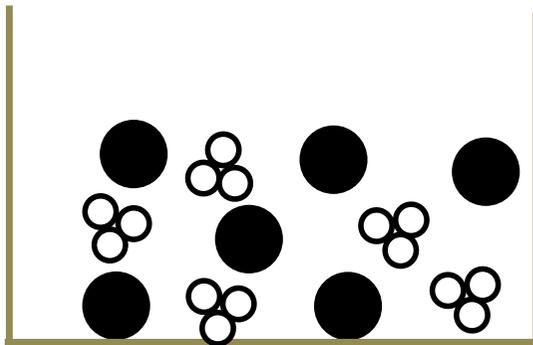


〈現実〉

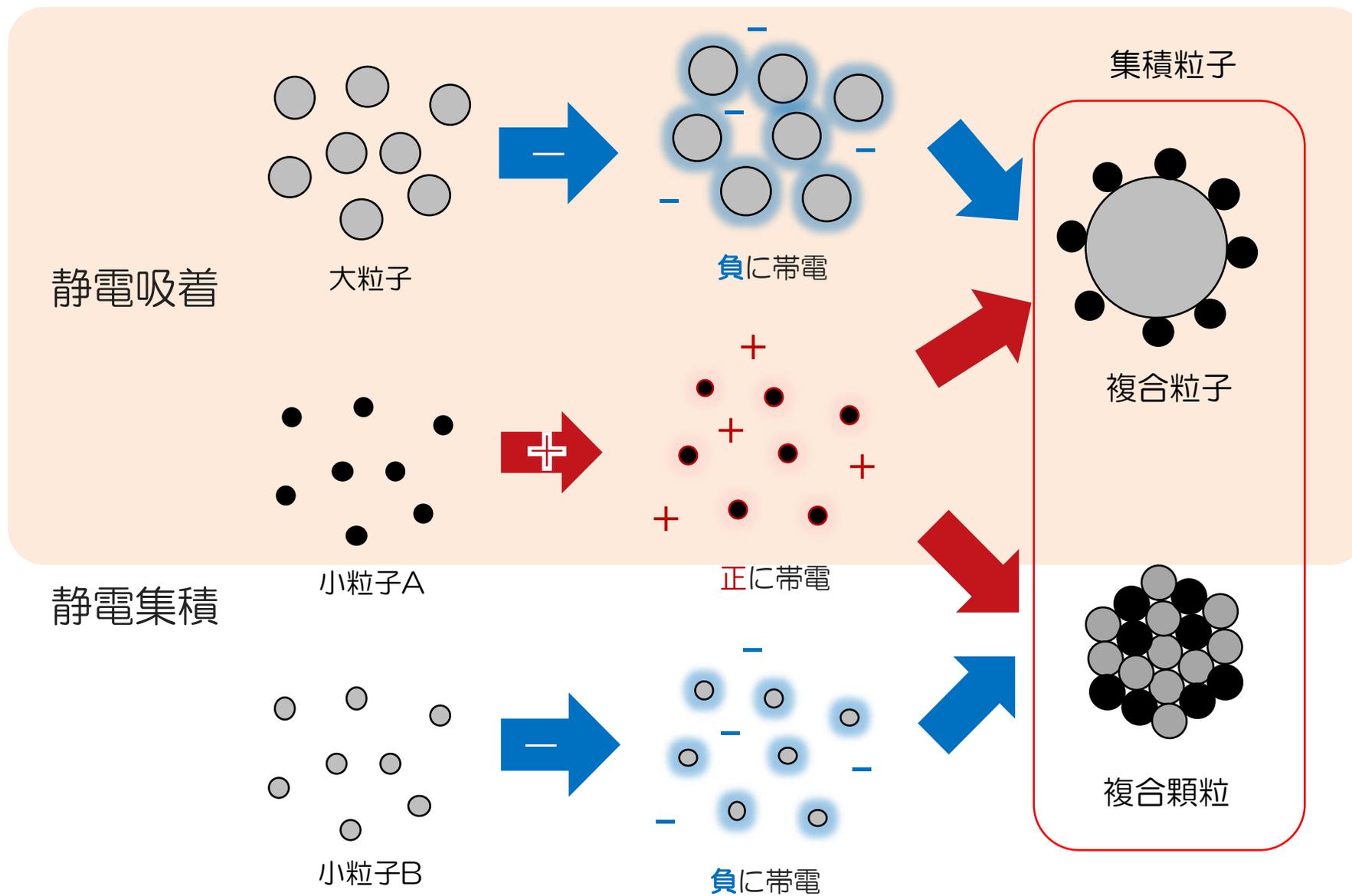


高度なものづくりの発展の障壁

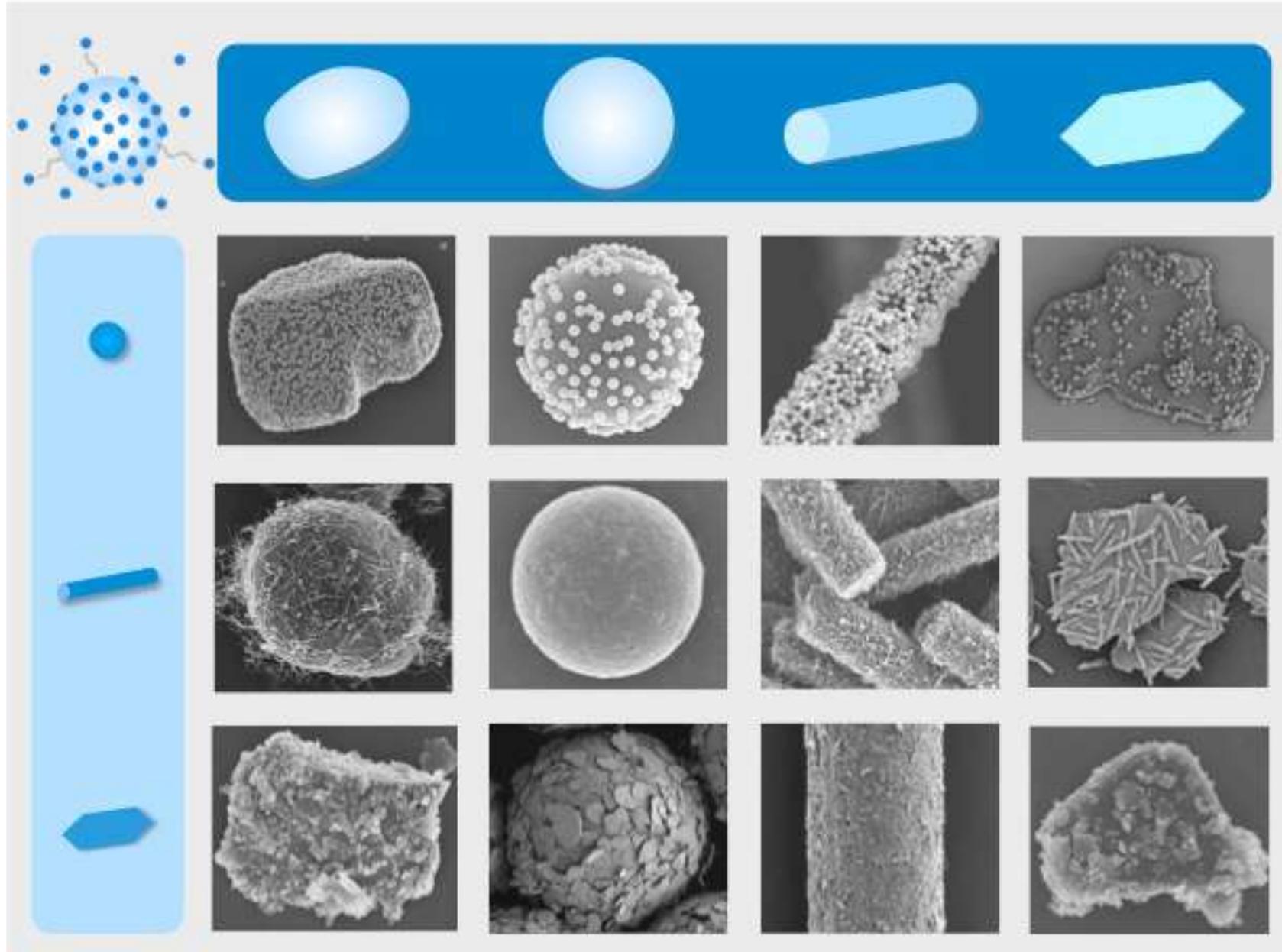
凝集と分散 (Ordered Mixture)



静電相互作用による複合化と顆粒化

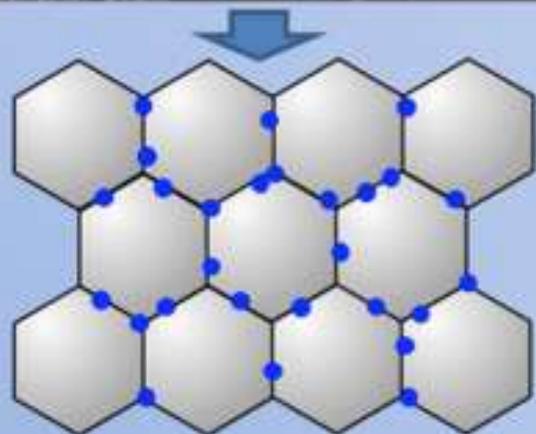
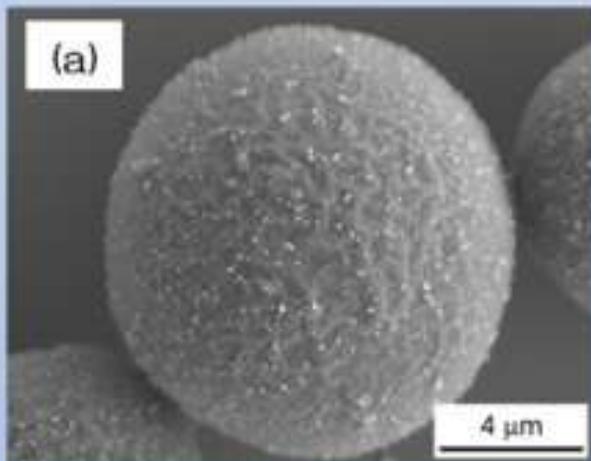


複合粒子の多様性



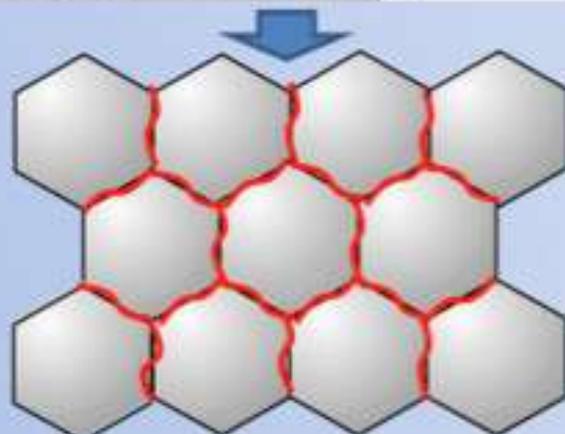
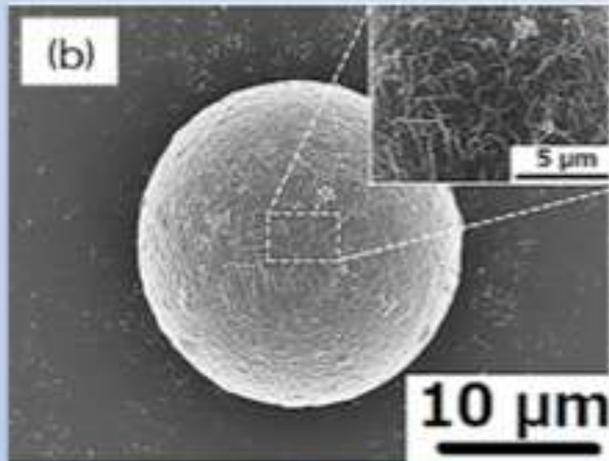
ナノ構造の制御

ナノ高分散型



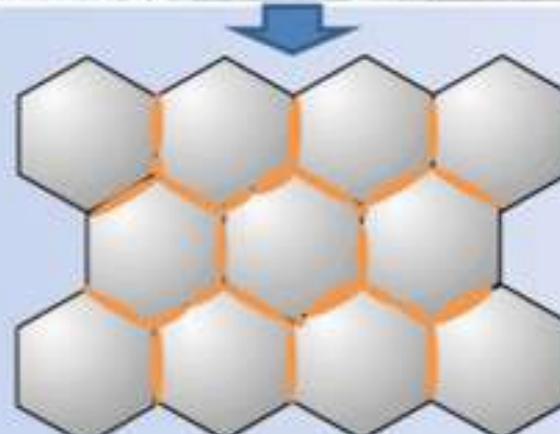
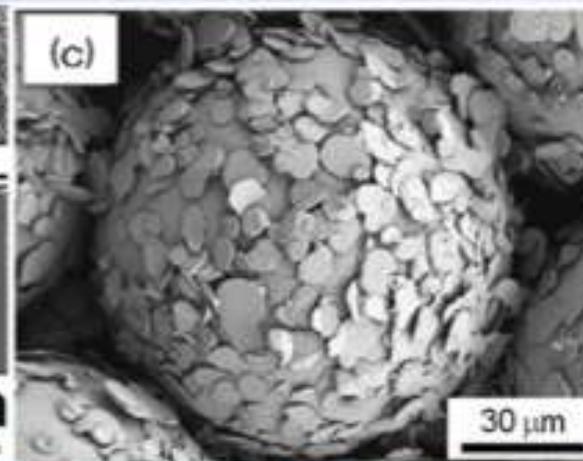
• 熱線吸収透明材料
ITO / PMMA

ナノパーコレーション型



• 透明導電材料
CNT / PMMA

ナノ連結型

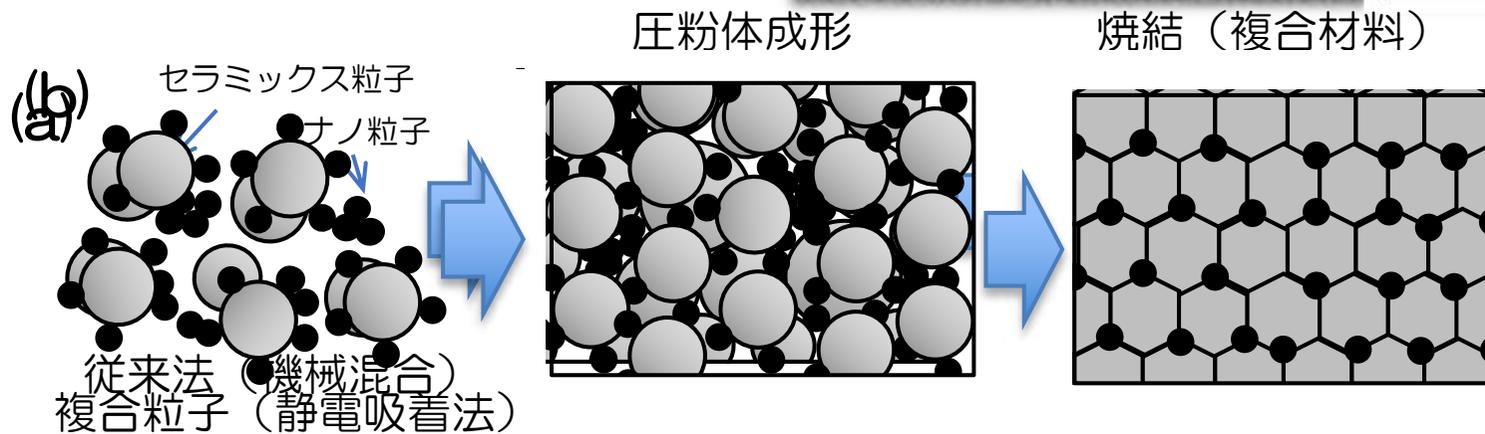
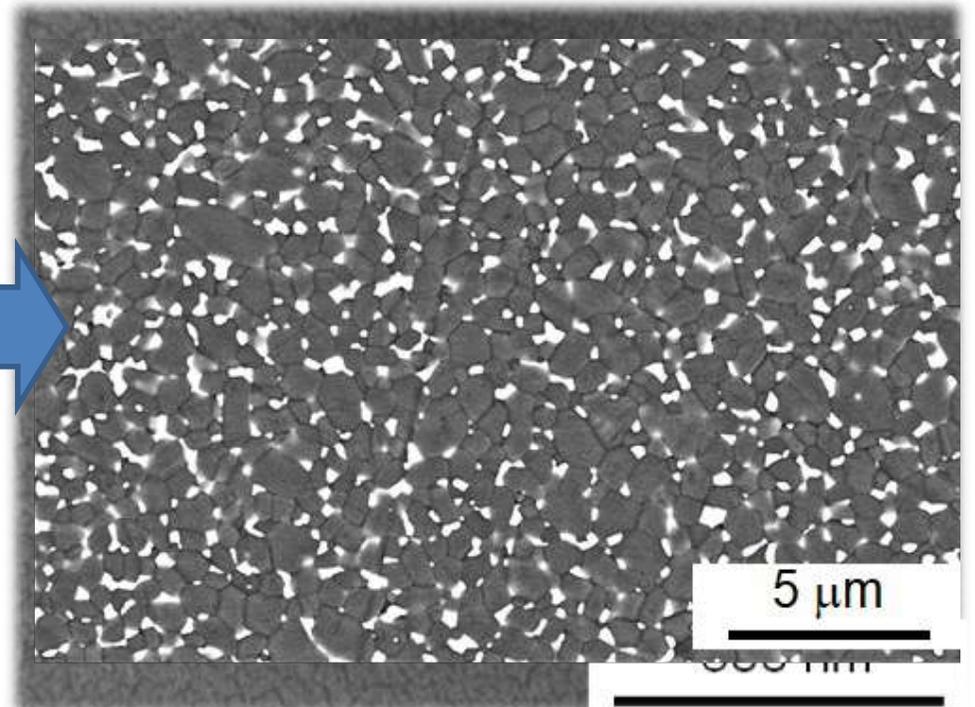
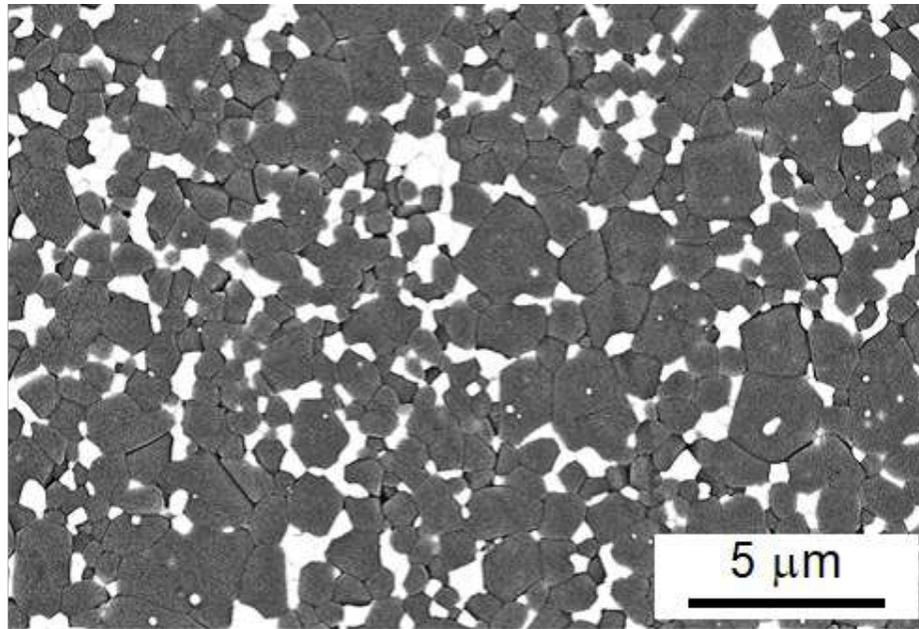


