

# 真球状単分散複合顆粒を用いた多機能複合材料の 作製プロセスの確立

豊橋技術科学大学 総合教育院 武藤浩行

Development of Fabrication Process for Designing Multi-Functional Composite Materials  
Via Monodispersed Spherical Composite Granule.

Hiroyuki Muto

Institute of Liberal Arts and Sciences, Toyohashi University of Technology

本研究では、提案するナノ粒子集積技術を基本とした Voxel Architect Concept (VAC) による革新的粉末冶金プロセスの確立により、多機能な性質を有するスマート部材の開発を目指した。一例として、アルミナとジルコニアから構成される組成の異なる二種類の複合顆粒を組み合わせて、「くし形」三次元構造を有する巨視構造が制御された複合材料を作製することができた。

Monodispersed spherical composite granules (nanoscale-controlled) exhibiting nano-aggregated, deem as Voxels which consisted of raw material particles as the smallest unit were fabricated. By arranging these composite granules like “Lego blocks”, 3-dimensionally structured powder compact with desired architecture can be formed. Subsequent sintering of architected powder compact enables the creation of multifunctional smart components. From this study, by elucidating the formation mechanism of composite granules as Voxel unit and establishing a controlled formation process, an advanced powder metallurgy method is proposed with a high potential for development of next-generation composites toward disruptive technological innovation.

## 1. はじめに

セラミック部材の製造には粉末を、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、焼結前の成形体(圧粉体)の組織が最終製品としての焼結体の微構造(特性)を決定すると考えれば、図1(a)のように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。一方、我々は添加粒子とマトリックス粒子を図1(b)のように集積化(複合化しておくことで、高分散した複合材料を作製することができることを示してきた<sup>1)</sup>。このように「混合」は極めて重要なプロセスであることがわかるが、一般に用いられる機械的混合では、添加物の混合の良否(分散度)は制御できても、配置まではデザインすることができない。次世代産業においては、益々、「材料」に求められる要求は高まるばかりであることを考慮すれば、設計自由度の高い新たな粉末冶金プロセスの開発と確立が不可欠となってきている。本研究では、提案するナノ粒子集積技術を基本とした Voxel Architect Concept (VAC) による革新的粉末冶金プロセスの確立によ

り、多機能な性質を有する新規なスマート部材の作製法の確立を目指した。図2のように、異なる種類の立方体体積要素「ボクセル(Voxel)」を任意に配置することで材料内部の組織を自在に制御することができる。本研究では、最小要素であるVoxelとして原料粒子をナノ集積させた真球状複合顆粒(ナノ制御)を開発し、これを「レゴブロック」のように配置することで圧粉体の3D構造を自在に「アーキテクト」し、これを焼結・固化することで、材料内部に複数種の機能を盛り込んだスマート部材を作製する手法を確立する<sup>2-5)</sup>。特に、継続課題として採択された今研究期間においては、複合顆粒の高次構造化、量産プロセスの提案、粒径制御に関する基礎検討を行った。加えて得られた高次構造を有する複合顆粒(コア-シェル構造)を用いた三次元連続網目組織が導入された巨視組織制御複合材料の開発を行なった。

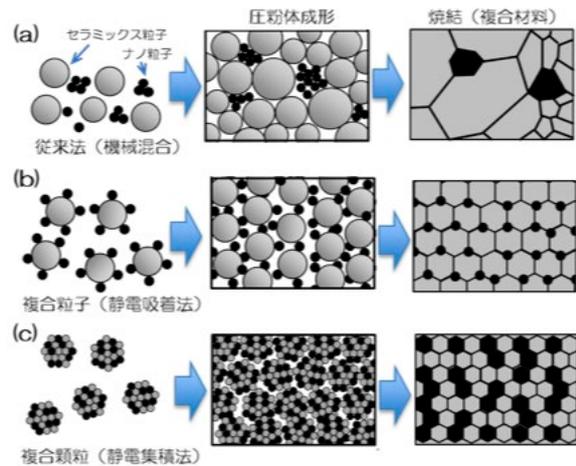


Fig.1 Schematic illustrations showing the fabrication of composites using (a) mechanical milling, (b) electrostatically assembled composite particles and (c) electrostatic integrated heteroaggregation of composite granules.