• 高熱伝導材料
BN / PMMA

高分散型ナノ複合材料

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$

機械的混合

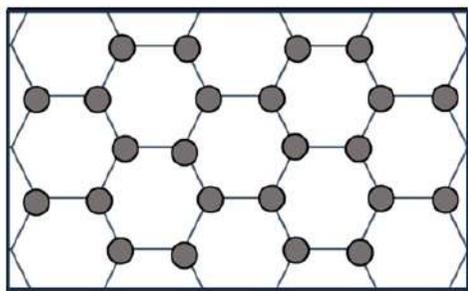
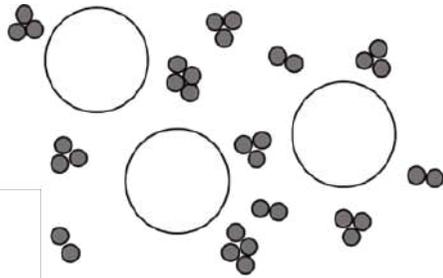


巨視組織制御の多様性

マルチスケール領域での内部組織制御を目指す

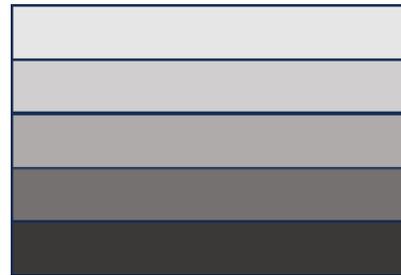
一次元

高分散型

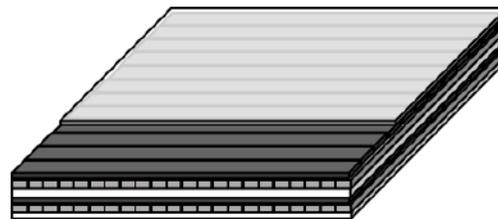


二次元

傾斜構造

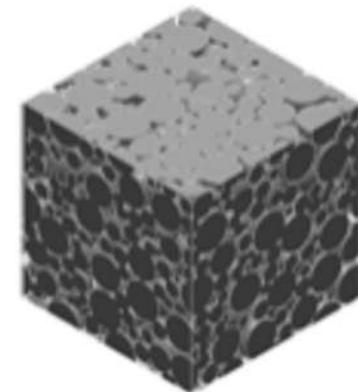


ラミネート構造

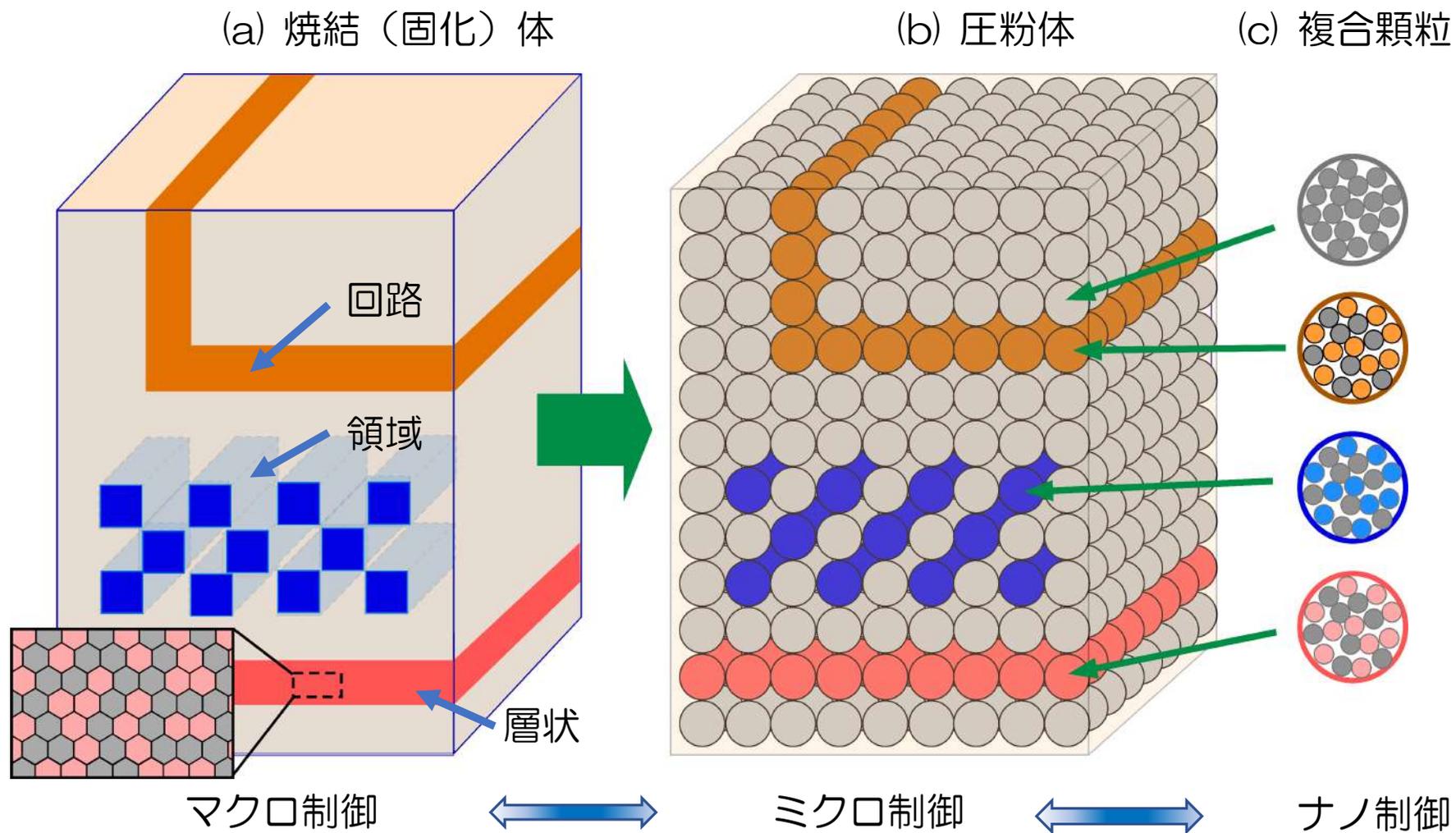


三次元

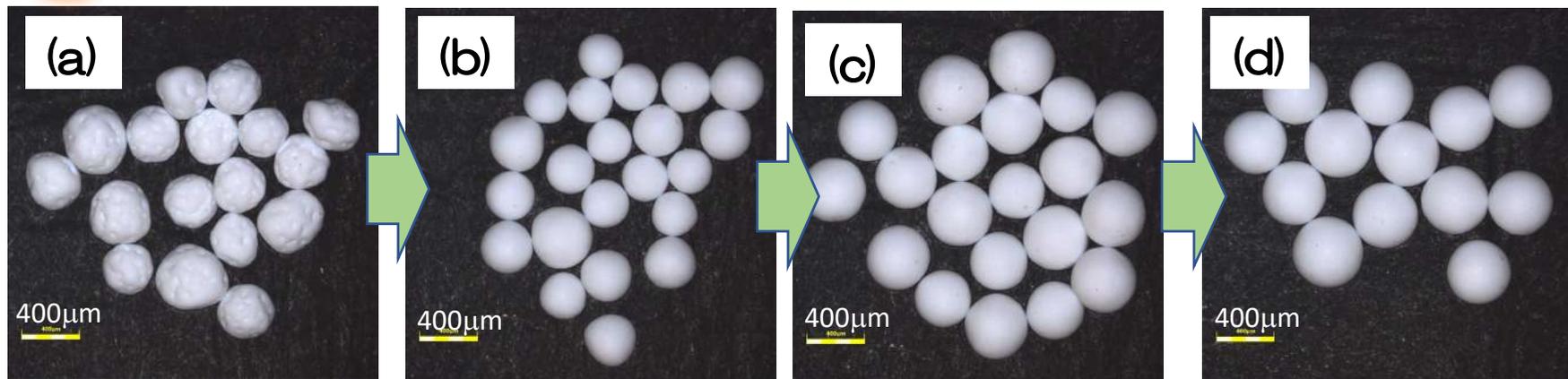
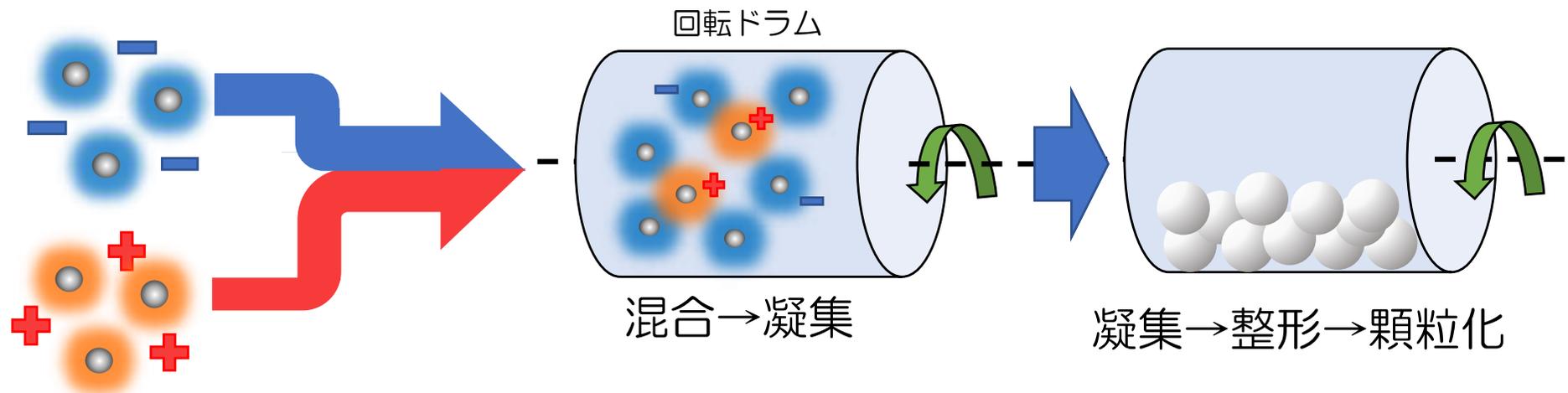
三次元
網目構造^[1]



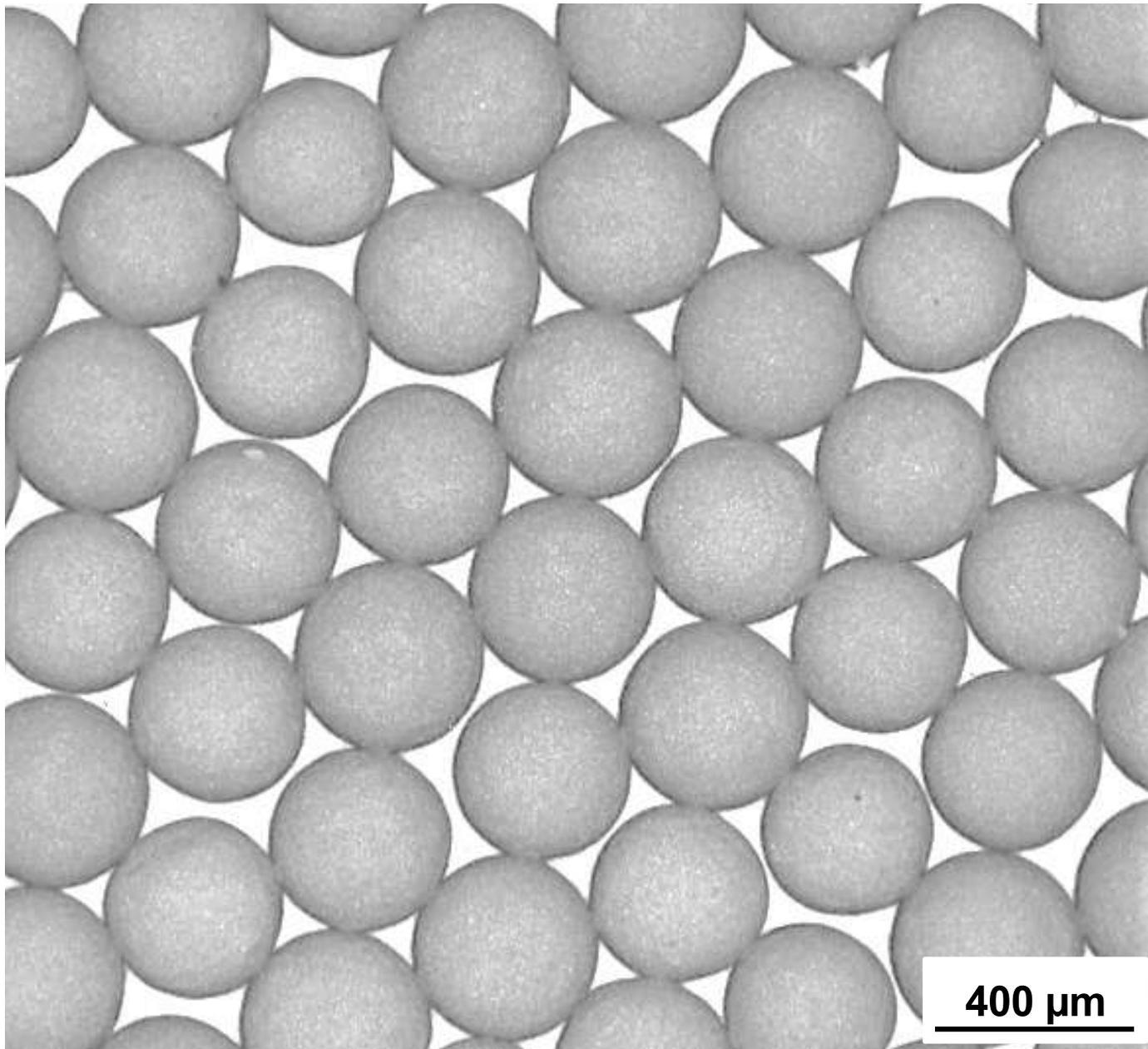
粉末冶金による内部構造の3D化



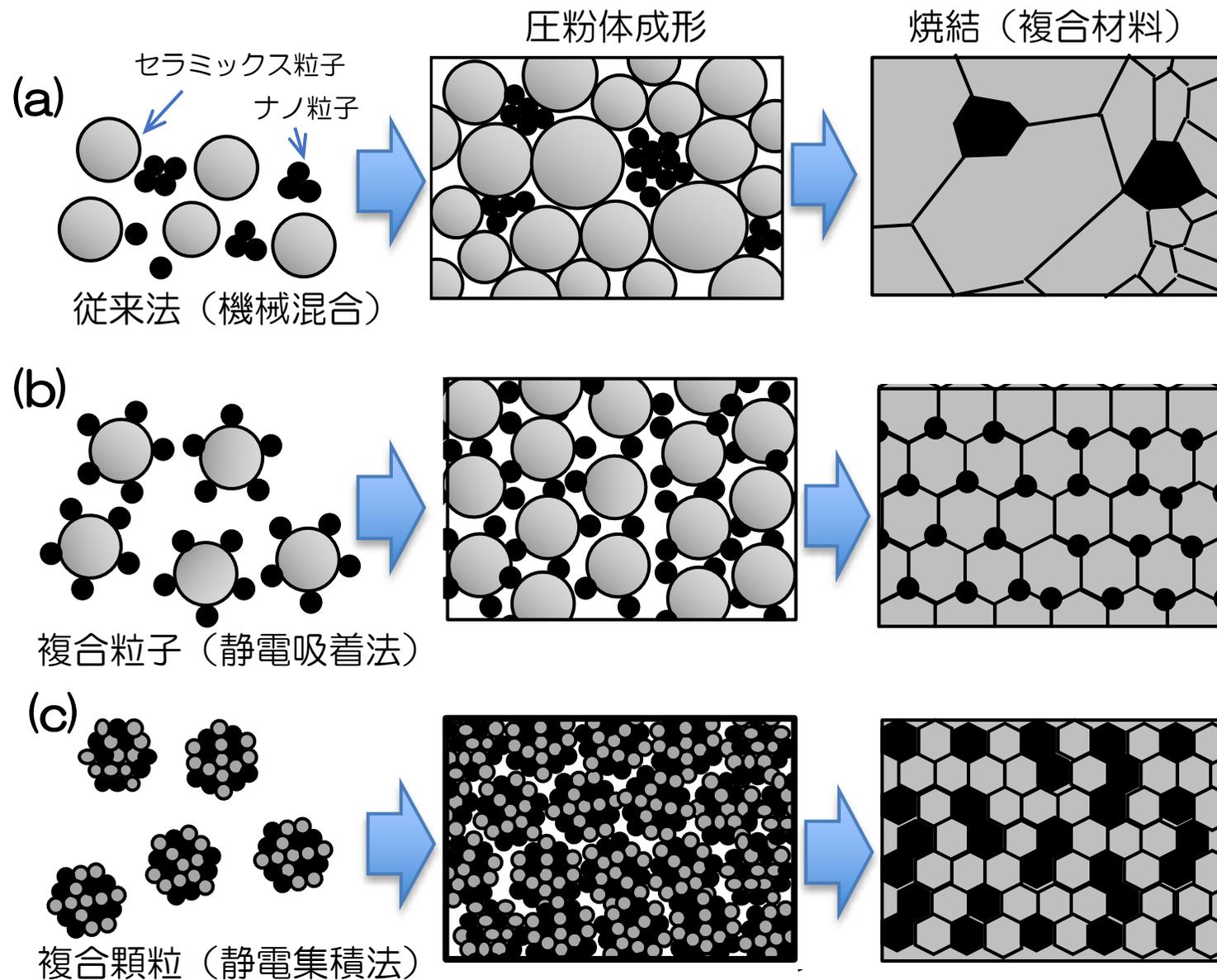
静電相互作用を用いた造粒



高い単分散性

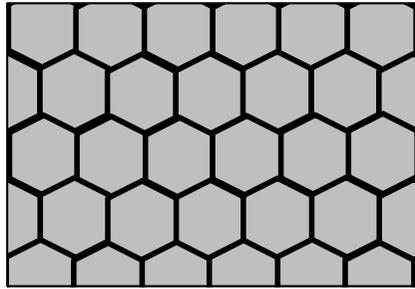


粉末冶金による材料開発

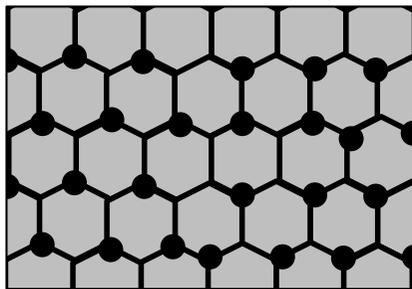


粉末デザインにより実現する材料設計

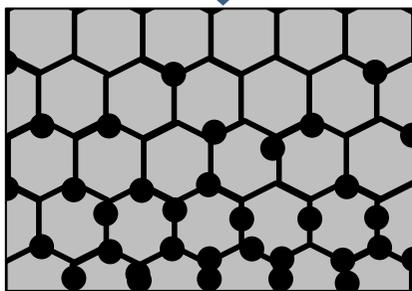
单相



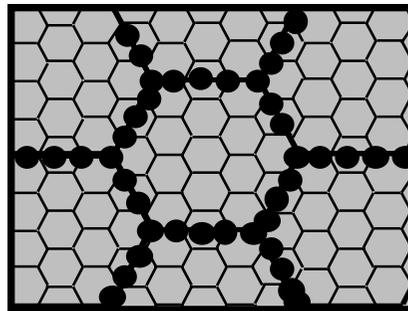
高分散型



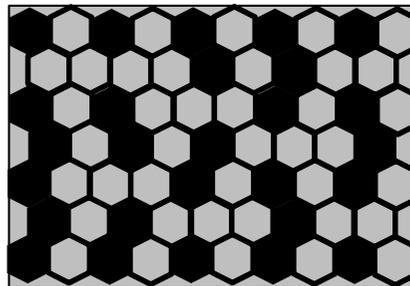
傾斜型



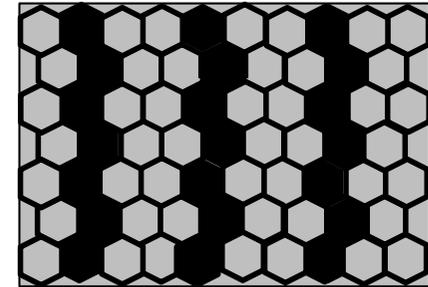
連続型



タイル型



内部3D型

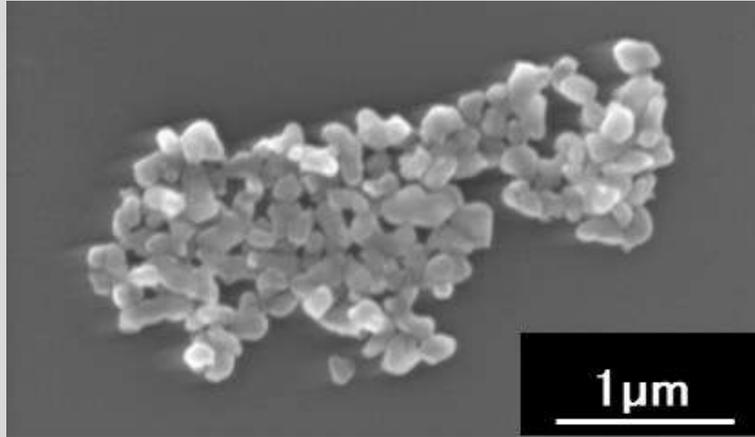


<https://orange-m.ocnk.net/product/2242>

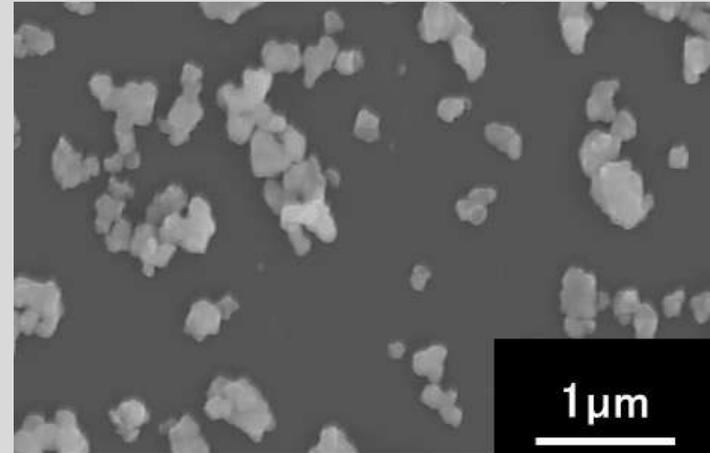


<https://response.jp/article/2019/03/27/320634.html>

粉末設計の一例



Al₂O₃ 140nm
TM-DAR (大明化学社製)



ZrO₂ 215nm
TZ-3YS-E (東ソー株式会社製)



ポリアニオン

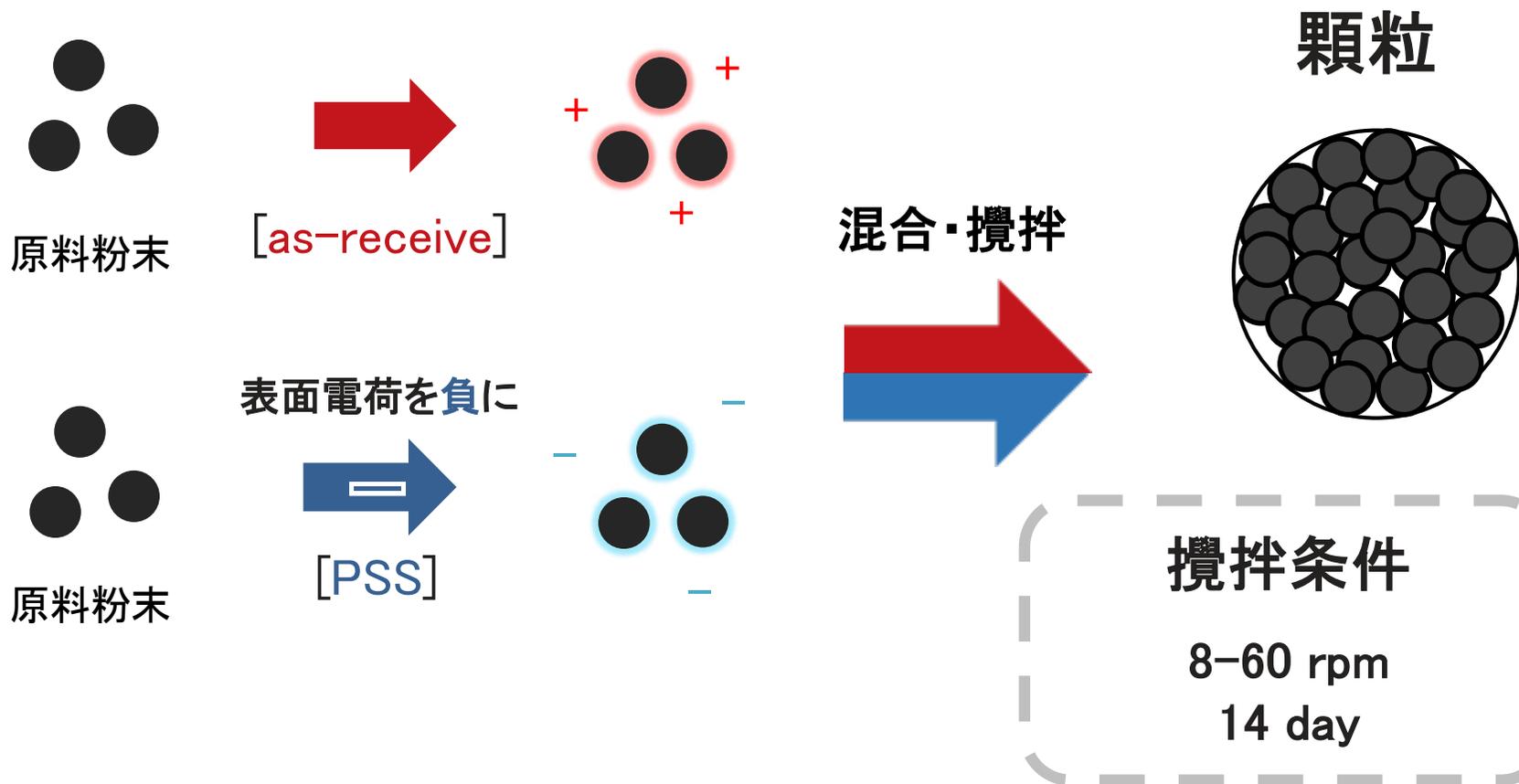
PSS

Poly(sodium-4-styrenesulfonate)

粉末設計の一例

| ZrO_2 、 Al_2O_3 の顆粒作製

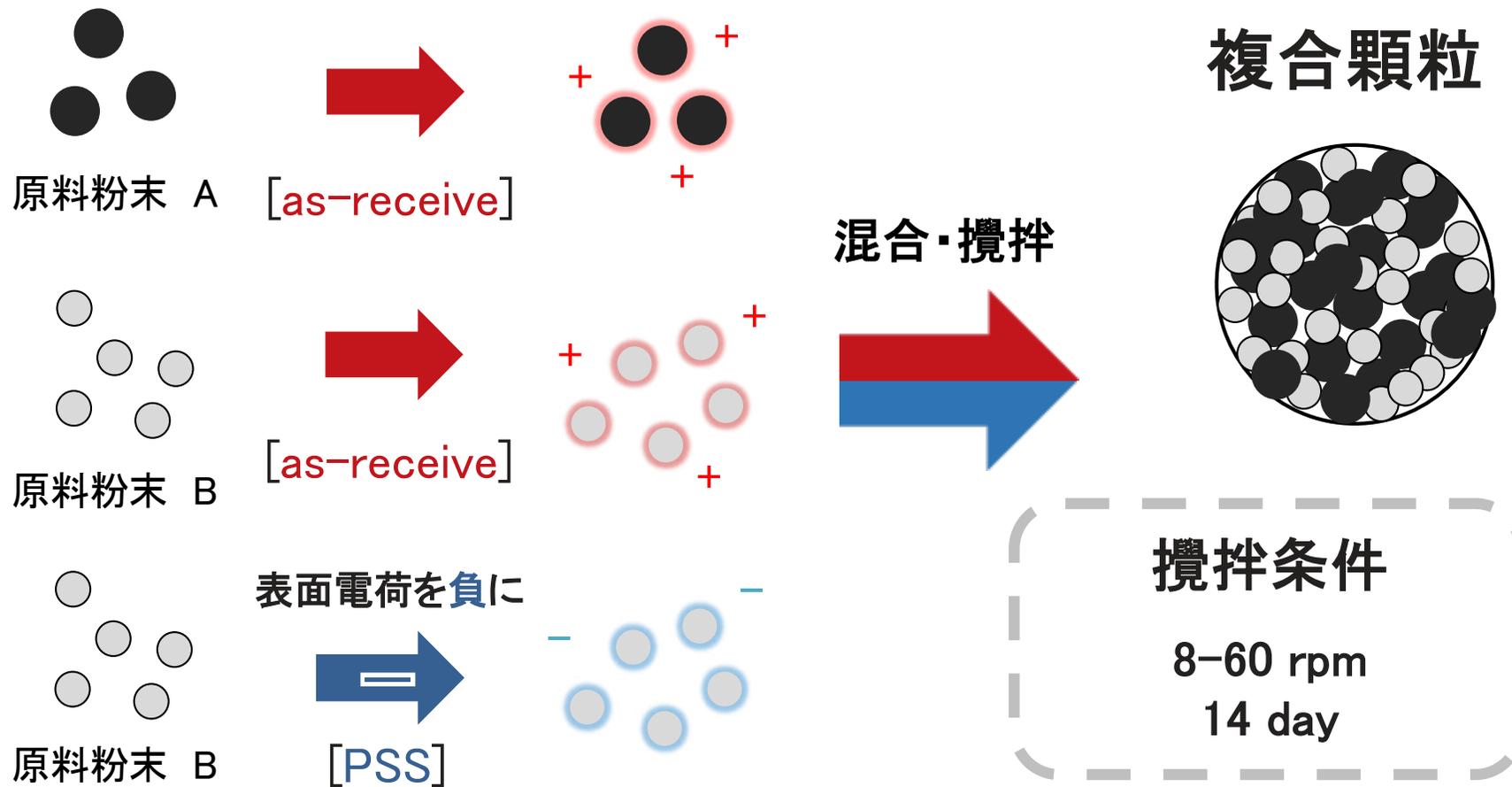
粉末をそれぞれ**正**と**負**に調整し
混合・攪拌させ、複合顆粒を作製した



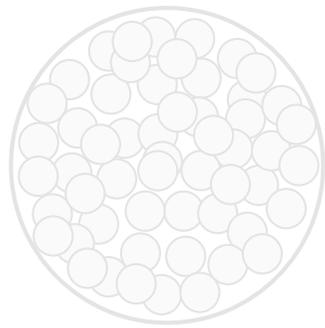
粉末設計の一例

| ZrO_2 、 Al_2O_3 の複合顆粒作製

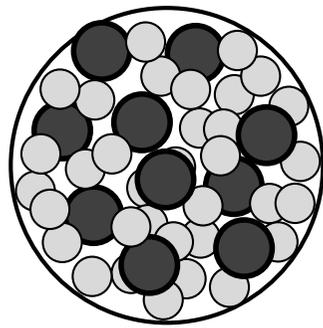
割合の少ない粉末を**正**に調整、割合の多い粉末を**正**と**負**に調整し
任意の割合で混合・攪拌させ、複合顆粒を作製した