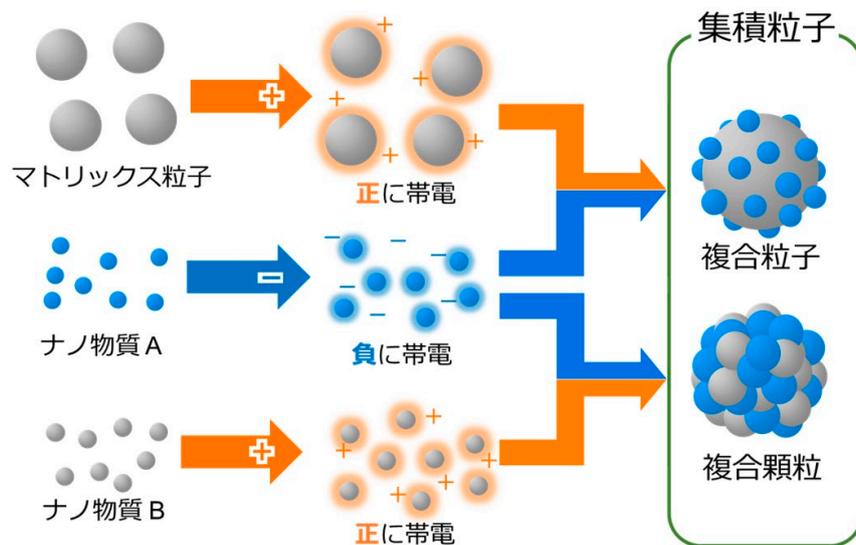


Fig.2 Schematic illustration showing the formation of electrostatic assembled composite particles and electrostatic integrated composite granules used in this study.

## 2. 材料組織設計の指針

目的とする特性の向上、または付与のためには、新規材料探索のみならず、既存の材料同士(母材粒子と機能性添加物)を組み合わせる複合化が有効であり、古くから多くの研究開発が行われている。一般に、特性向上には、添加物の添加量を制御することが重要となる。多くの場合、種々の添加量に対してどのように物性が変化するか、が注目されるが、添加物がマトリックス内にどのような位置で三次元配置されているかに注意を払う必要が

ある<sup>2,6,7)</sup>。例えば、添加物の「量(体積分率)」が同じであっても「配置」が異なっている場合、結果としてこれらの複合材料は異なる物性を示すことが容易に想像できる。このことから、添加量という指標は実は意味を持たない数値である可能性を十分に理解しておく必要がある。実際の研究開発、製造現場では、添加物とマトリックス粒子をボールミル装置等により機械的に混合するプロセスが用いられる。ここで、例えば、図1(a)に示すようにマトリックス粒子として用いるセラミックス粒子と添加物として用いるナノ粒子との相対サイズ比が大きく混合が不十分な場合、成形により得られる圧粉体内の粉末配置も不均一となり、ひいては、焼結後に得られる微構造も意図したものではなくなってしまう。注意深く混合することで混合状態が改善できるとしても、再現性、品質を維持するためには粉末の「混合度」を定量的に示しその都度厳密に実現する必要がある。また、図1(a)のような機械的な粉末混合による従来法では、添加物を任意の位置に配置した構造を導入することには限界がある。筆者らは、これまでにこのような製造過程に内在する不確定要素を排除するための新たなプロセス技術を提案してきた<sup>1,8,9-11)</sup>。複合化により所望の特性を得るためには、これを実現するための最適な微構造を導入する必要がある。このような微構造を再現性よく導入するために、基本単位として粉末に注目した逆問題設計的な発想による材料開発手法を提案している。一例を示すと、図1(b)のように添加物をマトリックス粒子に吸着させた複合粒子をあらかじめ作製しておく。このように形態制御された複合粒子を用いて圧粉体を作製すれば、添加物がマトリックス内に高分散した状態を実現でき、高分散ナノ複合材料を作製することができる<sup>9,12)</sup>。図1(b)に示す複合粒子の形態は、Herseyが提唱した Ordered Mixture の概念そのものであり<sup>13)</sup>、二種類の粉末に対して究極の混合状態を得るための王道と言える。また、図1(b)の添加物をファイバー状の物質に変えれば、添加物が粒界にそって連続的に存在するようなパーコレーション構造を導入することも可能である<sup>7,14)</sup>。本研究では、さらに、図1(c)のように複数種の微粒子を均一に集積化させた複合顆粒を用いることで微構造を制御する手法を提案した。図1(b)、(c)のように、出発原料粉末を集積化させておくことで、微構造制御において不確定要素となり得る機械的混合プロセスを用いずに、意図した組織を有する複合材料を作製することが可能となる。