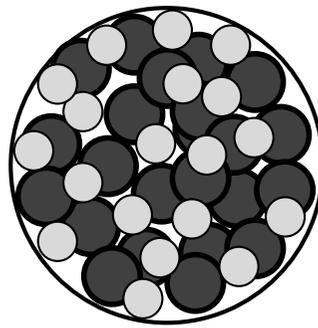
粉末設計の一例



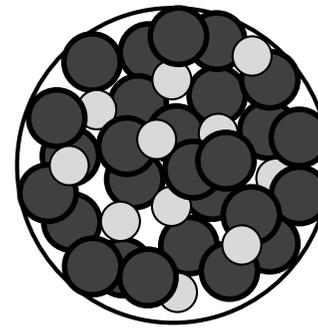
100:0



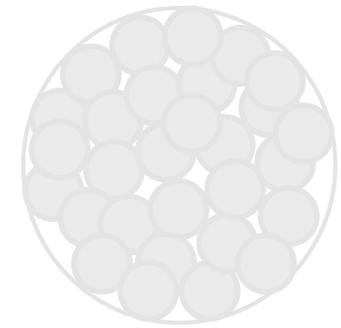
75:25



50:50



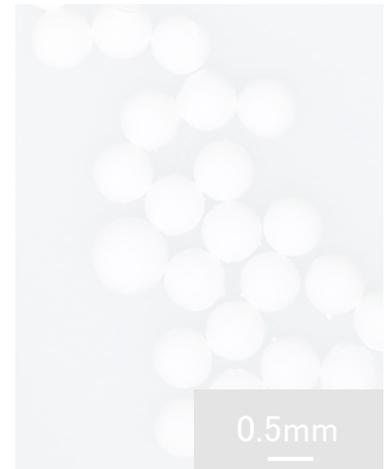
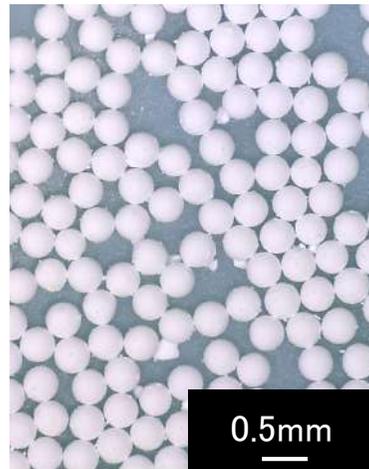
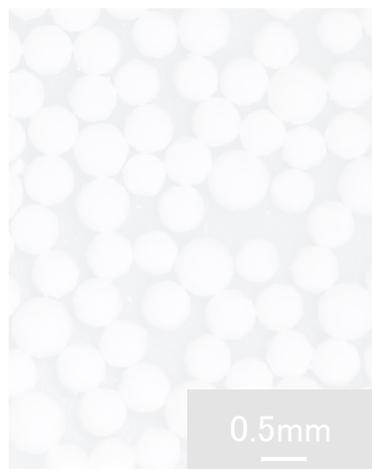
25:75



0:100

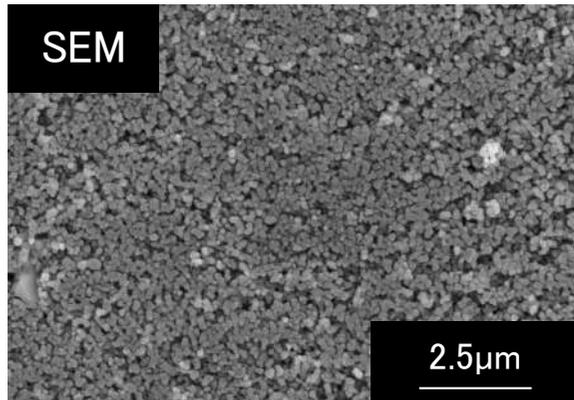
← Al_2O_3 : 多

ZrO_2 : 多 →

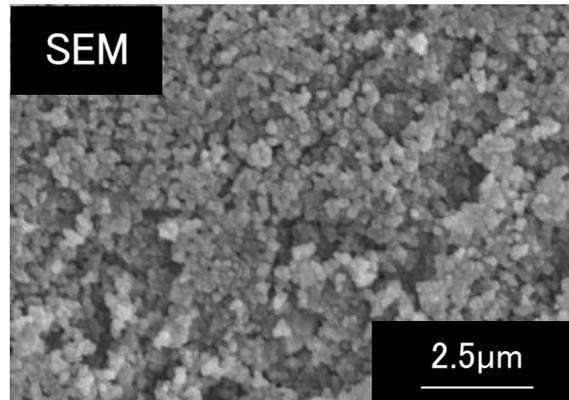


顆粒の均質性

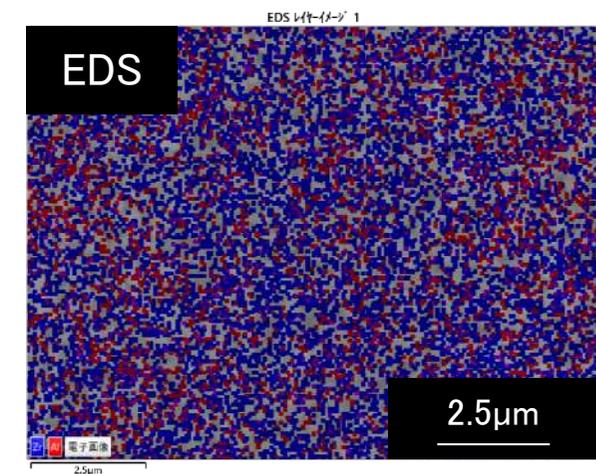
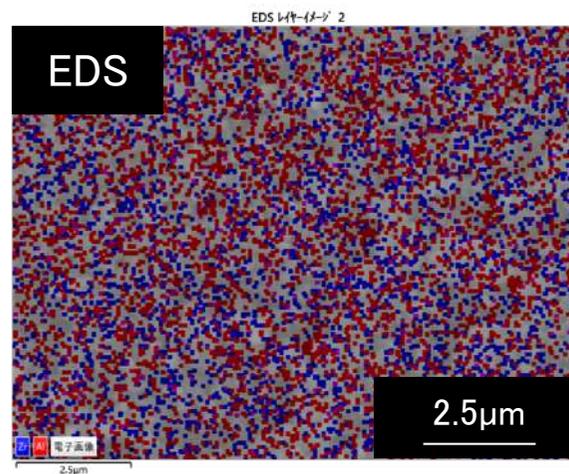
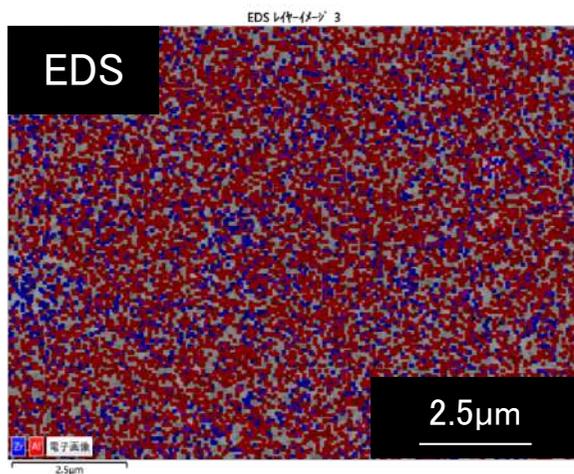
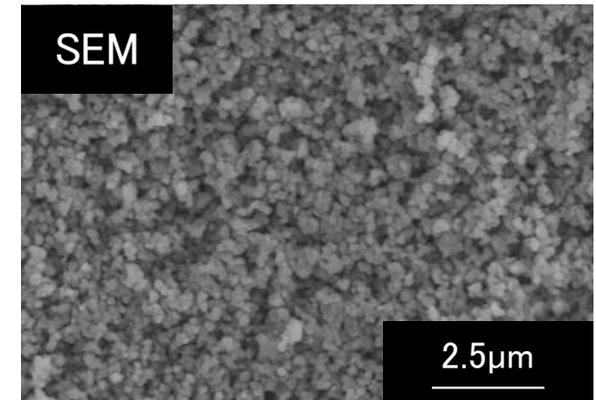
Al_2O_3 75% : ZrO_2 25%



Al_2O_3 50% : ZrO_2 50%



Al_2O_3 25% : ZrO_2 75%

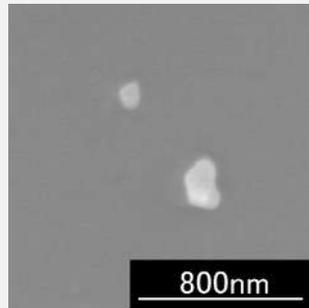


■ 赤 Al ■ 青 Zr

二次元巨視制御

【 共焼結 】

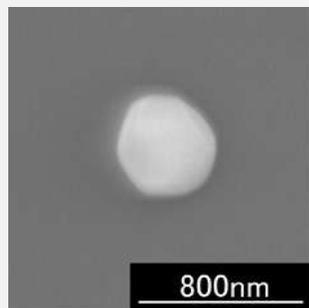
三種類の粉末



Al₂O₃
平均粒径
140nm

割れが発生

■ 焼結体外



Al₂O₃
平均粒径
530nm

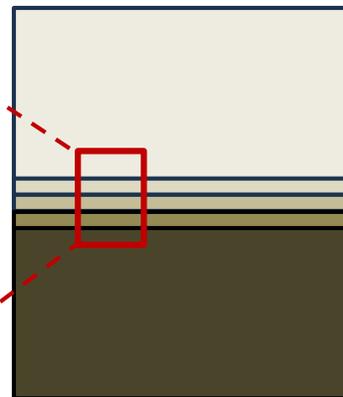
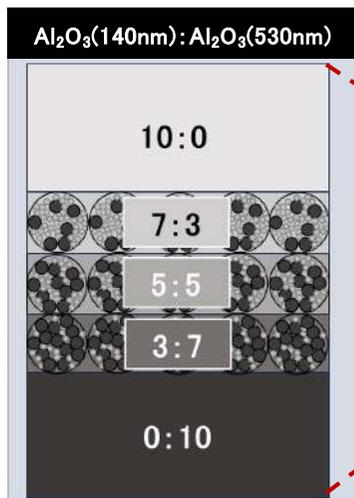
0.5mm

1mm

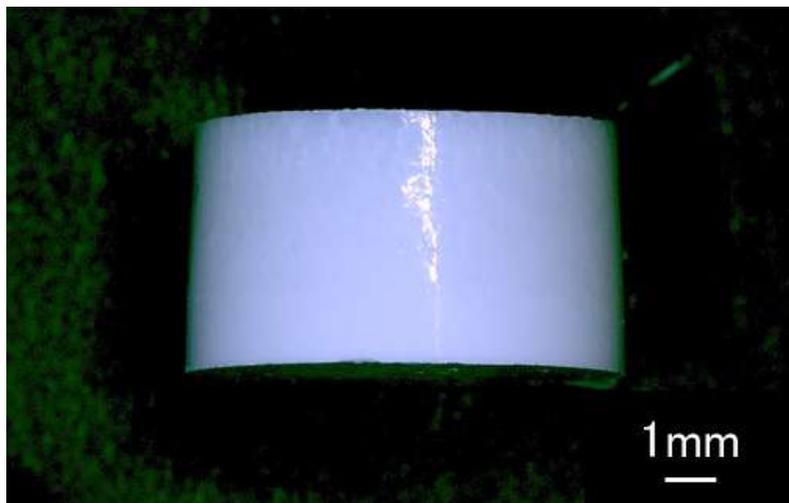
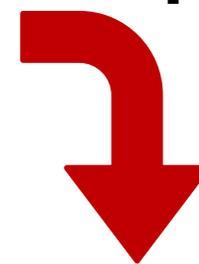
る巨視組織制御の妥当性を実証し
組織制御を実現するための知見とした

二次元巨視制御

○焼結温度: 1400°C



結 焼



外観



切断面

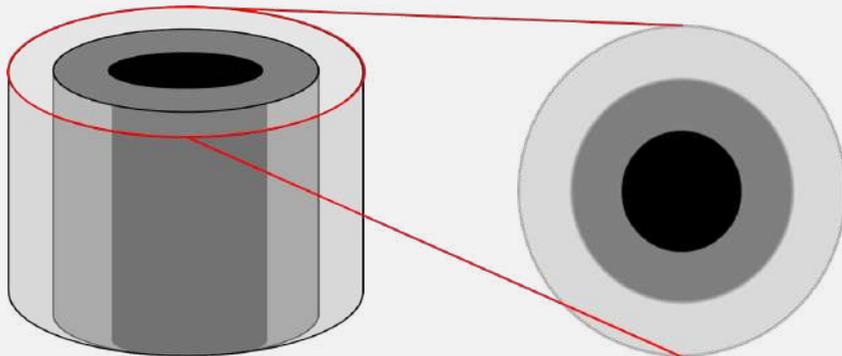
二次元巨視制御

傾斜構造

連続的に組成が変化する材料・構造
強度や機能を両立させやすいなどの特徴を持つ

バルク体への一般的な展開

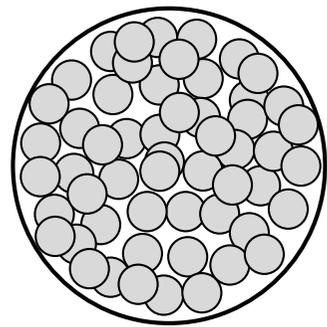
平面方向の傾斜構 (同心円構造)



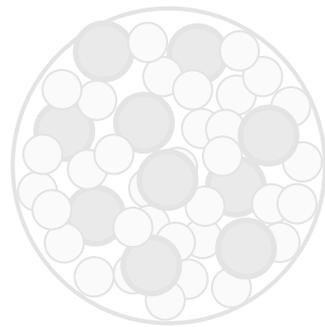
平面方向に対する傾斜構造の
自由度は低い

平面方向の傾斜構造
(同心円構造)の作製を試みる

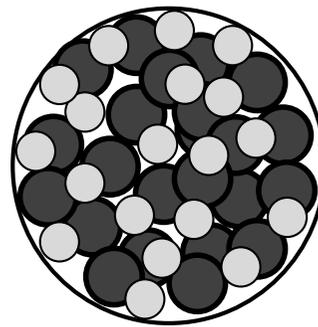
二次元巨視制御



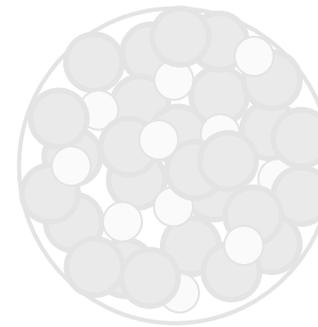
100:0



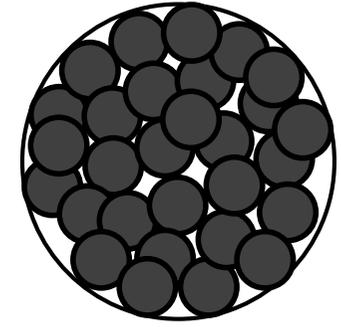
75:25



50:50



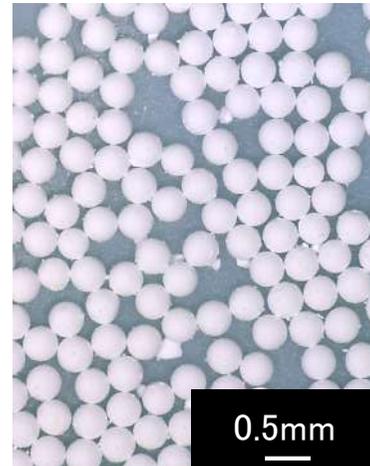
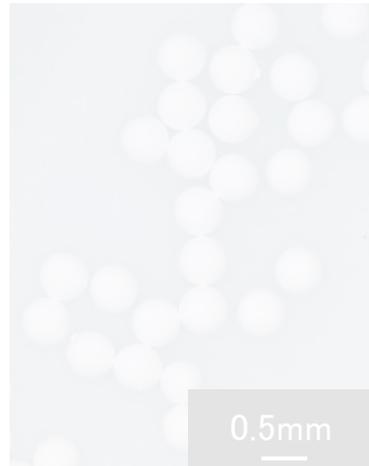
25:75



0:100

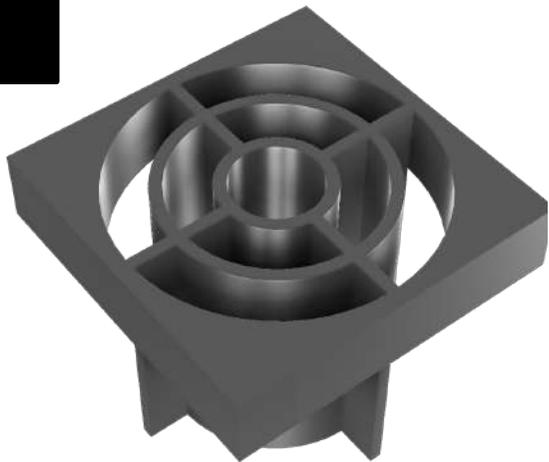
← Al_2O_3 : 多

ZrO_2 : 多 →

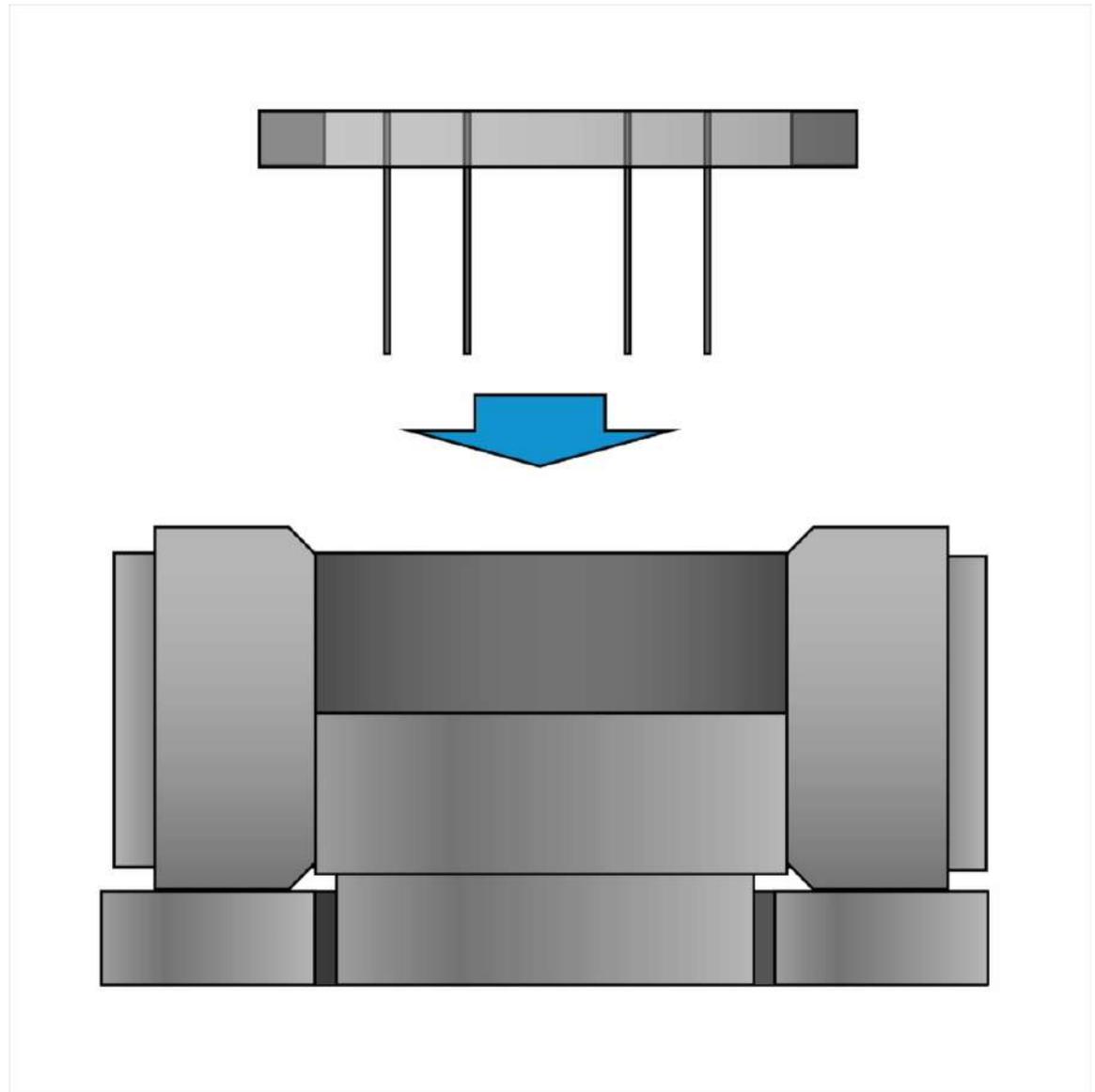
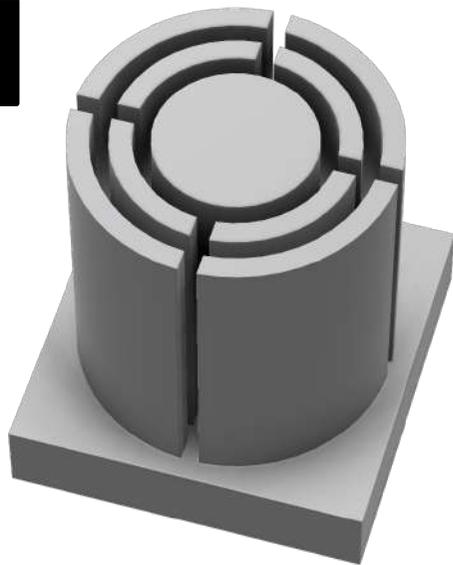


二次元巨視制御

型

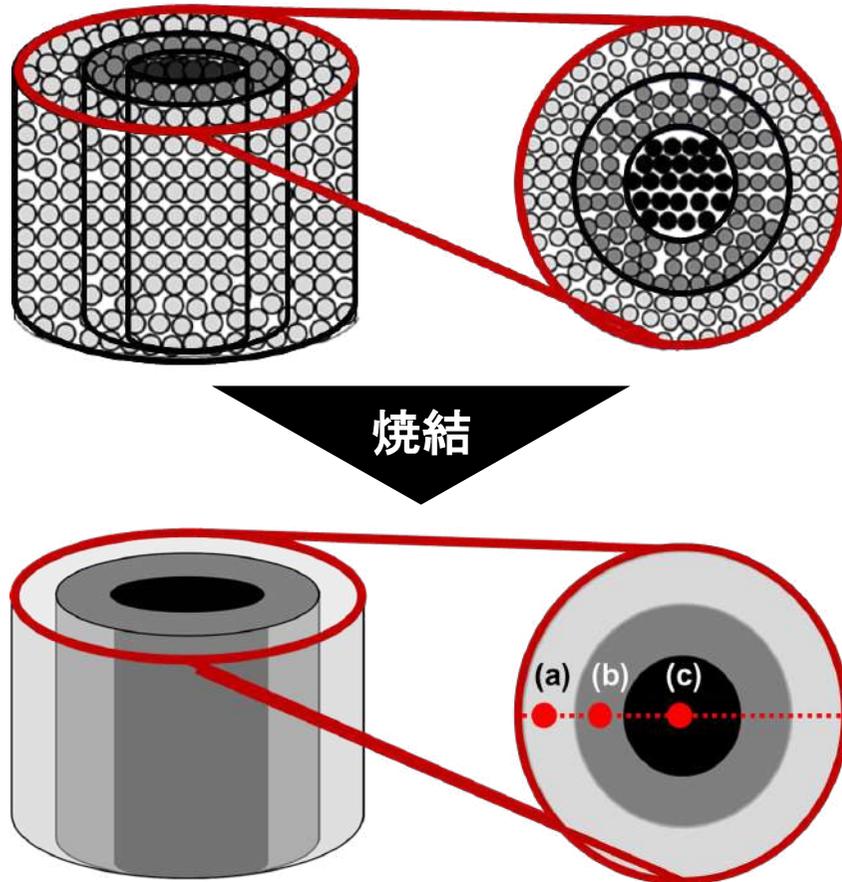


押出

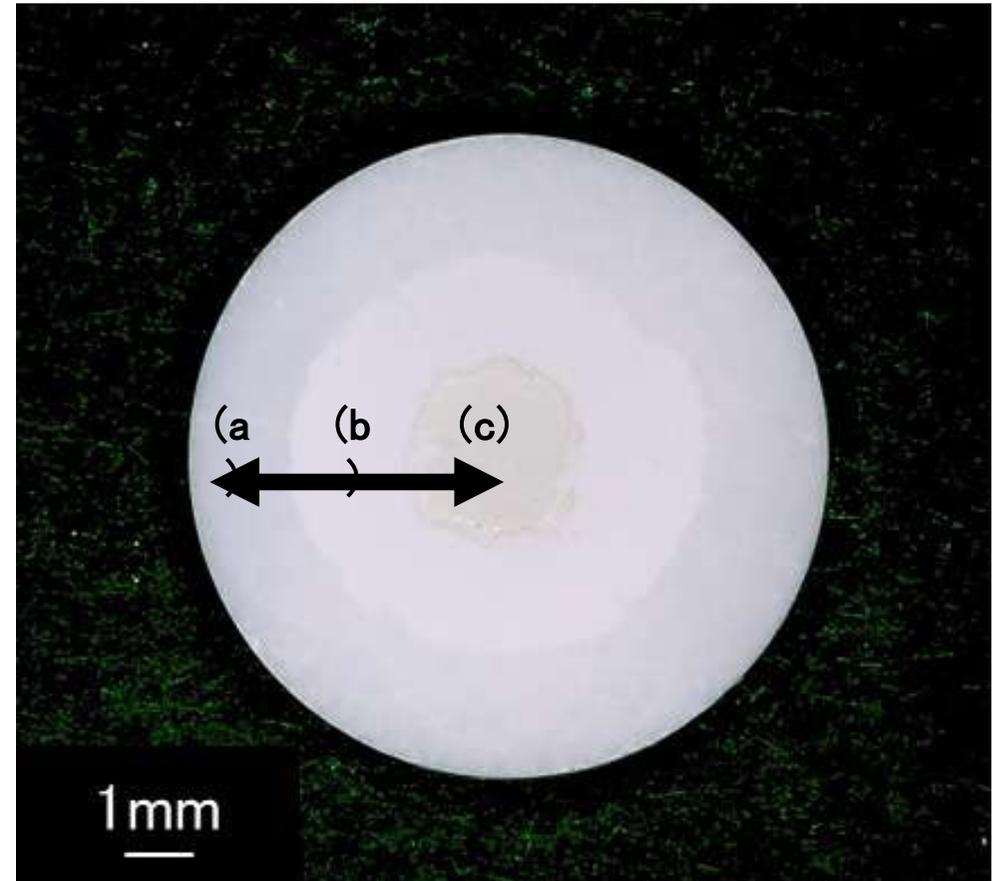


二次元巨視制御

模式図

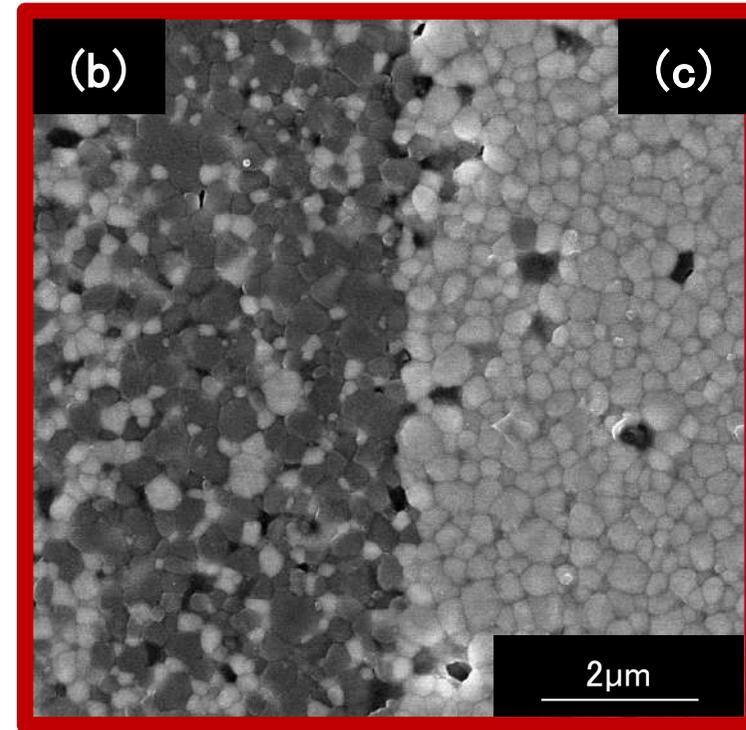
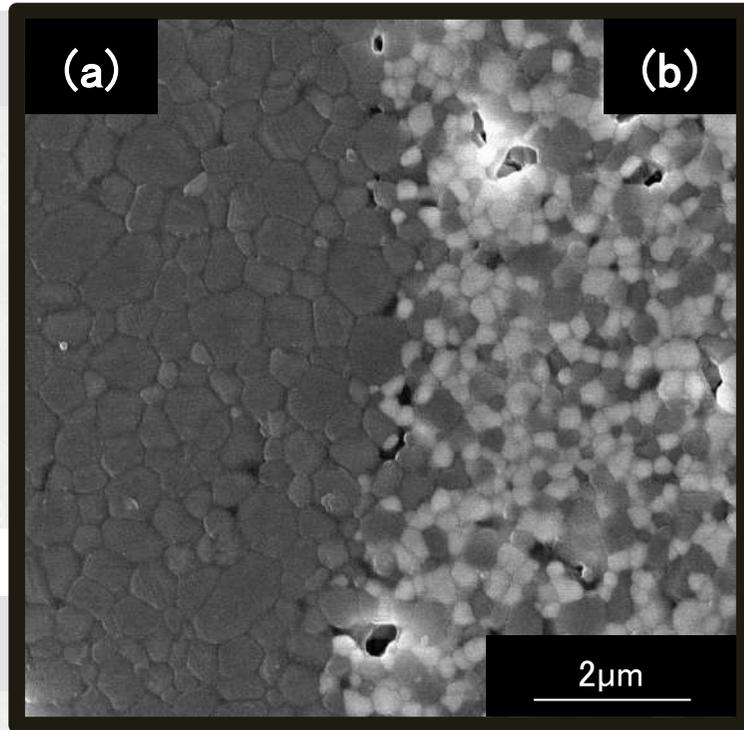