### 3. 粒子集積

#### 3.1 複合粒子の作製

図1(b)の例では、「複合粒子」を用いることで、添加物が高分散した複合材料を作製することができることを示している。例えば、マトリックス粒子と添加物粒子の粒径差が大きく異なる組み合わせに対して有効であり、図2に示すように、あらかじめ正負に調製された粒子間に生じる静電相互作用により微細な添加物粒子を均質にマトリックス粒子表面に静電吸着させた複合粒子を得ることができる<sup>7)</sup>。

#### 3.2 複合顆粒の作製

二種類の原料粒子のサイズ比が相対的に小さい組み合わせの場合においても両者間には複合粒子作製の際と同様に静電引力が作用するが、得られる粒子集積体の形態は大きく変わってくる。例えば、粒径差が少ない微細な二種類の粒子、ここではモデル粒子として、平均粒径 140 nm のアルミナおよび平均粒径 200 nm のジルコニア粒子を用い、両者を電集

積させることで複合顆粒を作製した例を示す。図2に示すようにそれぞれの粒子表面を正負に調整し、自作したドラム型容器を用いて回転攪拌することで真球状の複合顆粒を作製することができた(図3)。得られた複合顆粒は表面が平滑であり、高い真球状を示すとともに、二次元平面上に最密配列する程、単分散性が高い(図3(a))。また、図3(b)に示されるように、顆粒内部では白色に見えるジルコニアと黒色に見えるアルミナの二種類の粉末が均一に分布していることがわかる。さらに、混合・攪拌時のアルミナ、ジルコニアの比率を変化させることで体積分率の異なる複合顆粒を作製することも可能であった。継続研究期間においてはさらなる高次構造化に関する検討を行なった。核となる真球状顆粒を作製した後、この表面に更にシェル層として添加物と原料粉末を静電吸着させることで、コア-シェル高次複合顆粒を作製することにも成功した。これを用いた三次元連続網目組織が導入された巨視組織制御複合材料の開発を行なった。

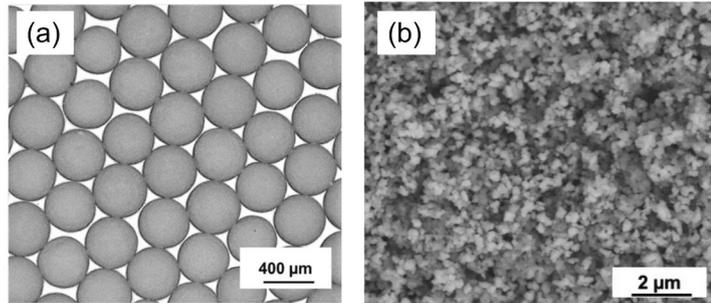


Fig. 3 (a) Optical microscope and (b) SEM images of the monodispersed composite granules obtained using electrostatic integrated granulation process.

## 4. 巨視領域制御型複合材料

### 4.1 複合顆粒による巨視領域制御

複合粒子、複合顆粒を精密に作製することができれば、これまでの粉末冶金法で用いられている資産、技術を生かしながら高機能な複合材料を作製することができる<sup>5, 15)</sup>。複合顆粒を用いることで材料内の「巨視領域」を制御する手法を図4に示す。複合顆粒の作製のために、相対的に粒径の近いジルコニア(平均粒径 200nm)とアルミナ(平均粒径 140nm)を出発原料として用いた。図2に示した手法で、ジルコニアとアルミナの体積比が、3:7、7:3の二種類の複合顆粒を作製した(図4(a))。これらを図4(b)に示すように金属ダイス内に「くし形」になるように注意深く配列することで巨視的構造を制御した。その後、一軸プレス成形、焼結することで巨視領域制御型の複合材料が得られる。焼結後に得られたバルク体のプレス方向からの外観と、それぞれの領域での微構造観察結果を図5に示す。二種類の顆粒の配列を反映した「くし形」構造が明確に観察することができる。また、微構造観察の結果から、ジルコニア:アルミナが3:7、7:3のそれぞれの領域において高分散した複合領域となっていることがわかる。このことから、それぞれの顆粒、一粒単位で両者が高分散していたことがわかる。加えて、

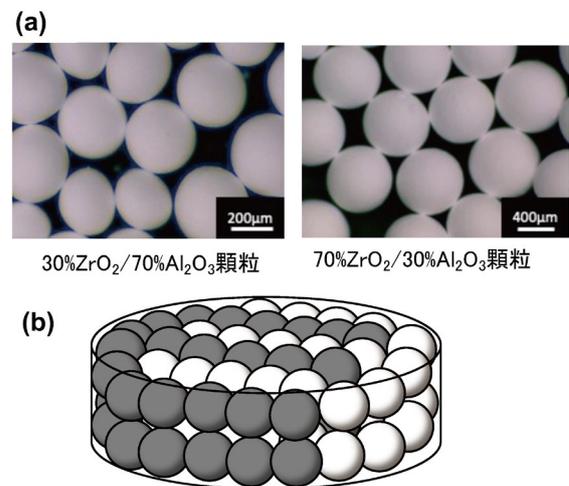


Fig. 4 (a) Optical microscope images showing  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$  composite granules with different compositions and (b) an illustration showing a feasible arbitrary arrangement of the composite granules forming architected powder compact.

3:7と7:3領域の界面を観察した結果、欠陥のない不連続面が確認され機械的強度も十分に維持されていた。作製した複合顆粒は、0.4mm程度の大きさがあることから任意の位置に配列することができ、種々のパターンで巨視的構造を自在にデザインすることができる。

#### 4.2 高次複合顆粒(コア-シェル型)による巨視領域制御

各種デバイスの小型化・高性能化に伴い、サーマルマネジメントが重要視されている。このサーマルマネジメントにおける材料開発からのアプローチとして、熱伝導性の低い材料に高熱伝導性フィラーを添加した複合材料の開発が積極的に行われている。しかしながら、その多くは、添加物の量にのみ着目した報告である。すなわち、一般的な機械的混合による手法では、機能性向上のために添加物を多く添加する必要があり、母材のもつ特性が失われる。また、複合材料の熱伝導率の向上は均一に熱伝導材料を加えるのではなく、パーコレーションと呼ばれる

添加剤同士による接触経路の形成により飛躍的に特性が向上する。しかしながら、求められる任意の焼結体を得るには、焼結前の圧粉体に用いる造粒粉の顆粒単位で精密に内部制御する必要が求められるが、顆粒作製に主として用いられる噴霧乾燥技術では、内部構造を自由に制御することはできない。そこで、高次複合顆粒(コア-シェル型)を用いることにより、最適なパーコレーション構造の導入方法を検討した。モデル材料として $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、添加物として高熱伝導材料である板状hBNを用いた。静電相互作用により $\text{Al}_2\text{O}_3$ 単体の顆粒を作製し、その表面にhBNを含んだ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 混合層をシェル部として積層させることでコア-シェル型高次複合顆粒を作製した。得られた複合顆粒を図5の模式図に示すように充填、プレス成型後、焼結することで三次元パーコレーション構造を導入した複合材料を作製した。