焼結体 外観

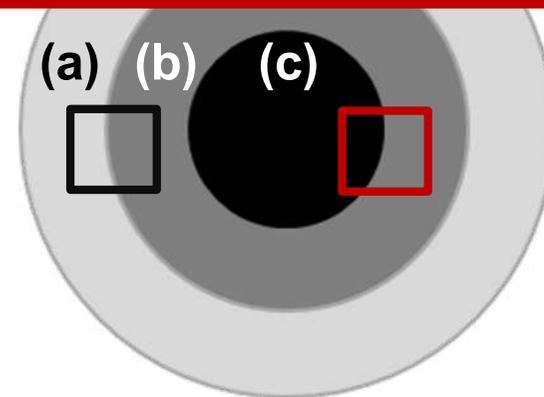


(a) Al_2O_3 単体, (b) 50% Al_2O_3 / 50% ZrO_2 , (c) ZrO_2 単体

二次元巨視制御



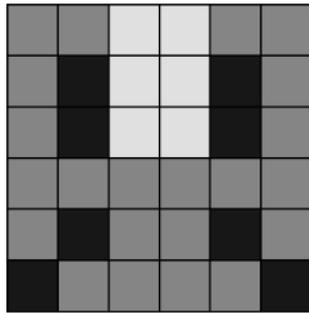
平面方向の巨視的な
傾斜構造を得ることができた



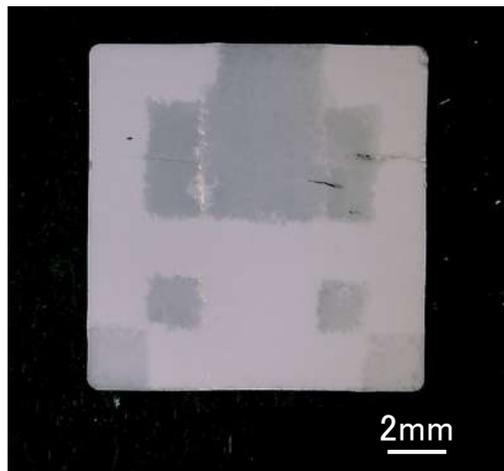
二次元巨視制御

任意の位置に正確に配列させることにより、**二次元的な構造**を作製することが可能

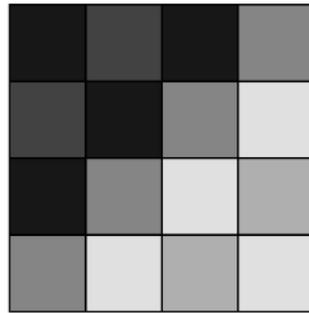
模式図



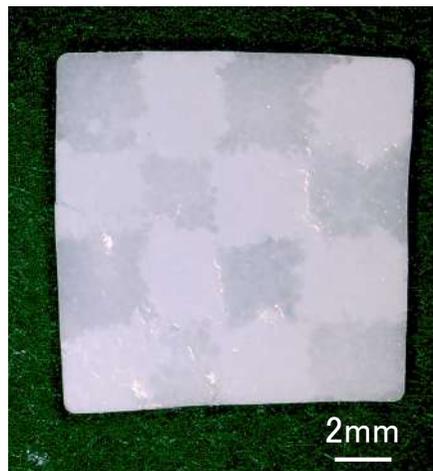
焼結体



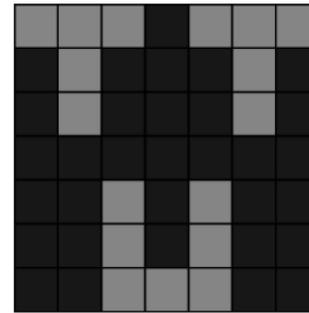
模式図



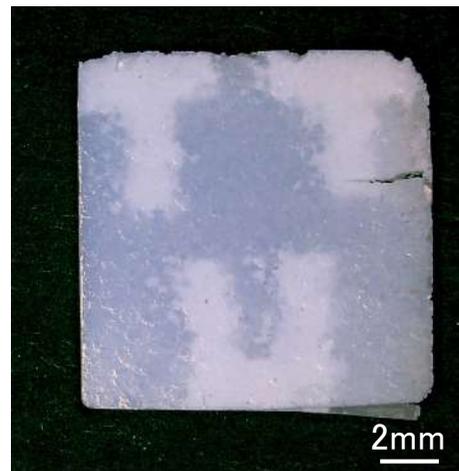
焼結体



模式図



焼結体



$\text{Al}_2\text{O}_3:\text{ZrO}_2$

100:0

75:25

50:50

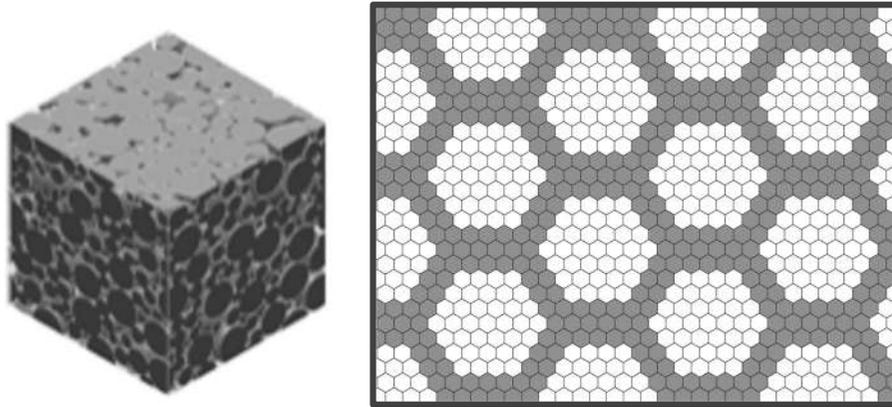
25:75

0:100

三次元巨視制御

①三次元網目構造

■模式図

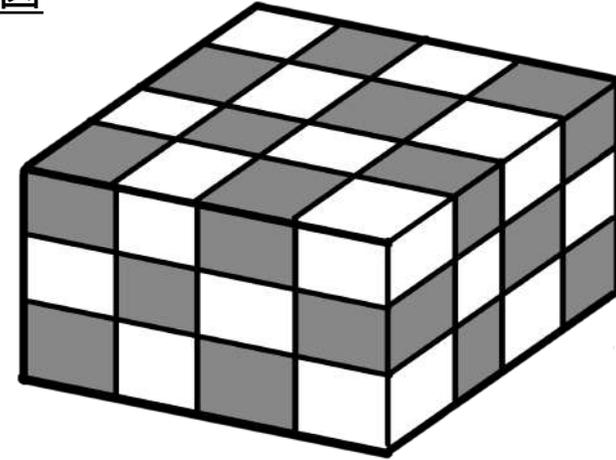


特定の組成を持った連続層を
空間全体に設計できる

コア-シェル複合顆粒を作製し
構造の作製を試みる

②三次元のブロック的な配列構造

■模式図

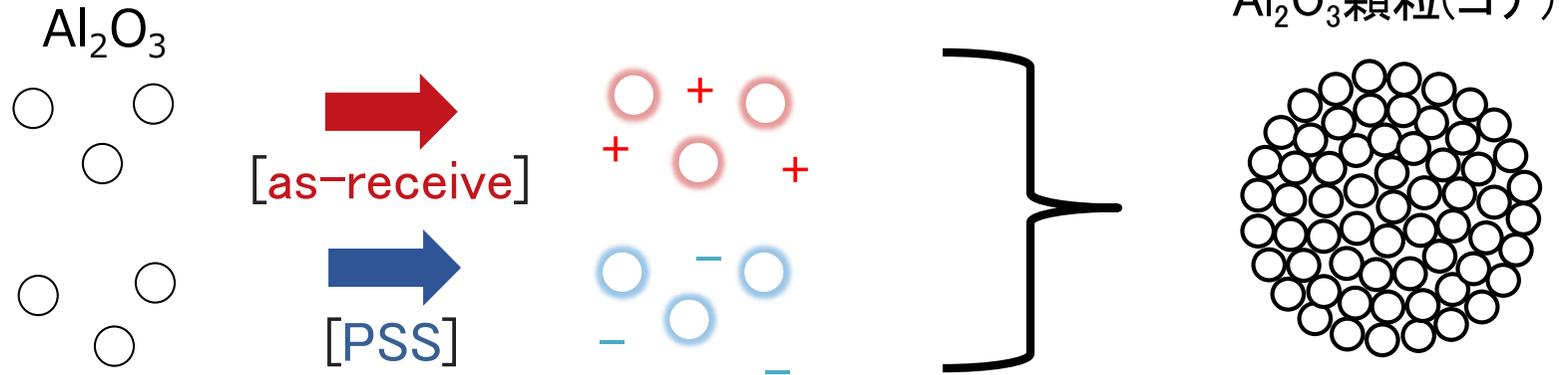


組成や機能を空間的に分離し配列することで
機能分布や界面配置を巨視的に設計できる

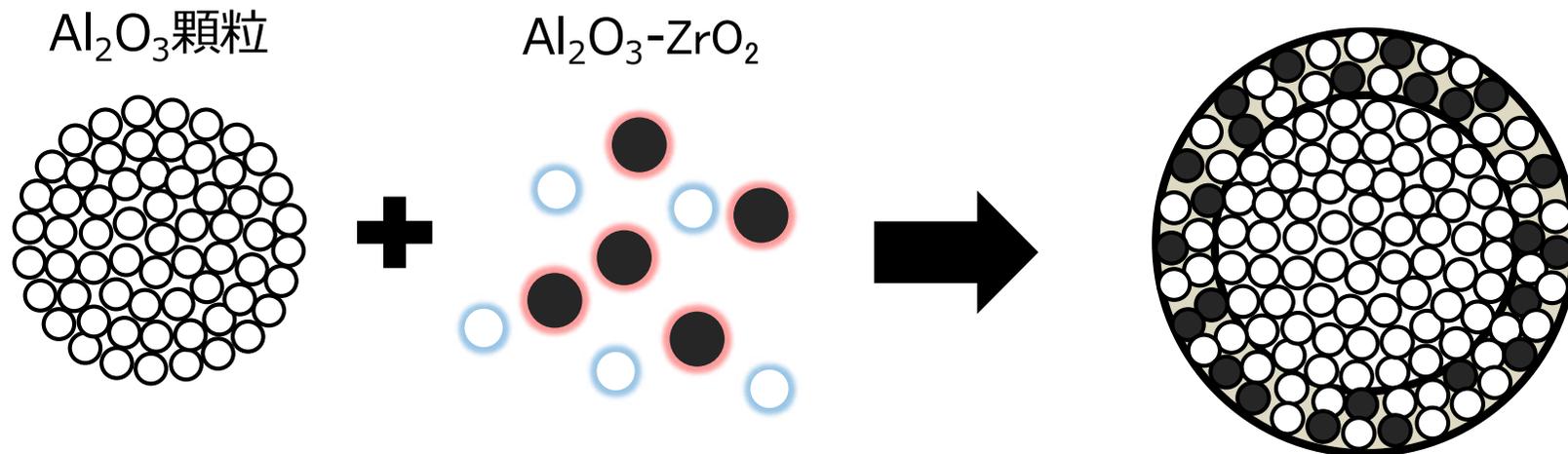
型と顆粒の配置を制御することで
構造の作製を試みる

三次元巨視制御

① Al_2O_3 顆粒の作製

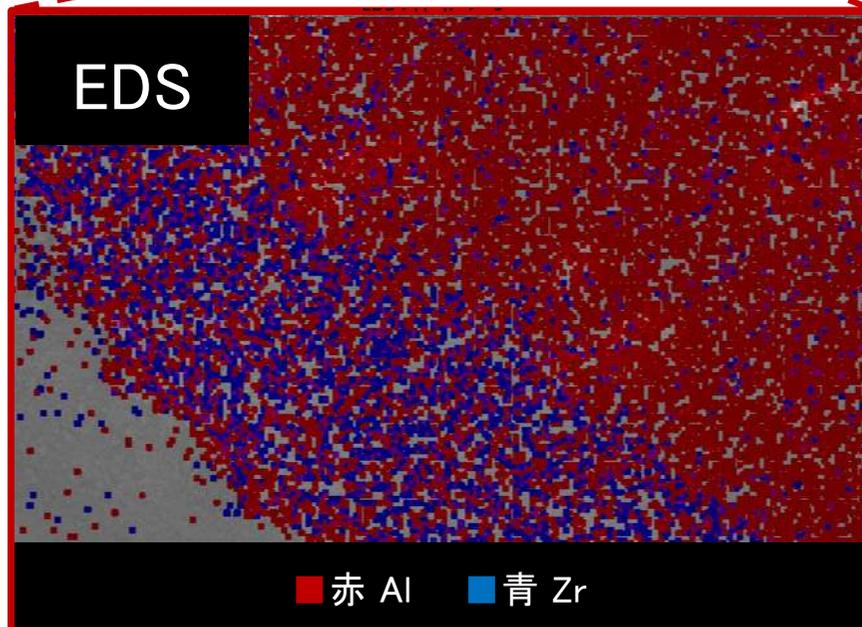
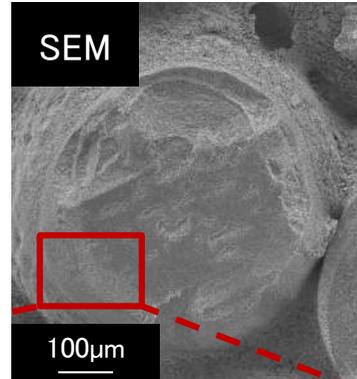


② Al_2O_3 - ZrO_2 を顆粒の表面に吸着



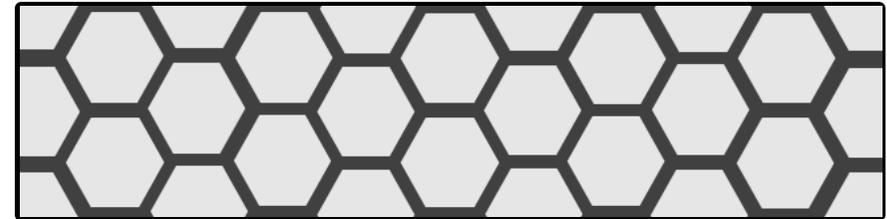
三次元巨視制御

■ 複合顆粒 観察

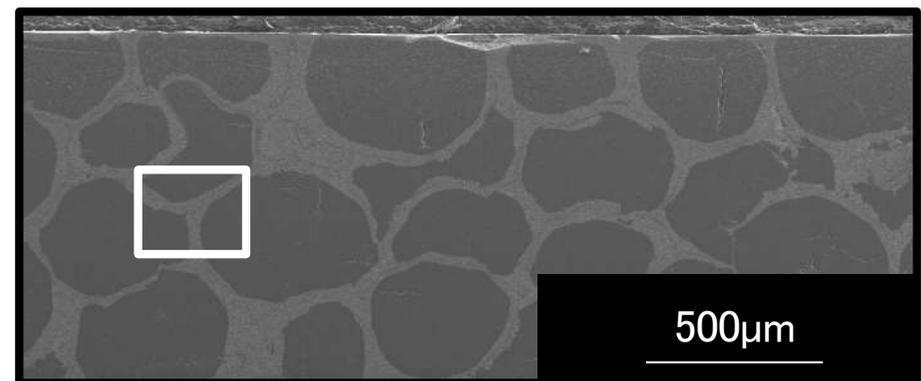


■ 焼結体 観察

模式図: 断面

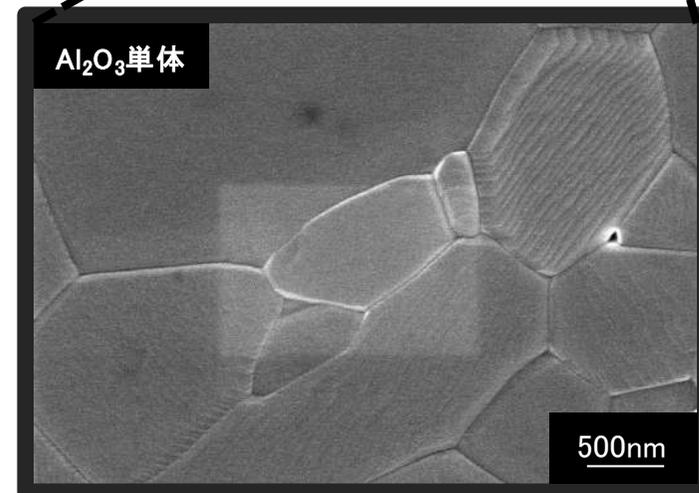
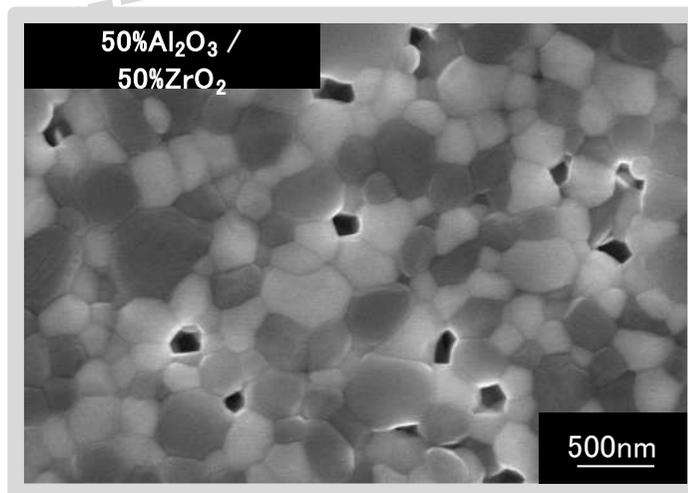
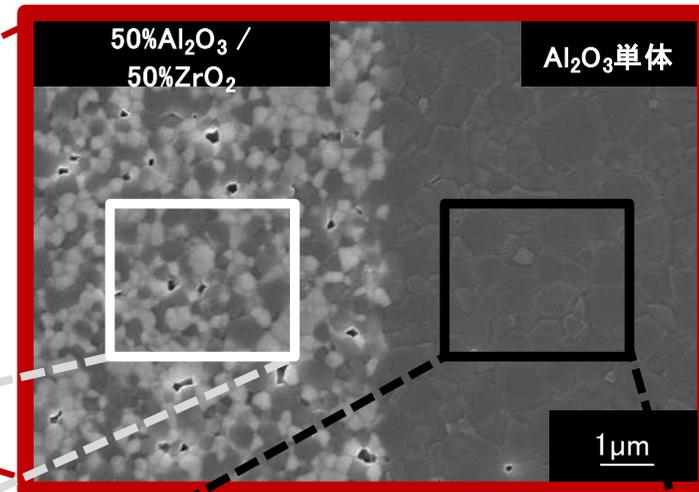
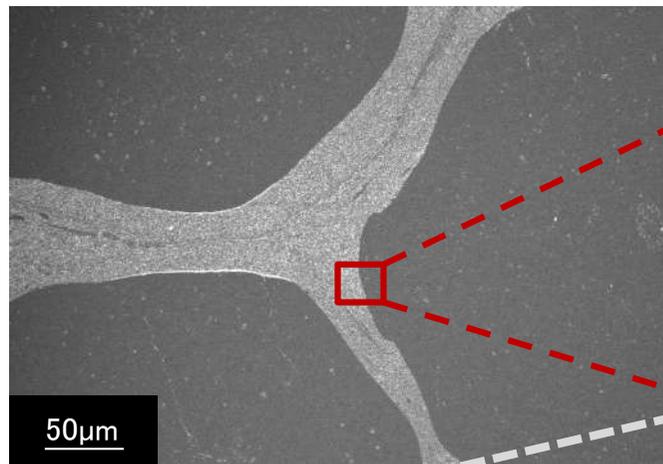