原料粒子には平均粒径140nmの $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子(TM-DAR、大明化学工業社製)と平均粒径5 $\mu\text{m}$ のhBN粒子(HGP-30509、デンカ株式会社製)を用いた。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子はイオン交換水中では正の表面電荷を有する。そこで、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子を正の表面電荷のままイオン交換水に分散させたサスペンションとポリアニオンであるPSS(Poly sodium-4-styrene sulfonate)により表面電荷を負に調整し、イオン交換水に分散させたサスペンションをそれぞれ作製した。またhBN粒子は、SDC(Sodium deoxycholate)に分散させ親水化処理をした後、PDDA(Poly(diallyl dimethyl ammonium chloride))により表面電荷を正に調整しサスペンションを調製した。コア顆粒については、作製したそれぞれのサスペンションを体積分率が1:1の比率で容器に入れ混合し、ローテータにより造粒操作として攪拌・混合させることによりコア顆粒を作製した。次に正の $\text{Al}_2\text{O}_3$ サスペンション、負の $\text{Al}_2\text{O}_3$ サスペンションおよび正のhBNサスペンションを4:5:1の体積分率で混合したシェル部サスペン

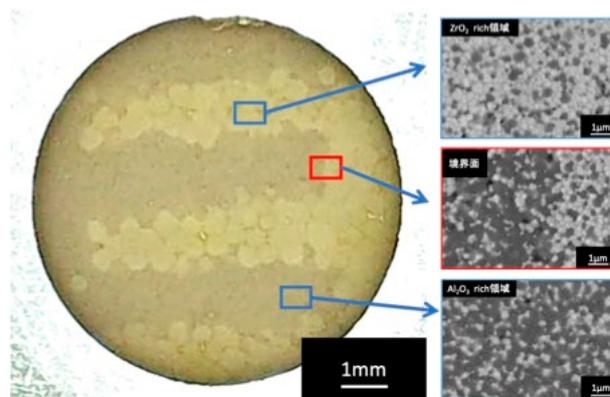


Fig.5 Optical microscope of a sintered artifact obtained using the compact powder obtained in Fig. 4 (b). Inset on the right are SEM images showing the particles distribution at three different regions.

ジョンを容器に混合し、同様の造粒操作にてコア-シェル型複合顆粒を作製した。得られた複合顆粒はSPSにより50MPaで印加しながら1250°Cで10分間焼結を行うことにより構造制御した複合材料を得た。

作製した複合顆粒はコア部の表面に厚さ30 $\mu\text{m}$ ほどのhBNが分布したシェル層が確認され、静電相互作用により精密に制御

されたコア-シェル型複合顆粒が得られた。また、SPSを用いて焼結を行った焼結体とX線CT装置で解析した結果を図6に示す。図より作製した顆粒のコア-シェル構造由来の三次元網目構造が形成されている様子が確認された。また焼結体の断面をSEMで観察した様子を図7に示す。ここでは、図6と同様にシェル層の網目構造が確認できた。また、図7(c)より、焼結された $\text{Al}_2\text{O}_3$ の間にhBN粒子が配向している様子が認められる。これは、顆粒内部の精密な制御により、焼結体の微構造も自在に制御可能であることが示唆される。比較のために、同一量のhBNを機械的に均一に分散させた焼結体を作製し、熱伝導率の比較を行った。均一混合された焼結体が12W/mKであったのに対して、三次元網目構造を有する焼結体では、15W/mKであり添加量が同じでも微構造の違いにより物性を向上させることが可能である。

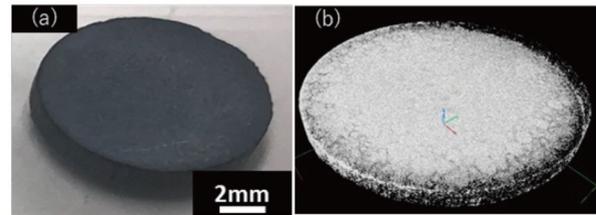


Fig. 6 (a) Photograph and (b) micro-CT image of a sintered  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -hBN artifact