焼結体: 断面



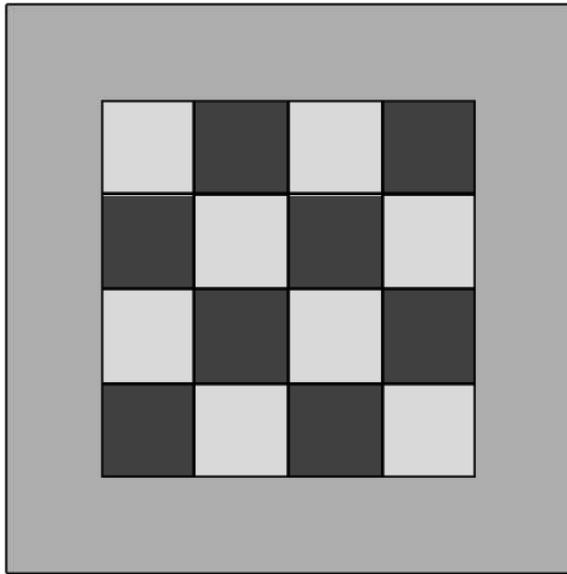
三次元巨視制御

■ 微構造 観察



三次元巨視制御

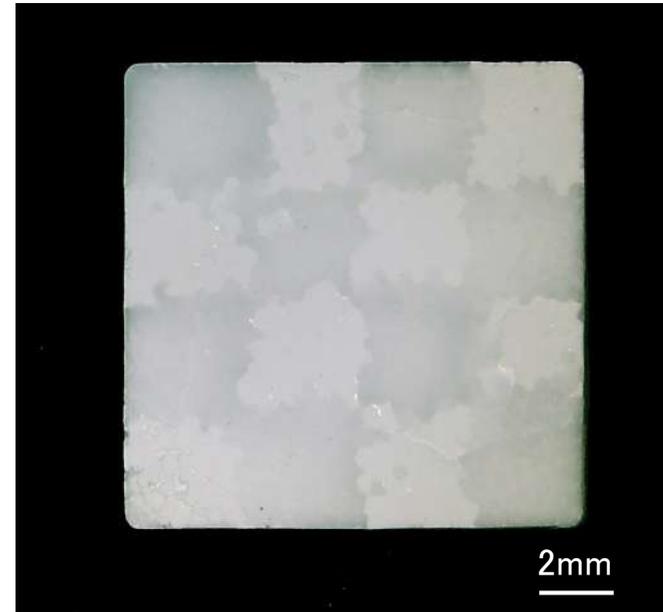
上面



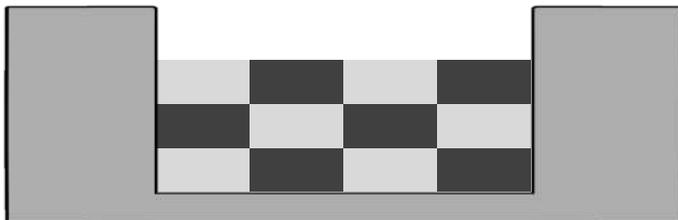
焼結



上面



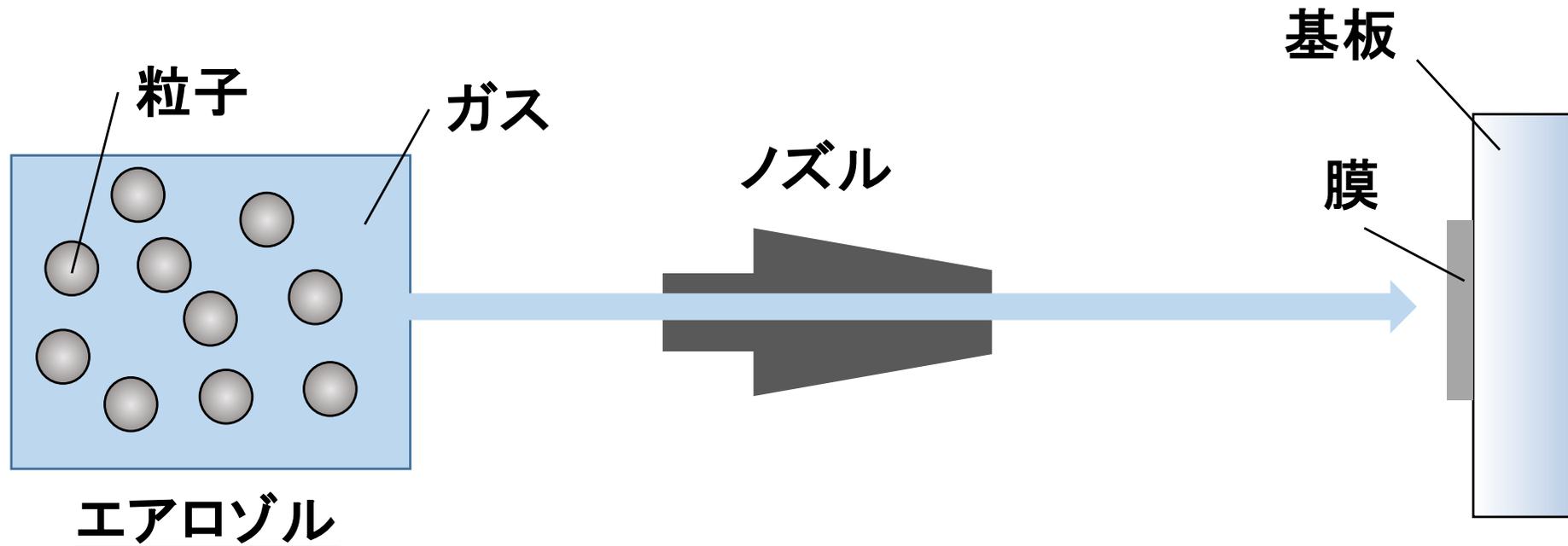
側面



側面



エアロゾルデポジション(AD)法



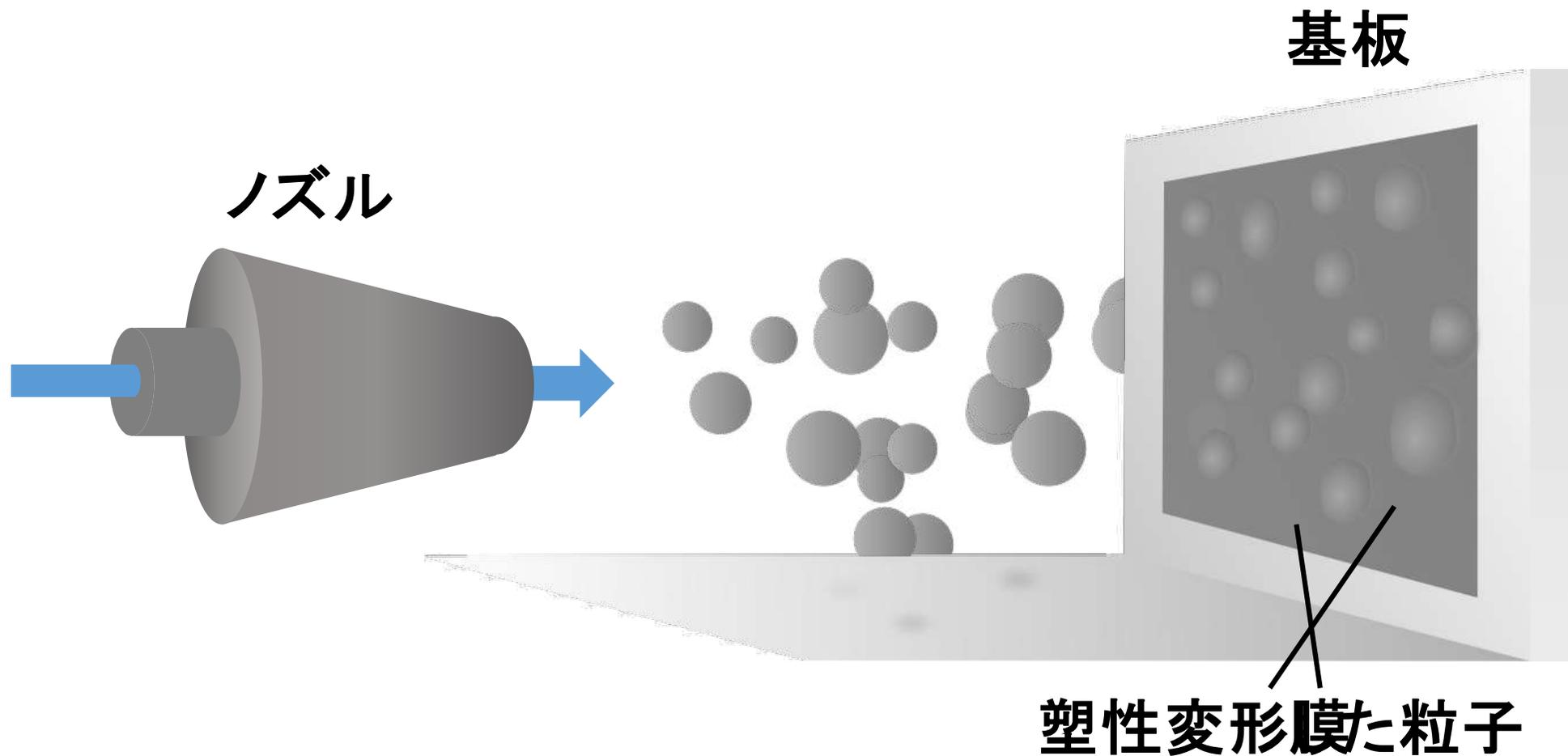
AD法

セラミックの硬質膜が作製可能

メリット

- ・常温で緻密な膜
- ・低コスト
- ・様々な基板に成膜可能

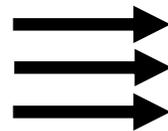
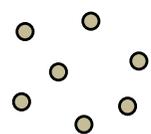
AD法のメカニズム



② 基板に粒子が衝突して塑性変形膜を形成

AD法における問題点

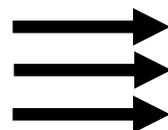
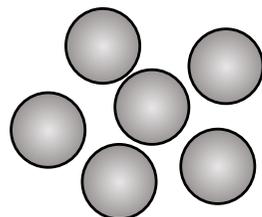
粒径:小



運動エネルギーが小さい

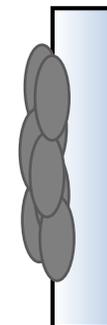


粒径:中

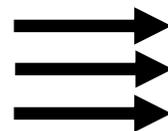
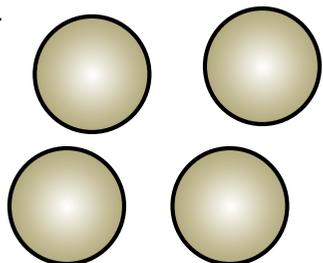


数十 nm ~ 数 μm

膜が**形成**



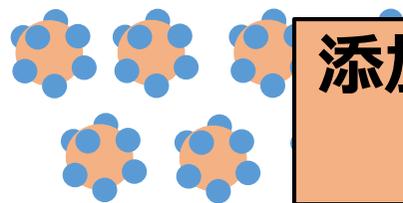
粒径:大



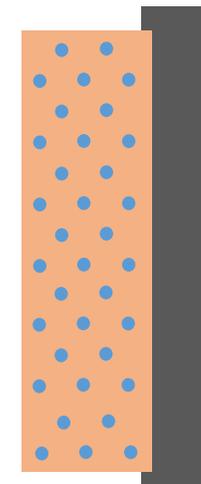
塑性変形しない

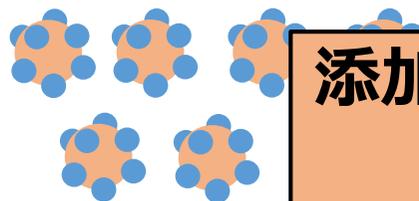


複合粒子を用いたAD成膜 [3]

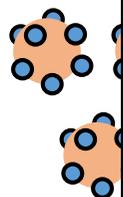
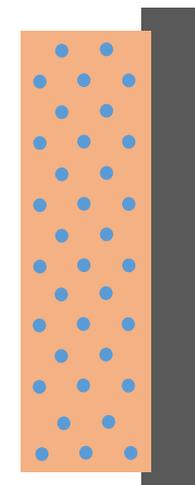


添加粒子が基板まで到達
複合膜作製

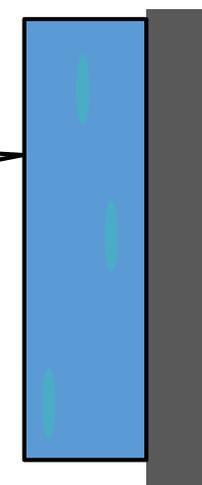




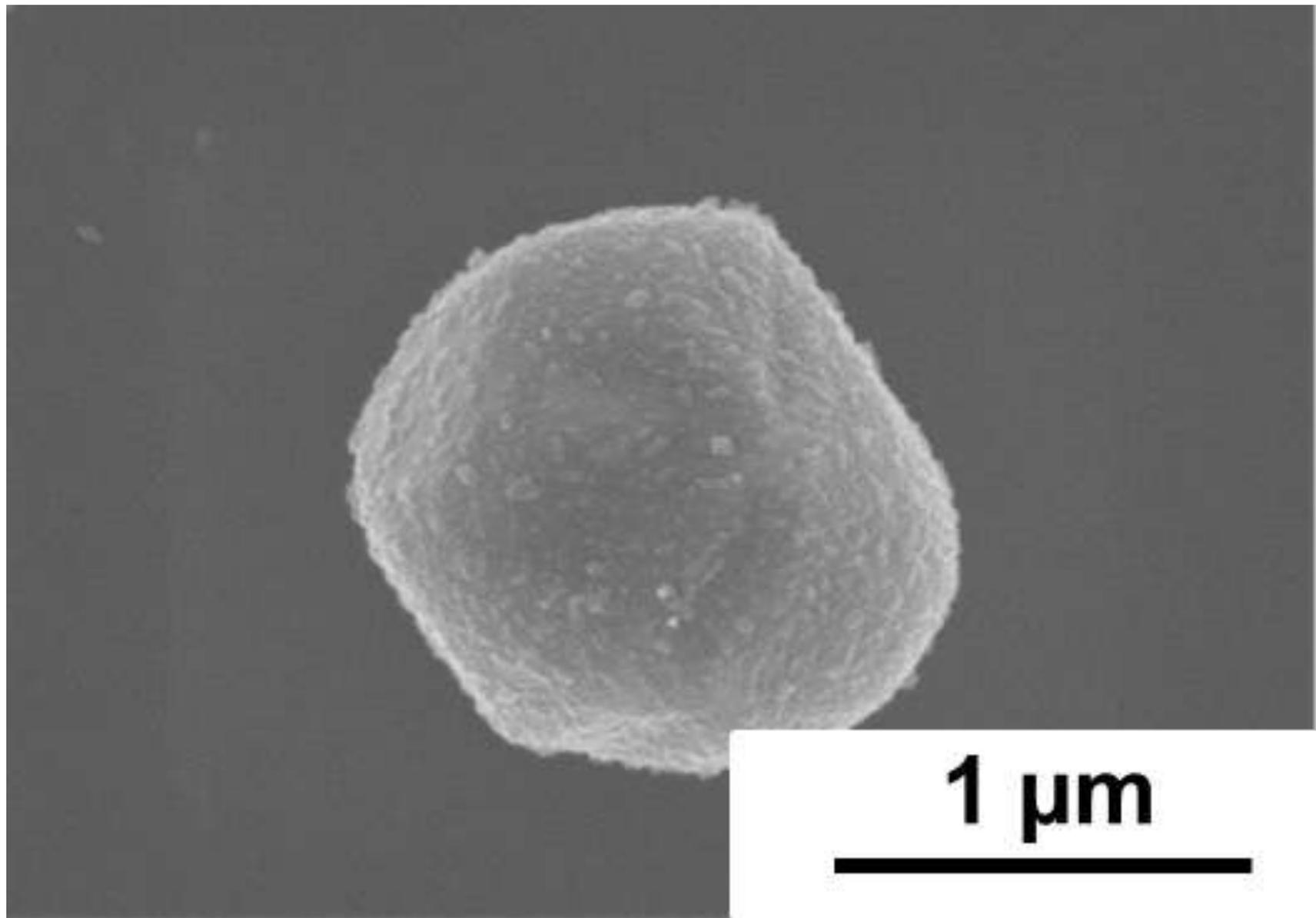
添加粒子が基板まで到達
複合膜作製



添加粒子から構成される
単相膜

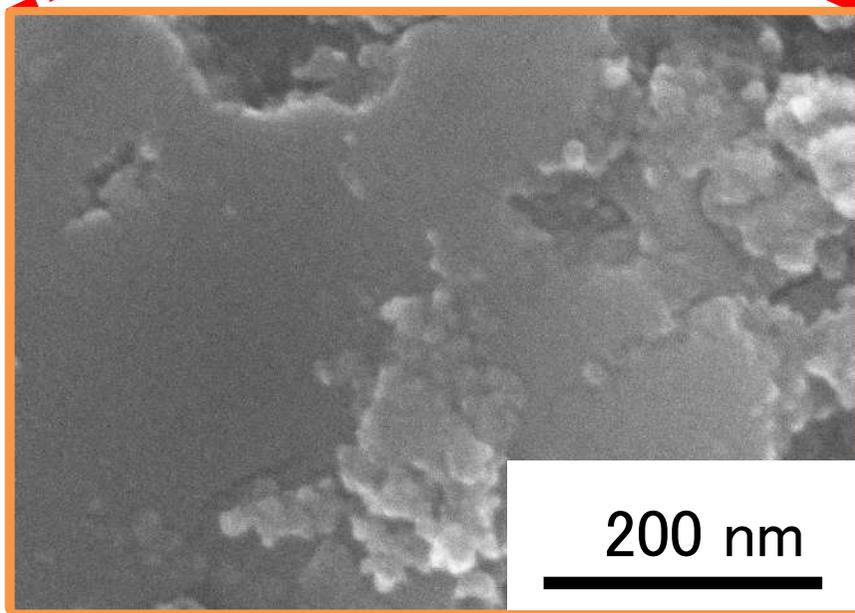
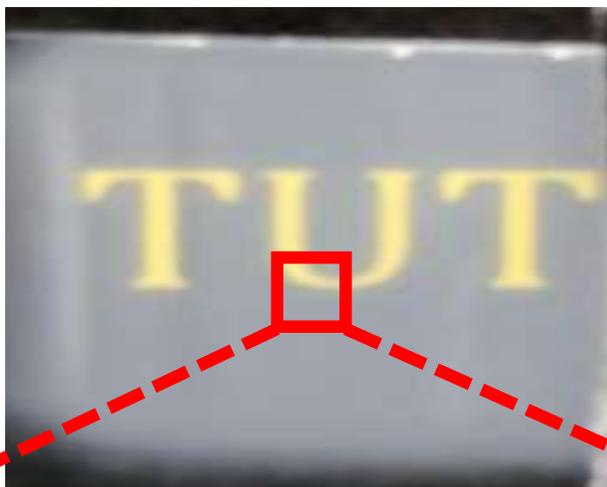


$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ の複合粒子

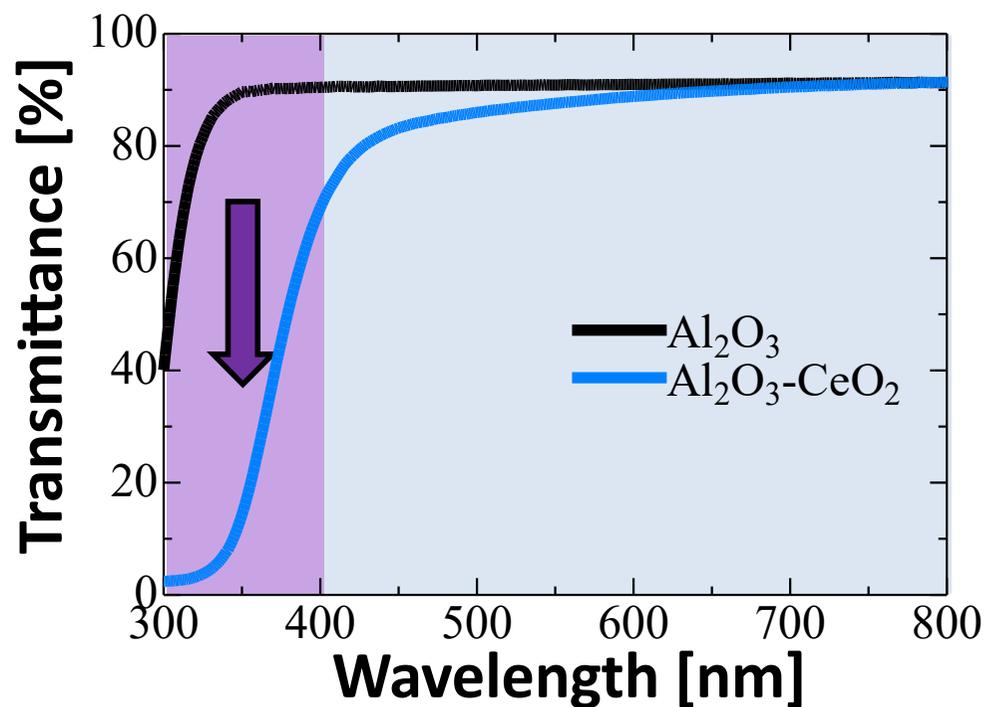


Al₂O₃ - CeO₂のAD膜

○ Al₂O₃-CeO₂

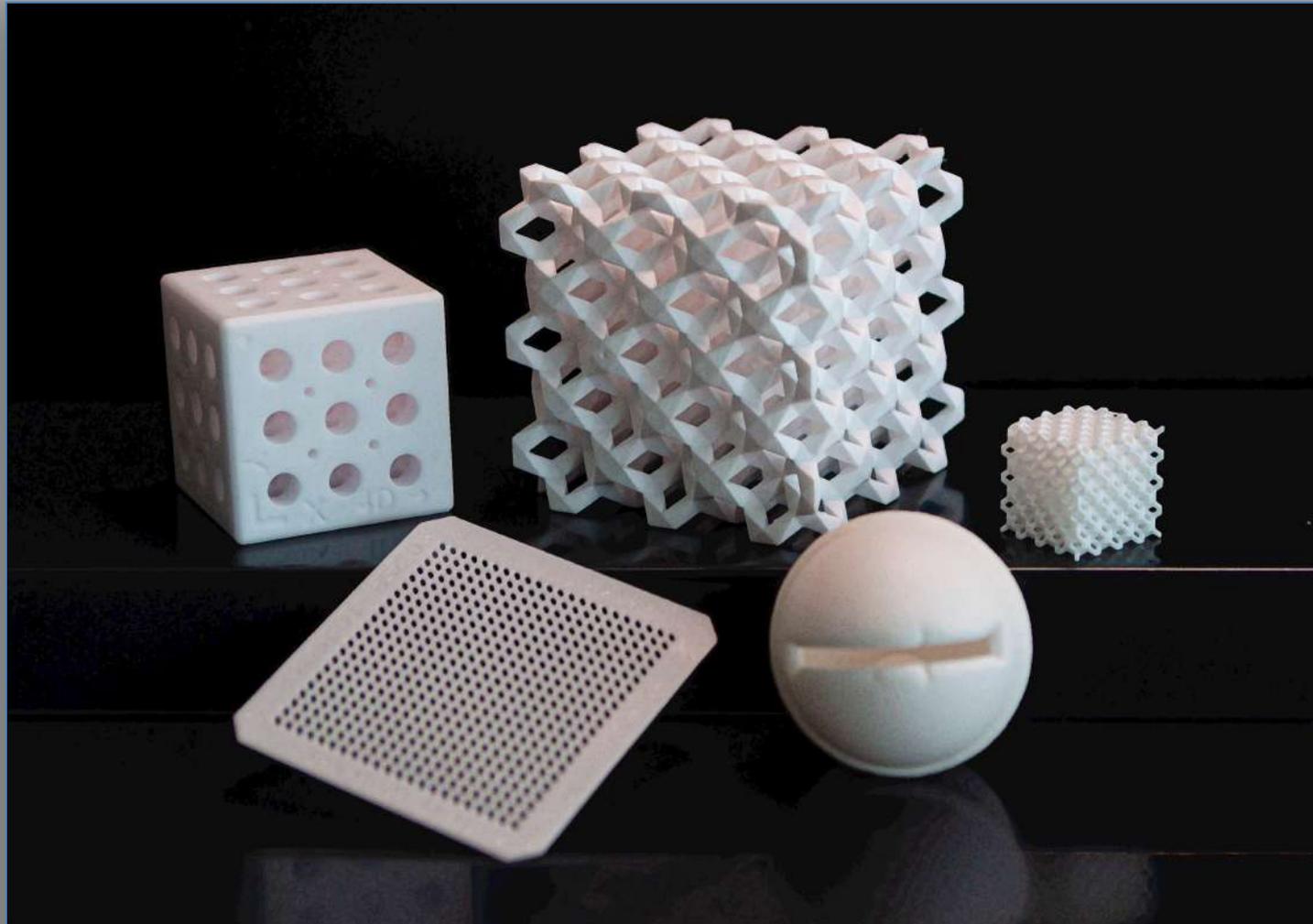


紫外領域 10 nm ~ 400 nm
可視光領域 400 nm ~ 800 nm



紫外領域を吸収

3Dプリンタ

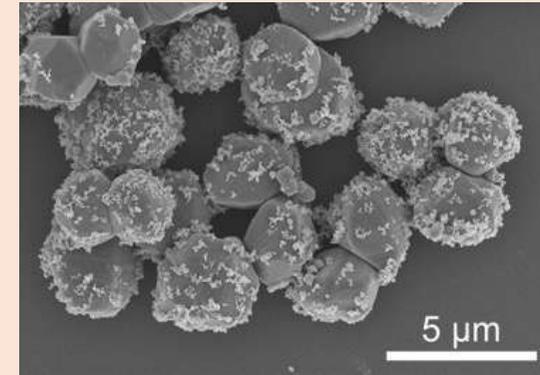


セラミックスの3D造形に求められる粉末設計

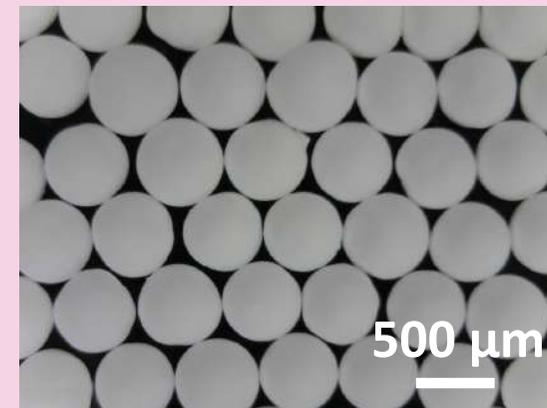
造形速度の高速化
造形物の高品質・高密化
材料種の多様化

- 流動性
→ 球状が望ましい
- 充填性
→ 単分散性が高い
- 溶解・焼結性
→ レーザ吸収性を制御できる
- 複合化
→ 添加物を容易に添加可能

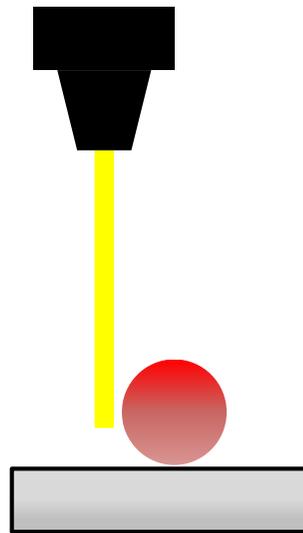
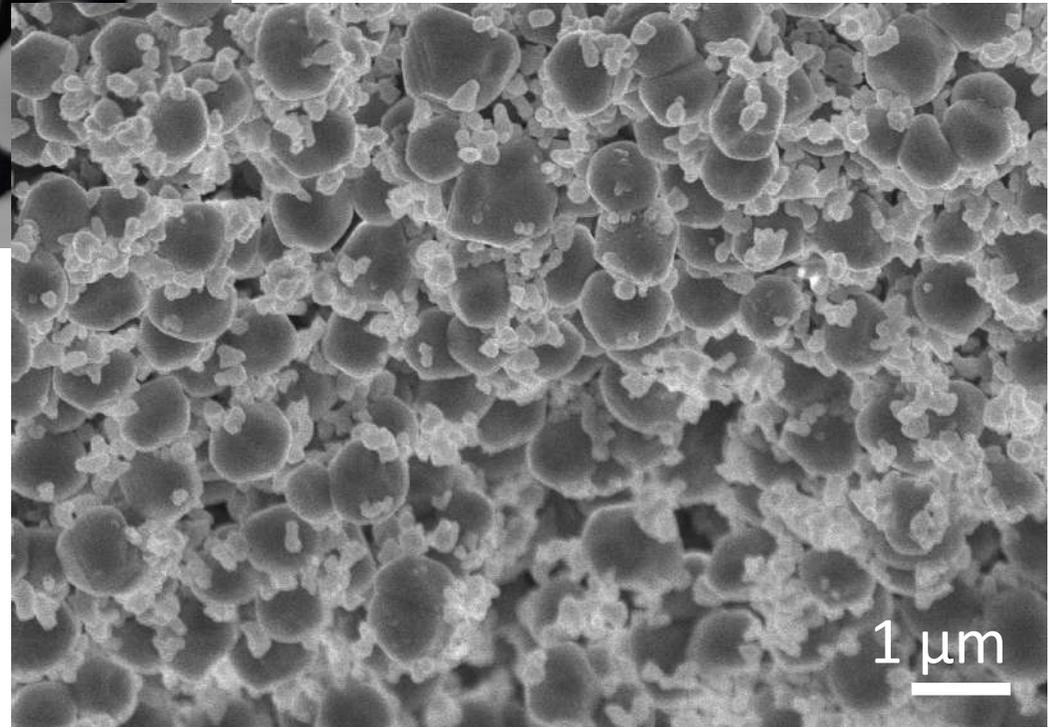
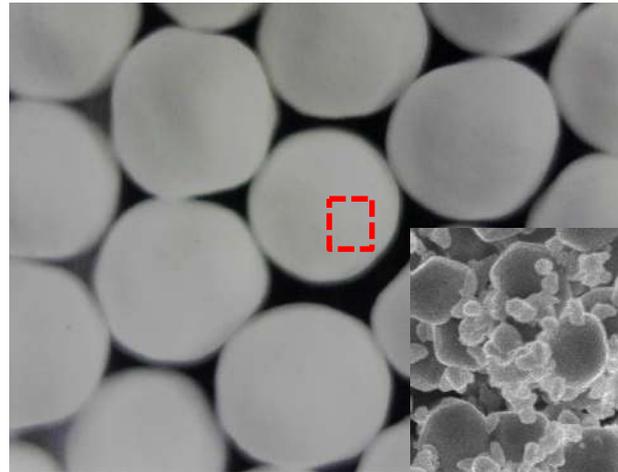
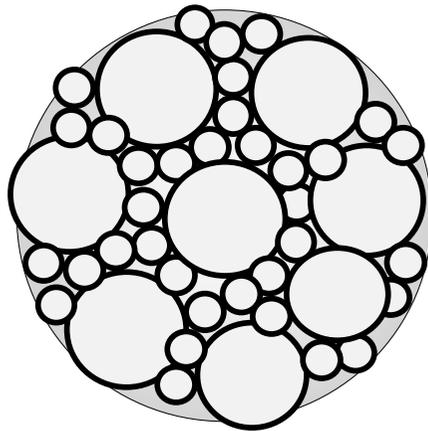
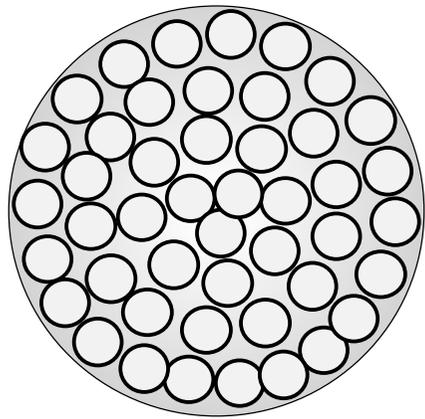
複合粒子



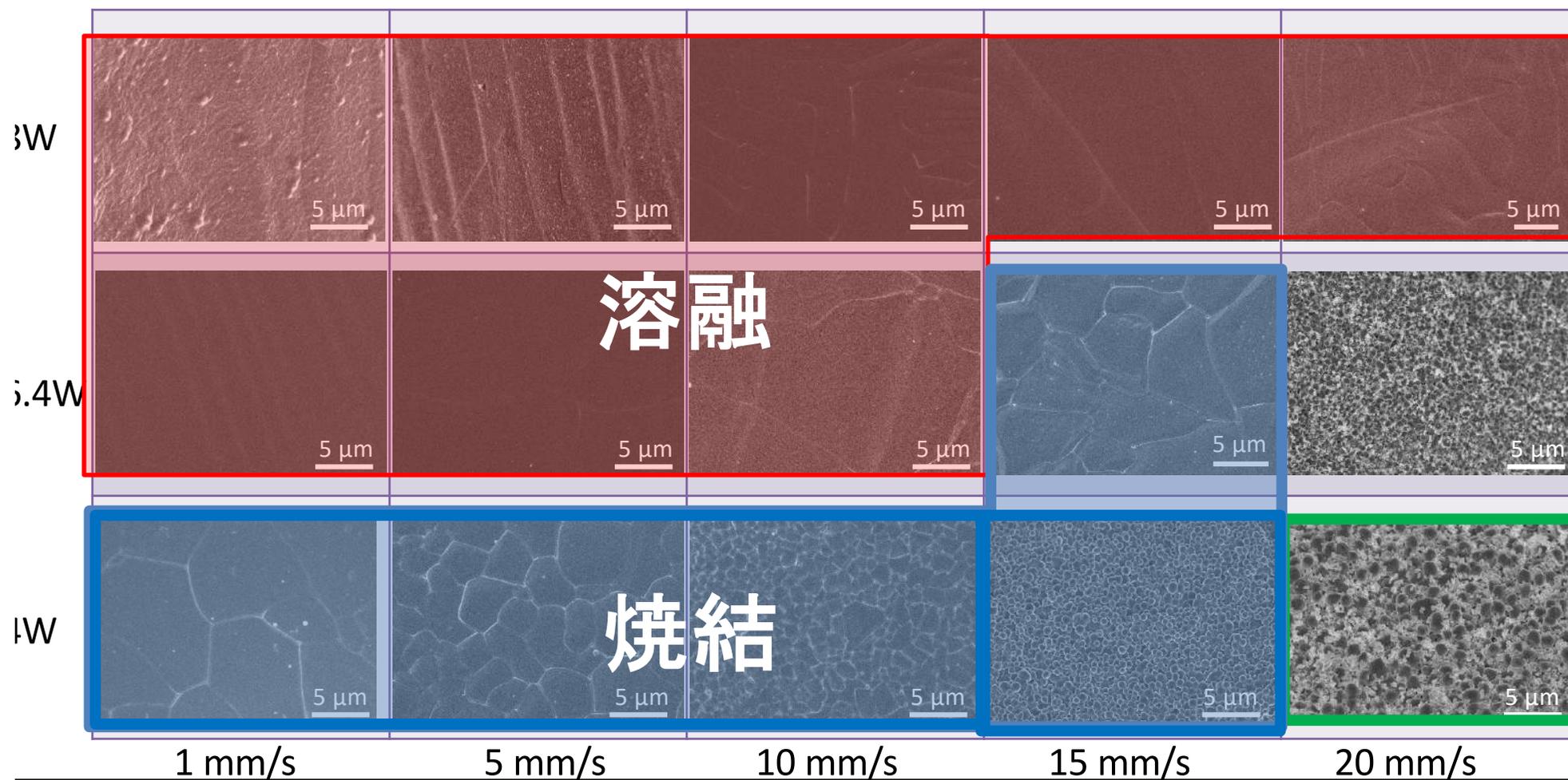
顆粒



2元系集積顆粒 顆粒の設計



2元系集積顆粒 顆粒の設計



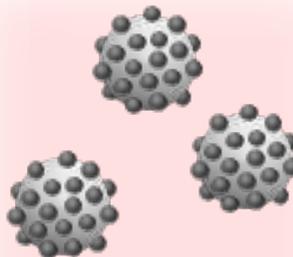
まとめ

- ・ 高分散ナノ複合材料
- ・ 傾斜多孔質材料
- ・ 巨視制御複合材料
- ・ ナノ複合AD膜
- ・ 3Dプリンタ原料
- ・ AD成膜用原料



静電集積

複合顆粒



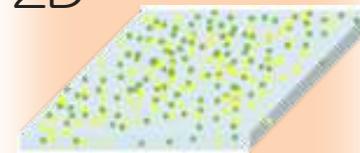
複合粒子

次世代材料

3D



2D



composite



Powder Metallurgy 2.0 ?

組織、構造、形状