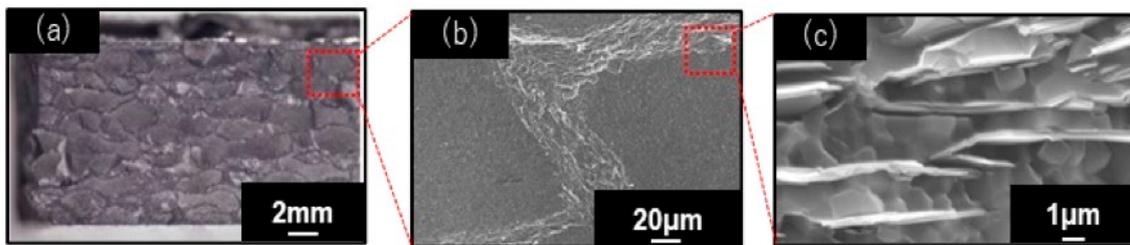


Fig. 7 (a) Photograph and cross-sectional SEM images of a sintered  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -hBN artifact at (b) low and (c) high magnification (shell region).

## 5. まとめ

本研究では、静電相互作用を用いた粒子集積技術の検討、および、これにより得られる複合顆粒を用いることで、従来の粉末冶金法では実現が困難なナノからマクロ領域に至るマルチスケールで組織制御することができる新規複合材料作製プロセスの確立を行った。複合顆粒内では提案する静電集積の技術によりナノ分散制御が可能となり、複合材料内部の巨視組織制御においては、用いる顆粒サイズが空間分解能を決定することになるが、少なくとも、意図した巨視組織を精度良く導入することができることが示された。

## 6. References

1. S. Oda, A. Yokoi, H. Muto, *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy* **63**, 311-316 (2016).
2. H. Muto, Y. Sato, W. K. Tan, A. Yokoi, G. Kawamura, A. Matsuda, *Nanoscale* **14**, 9669-9674 (2022).
3. H. Muto, A. Yokoi, W. K. Tan, *Journal of Composites Science* **4**, 155 (2020).

4. K. Nakamura, A. Yokoi, G. Kawamura, A. Matsuda, W. K. Tan, H. Muto, *World PM2022 Congress Proceeding & Exhibition*, (2022).
5. T. Nakazono, A. Yokoi, W. K. Tan, G. Kawamura, A. Matsuda, H. Muto, *Nanomaterials* **13**, 199 (2023).
6. K. Ishii, A. Yokoi, Y. Sato, K. Hikima, G. Kawamura, W. K. Tan, H. Muto, A. Matsuda, T. Uchikoshi, M. Fuji, *Advanced Powder Technology* **35**, (2024).
7. W. K. Tan, Y. Matsubara, A. Yokoi, G. Kawamura, A. Matsuda, I. Sugiyama, N. Shibata, Y. Ikuhara, H. Muto, *Advanced Powder Technology* **33**, 103528 (2022).
8. H. Muto, T. Amano, W. K. Tan, A. Yokoi, G. Kawamura, A. Matsuda, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 548–557 (2022).
9. W. K. Tan, Y. Araki, A. Yokoi, G. Kawamura, A. Matsuda, H. Muto, *Nanoscale Res. Lett.* **14**, 297 (2019).
10. W. K. Tan, T. Kuwana, A. Yokoi, G. Kawamura, A. Matsuda, H. Muto, *Advanced Powder Technology* **32**, 2074-2084 (2021).
11. A. Yokoi, W. K. Tan, T. Kuroda, G. Kawamura, A. Matsuda, H. Muto, *Nanomaterials* **10**, 134 (2020).
12. W. K. Tan, K. Tsuzuki, A. Yokoi, G. Kawamura, A. Matsuda, H. Muto, *Journal of the Ceramic Society of Japan* **128**, 605-610 (2020).
13. J. A. Hersey, *Powder Technology* **11**, 41-44 (1975).
14. T. Akatsu, Y. Umehara, Y. Shinoda, F. Wakai, H. Muto, *Ceramics International* **48**, 8466-8472 (2022).
15. K. Hikima, Y. Sato, A. Yokoi, W. K. Tan, H. Muto, A. Matsuda, *Heliyon*, e17889 (2023).